

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1893.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 1**

**1893**

Cpmg

**BERICHTE**  
DER  
**DEUTSCHEN**  
**CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.**



REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

26/1

SECHSUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

**BAND I.**

Protokoll der Sitzung vom	9. Januar	Seite	1.
» » » »	23.	» »	127.
» » » »	13. Februar	» »	275.
» » » »	27.	» »	395.
» » » »	13. März	» »	563.
» » » »	27.	» »	745.
» » » »	10. April	» »	897.
» » » »	24.	» »	961.

**BERLIN.**

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT  
COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1893.



Sitzung vom 9. Januar 1893.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer macht folgende Mittheilungen:

1. Sämmtliche in der General-Versammlung vom 16. December 1892 Gewählte haben die auf sie gefallene Wahl angenommen.
2. Se. Excellenz, Hr. Geheimrath Prof. Dr. H. von Helmholtz habe auf die Anzeige seiner Erwählung zum Ehrenmitgliede mit folgendem Schreiben geantwortet:

Charlottenburg, den 21. December 1892.

Herrn Prof. Ferd. Tiemann,  
z. Z. Schriftführer der deutschen chemischen Gesellschaft.

Verehrter Herr College!

Die mir von Ihnen unter dem 17. d. M. gemachte Anzeige, dass die deutsche chemische Gesellschaft mich zu ihrem Ehrenmitgliede erwählt habe, hat mich mit Freude und einigem Stolze erfüllt. Die Berührungen, welche ich in meinen Arbeiten mit der Chemie gehabt habe, sind zwar nicht zahlreich gewesen, um so höher schätze ich die Anerkennung, welche mir die Gesellschaft durch diese Wahl erweist, indem sie zeigt, dass sie das Wenige, was ich in ihrem Gebiete gethan, einer solchen Auszeichnung für würdig hält.

Ich ersuche Sie, den Mitgliedern der Gesellschaft zunächst meinen herzlichen Dank aussprechen zu wollen.

Ihr sehr ergebener

H. von Helmholtz.

3. Der Vorstand für 1893 sei vollzählig und in nachstehender Weise zusammengesetzt:

**Vorstand für das Jahr 1893.**

Präsident:

A. von Baeyer.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt.

E. Fischer.

J. Wislicenus.

V. Meyer.

## Schriftführer:

Ferd. Tiemann. A. Pinner.

## Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. H. Jahn.

## Bibliothekar:

S. Gabriel.

## Schatzmeister:

J. F. Holtz.

## Ausschuss-Mitglieder:

## Einheimische:

H. Wichelhaus.

C. Scheibler.

M. Dönnstedt.

A. Kossel.

G. Kraemer.

E. Jacobsen.

O. N. Witt.

C. Liebermann.

## Auswärtige:

A. Laubenheimer.

C. Graebe.

C. Glaser.

Th. Curtius.

J. Volhard.

O. Wallach.

L. Meyer.

Cl. Winkler.

Der Präsident der Gesellschaft, Hr. A. von Baeyer habe dieses Amt durch folgendes Schreiben angenommen:

München, den 22. December 1892.

Herrn Prof. Ferd. Tiemann,  
z. Z. Schriftführer der deutschen chemischen Gesellschaft.

Sehr geehrter Herr!

Indem ich mich beehre, Ihnen anzuzeigen, dass ich die auf mich gefallene Wahl zum Präsidenten der deutschen chemischen Gesellschaft pro 1893 annehme, erlaube ich mir, Sie ganz ergebenst zu bitten, der Gesellschaft mit meinem verbindlichsten Danke für diese hohe Auszeichnung mein Versprechen übermitteln zu wollen, alles zu thun, was in meinen Kräften steht, um mich des in mich gesetzten Vertrauens würdig zu zeigen.

Hochachtungsvoll

Adolf von Baeyer.

4. Hr. Dr. Eugen Svedmark, Staatsgeologe in Stockholm, habe dem Secretariat für die Gesellschaft die deutsche Ausgabe des von A. E. Nordenskiöld veröffentlichten Werkes, »Carl Wilhelm Scheele, Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen«, übergeben, welches in sehr würdiger Weise ausgestattet sei und einen prächtigen Kupferstich des im December 1892 in Stockholm enthüllten Scheele-Denkmales enthalte. Dieses Werk werde demnächst zum Preise von 25 M im Buchhandel erscheinen. Hr. Dr. E. Svedmark, geologische Landesanstalt

in Stockholm, lade zur Subscription auf dasselbe ein und werde die deutsche Ausgabe allen Mitgliedern der Gesellschaft, welche sich bei ihm melden, gegen Postnachnahme von 19 *M* pro Exemplar direct zustellen.

5. Die Königliche Akademie der Wissenschaften in Turin theile in einem von ihrem Präsidenten M. Lessona und dem Secretär A. Naccari gezeichneten Rundschreiben mit, dass der Wettbewerb für den 9. Bressa'schen Preis in Höhe von 10416 Lire in dem Quadriennium von 91—94 incl. den Gelehrten und Erfindern aller Nationen offen stehe; den Preis werde derjenige erhalten, welcher in der gedachten Zeit nach dem Urtheile der Akademie der Wissenschaften in Turin auf den Gebieten der physikalischen und experimentellen Wissenschaften, der Naturgeschichte, der reinen und angewandten Mathematik, der Chemie, der Physiologie, der Pathologie, der Geologie, der Geographie und Statistik die wichtigste und nützlichste Erfindung gemacht oder das gediegenste Werk veröffentlicht haben wird. Wer in den Wettbewerb eintreten will, muss vor dem 31. December 1894 eine diesbezügliche Erklärung in einem an den Präsidenten der Turiner Akademie gerichteten Schreiben abgeben und das gedruckte Werk, mit welchem er concurriren will, einsenden. Handschriften werden nicht angenommen, und die nicht preisgekrönten Werke innerhalb einer Frist von 6 Monaten nach dem Tage der Preisvertheilung auf Verlangen den Autoren zurückgesandt.

6. Von der Universität Padua seien der Gesellschaft die auf die Galilei-Feier bezüglichen Schriften zugegangen, nämlich

a) Per il terzo Centenario dalla Inaugurazione dell' Insegnamento di Galileo Galilei nello studio di Padova VII. Dicembre 1892;

b) Onoranze Centenarie a Galileo Galilei, Discorso del Rettore Magnifico, und

c) L'Anno Accademico 1891—92 nella R. Università di Padova, Relazione letta nell' Aula Magna il 26. Novembre 1892 dal Rettore Prof. Carlo F. Ferraris.

Auf eine Anfrage des Hrn. C. A. Martius constatirt der Schriftführer, dass eine Aufforderung zur Theilnahme an der von dem Verein deutscher Ingenieure angeregten Gedächtnissfeier für Dr. W. v. Siemens an die deutsche chemische Gesellschaft, welcher der Verstorbene seit einer Reihe von Jahren angehört habe, leider nicht gelangt sei; der Vorstand habe sich daher zu seinem Bedauern nicht in der Lage befunden, den Mitgliedern Eintrittskarten zu verschaffen.

Hr. Tiemann verliest sodann den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 8. Januar 1893.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ockel, R., Friedenau;  
 Gibertini, Prof. Dr. D., Parma;  
 Millar, J. H., Birmingham;  
 Hilgard, Prof. Dr. E. W., California;  
 Baumgärtel, K., München;  
 Stedel, Dr. V., Reutlingen;  
 Banse, G., Berlin;  
 Proromant, P. M., La Union, Chile;  
 Zengelis, Dr. C., Leipzig.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Glatzel, Fr.,  
 Methner, Theod.,  
 Müller, Georg,  
 Mugdan, Martin,  
 Schwerin, Ernst,  
 } Chem. Inst. Breslau (durch A. Laden-  
 } burg und F. B. Ahrens);  
 Lilienfeld, Leon, Albrechtstr. 17, Berlin N.W. (durch  
 A. Kossel und F. Mylius);  
 Schrader, H., Hospitalstr. 4,  
 Scharpenack, J., Hospitalstr. 2,  
 Rade, G. Vanner, Technical College, London E. C. (durch  
 R. Meldola und F. W. Streatfield);  
 Beckh, Walter, Göthestr. 11,  
 Farchy, J. M., Weingartenstr. 16,  
 Kann, Moritz, Augustinerstr. 14,  
 Mai, Ludwig, Kaiserstr. 6,  
 Nassauer, Max, Sanderglaciustr. 11½,  
 } Würzburg (durch  
 } W. Wislicenus  
 } und J. Tafel);  
 Fritzweiler, Dr. E., Chem. Labor. Heilbronn (durch Fr.  
 Ganther und C. Haussermann);  
 Frank, Dr. O., Liebigstr. 16, Leipzig (durch M. Siegfried  
 und C. Brückner);  
 Zikes, Dr. Heinr., Favoritenstr. 11, Wien IV (durch A.  
 Bauer und R. Benedikt);  
 Woltering, Dr. P., Apotheker, Herzogenbusch, Niederl.  
 (durch P. C. Plugge und M. Greshoff);  
 Bodenstein, Max, Karlstr. 16,  
 Piepenbrink, P., Univers. Labor. } Heidelberg (durch L.  
 } Gattermann und P.  
 } Jacobson);  
 Liebmann, Alb., Nordanlage 31,  
 Haas, Joh., Ludwigsstr. 35,  
 Kaehler, Max, Apotheker, Wilhelmstr. 50, Berlin W. (durch  
 E. Sauer und F. Tiemann);  
 } Giessen (durch E. Lell-  
 } mann und H. Finger);

- Pfeifer, Dr. Herm.,  
 Helfl, Alfred,  
 Gernhardt, Victor  
 Weinschenk, Paul, } Chem. Labor. Erlangen (durch E.  
 Beckmann und J. Thiel);
- Klares, A., Univers. Labor., Heidelberg (durch V. Meyer  
 und Ed. Hoffmann);
- Pickel, Prof. J. M., Univers., Alabama, U. S. A. (durch F.  
 Tiemann und J. F. Holtz);
- Arntz, E., Eudenicher Allee 2,  
 Montfort, W. J., Beethovenstr. 14, } Bonn (durch R. An-  
 schütz und W.  
 Parlato, Emil M. G., Dechenstr. 3, } Kerp);
- Landolt, Dr. H., Chem. Fabrik, Kalk bei Cöln (durch A.  
 Miolati und R. Schott);
- Richardson, Fred., Wm., 2 Torcliffe Place, Bradford,  
 Yorkstr. (durch J. J. Hummel und J. Lewkowitsch);
- Epstein von Melnik, W., Kleinbünningen bei Basel (durch  
 H. Ziegler und R. Nietzki);
- Schweibert, Louis, Fabrikbesitzer, Pabianice bei Lodz  
 (durch E. Fröhlich und O. Knoefler);
- Schenck, Rudolf, Zinkegartenstr. 7, Halle a/S. (durch J.  
 Volhard und J. Thiele);
- Klemm, A., Labor. d. Techn. Hochschule, Hannover (durch  
 H. Ost und Br. Thieme);
- Juce, Dr. Walter H., Chemical Laboratory,  
 St. Thomas's Hospital, London S. E., } (durch  
 W. Dun-  
 Bosle, Miss Lucy Everest, School } stan u.  
 of Women, Staudelstr. } Th. S.  
 Luxmoore, C. M., } 17 Blumebury Square, } W. C., } Dy-  
 Harrison, E. J., } } mond);
- Jacobi, Siegfried, Händelstr. 17 NW., } Berlin (durch C.  
 Sachs, Josef, Albrechtstr. 17 N., } Liebermann  
 Spear, Isidor, Chaussestr. 2c N., } und E. Täuber).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 52 und 53. (Selen-  
 Sprengstoffe.) Breslau 1892.
702. Krieg, M. Taschenbuch der Electricität. 3. Aufl. Leipzig (1892).

Der Vorsitzende:  
 H. Landolt.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.



Auszug aus dem  
 Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 8. Januar 1893.

Anwesend die Herren: H. Landolt, M. Dennstedt, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, A. Kossel, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will und O. N. Witt.

1. Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

2. Der Schriftführer theilt mit,

a) dass am 27. December 1892, dem Tage, an welchem L. Pasteur das 70. Jahr vollendet habe, an den berühmten französischen Forscher im Namen des Vorstandes ein Glückwunschtelegramm abgesandt worden sei,

und macht darauf aufmerksam,

b) dass in das in der Vorstandesitzung vom 11. December 1892 auf 5 Jahre ernannte, ständige Executiv Comité zur Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses zunächst die Herren: A. von Baeyer, C. Duisberg, E. Fischer, C. Glaser, R. Hasenclever, J. F. Holtz, G. Kraemer, H. Landolt, A. Laubheimer, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, R. G. Siegle und F. Tiemann berufen worden seien,

und legt

c) aus Anlass der in der General-Versammlung vom 16. December 1892 stattgehabten Discussion über mögliche Ersparnisse bei der Verwaltung des Secretariats und der Redaction dar, dass die in dem Jahresabschluss für 1892 angeführten Beträge von

a) für die Redaction von 3247,50 *M* und

β) für das Secretariat von 4659,80 *M* sich aus folgenden Posten zusammensetzen:

Redaction	<i>M</i>
Portoanlagen und Schreibgebühren der Redaction . . . . .	480.65
Herstellung einer Lichtdrucktafel für die Berichte . . . . .	92.50
Kosten für die Herstellung von Rundschreiben und die an die Autoren versandten Sonderabdrücke u. s. f. . . . .	2724.75
Summa	3247.90

Secretariat	M
Remuneration für den Gehülfen	1000.—
2 Schränke zum Aufbewahren von nicht abgesetzten Exemplaren der Berichte	258.50
Beitrag der Gesellschaft zur Deckung der durch die elektrische Beleuchtung des Sitzungs-Saales veranlassten Kosten pro 1890/91	400.—
Ebenso pro 1891/92	400.—
Für Reinigen des Sitzungs-Saales	30.—
Für den Bureaudiener	100.—
Miethe für das Bureau der Gesellschaft	100.—
Für Zusammenstellen und Aufkleben der vom Secretariat und der Expedition gebrauchten Exemplare des Mitglieder-Verzeichnisses u. s. f.	120.—
Druckkosten für das Mitglieder-Verzeichniss und die vom Secretariat versandten Rundschreiben, Kosten für die Herstellung von Sonderabdrücken der im Schlusshefte veröffentlichten Nekrologe u. s. f.	1731.80
Portoauslagen für die vom Secretariat in Sachen des Hofmann-Hauses versandten Rundschreiben	219.10
Schreibgebühren und sonstige Portoauslagen des Secretariats	300.90
Summa	4659.80

Der Vorstand stimmt den Ausführungen des Berichterstatters zu, dass Ersparnisse bei den angeführten Ausgaben nicht angezeigt erscheinen.

2. Die Berichte sollen im Jahre 1893 in der Auflage von 3700 Exemplaren gedruckt werden.

3. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die Herren: H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, Ferd. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

4. Zum Redacteur wird Hr. Ferd. Tiemann wiedergewählt.

5. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. von Dechend unter der im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2500 M pro 1893 bewilligt.

6. Zum Ordner der Referate wird Hr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 M pro 1893 bewilligt. Ausserdem werden Hrn. Will zur Honorirung besonderer Dienstleistungen und zur Bestreitung laufender, durch die Referate veranlasster Auslagen 300 M zur Verfügung gestellt.

7. Pro 1893 werden für den Gehülfen der Redaction 1900 M  
 » » » » » des Schatzmeisters 1500 M  
 » » » » » des Secretariats 1000 M

bewilligt.

Die Remunerationen sind vierteljährlich praenumerado zu zahlen.

8. Für Herstellung des Registers pro 1892 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

9. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1893 wiederum 500 *M* zur Verfügung gestellt.

Der Bibliothekar ist für die zweckgemässe Verwendung dieser Summe dem Vorstand verantwortlich.

10. Der Vorstand beschliesst, dem Wunsche des Königl. Cultus-Ministeriums zu entsprechen, und innerhalb der von dieser Behörde in Chicago veranstalteten Ausstellung

- a) eine Sammlung wissenschaftlicher Präparate,
- b) eine graphische Uebersicht über die Entwicklung der Gesellschaft,
- c) ein Album mit Photographien verstorbener und lebender deutscher Chemiker und
- d) die Bände I und XXIV der Berichte, sowie die beiden General-Register in würdiger Ausstattung anzustellen.

Eine aus den Herren: E. Fischer, J. F. Holtz, C. A. Martius, F. Tiemann und O. N. Witt bestehende Commission wird mit der Ausführung dieses Beschlusses betraut.

11. Der im Protocoll der Gesellschafts-Sitzung vom 12. December 1892 verzeichnete Antrag des Hrn. C. Scheibler, die 500. Sitzung der Gesellschaft zu feiern, wird einer aus den Herren: J. F. Holtz, E. Jacobsen, C. A. Martius, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus und O. N. Witt bestehenden Commission zur Berichterstattung überwiesen.

12. Die Publications-Commission wird beauftragt, unter Zuziehung von Hrn. Dr. J. F. Holtz zu prüfen, ob von der Commissions-Buchhandlung für die Gesellschaft günstigere Bedingungen als bisher in Zukunft zu erlangen sind.

Der Vorsitzende:  
H. Landolt.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

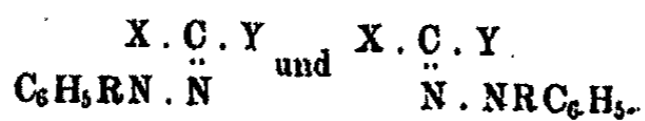
## Mittheilungen.

### 1. A. Hantzsch: Ueber Stereoisomerie bei asymmetrischen Hydrazonen.

(Eingeg. am 29. December.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit Hrn. F. Kraft zwei verschiedene Hydrazone des Anisylphenylketons <sup>1)</sup> aufgefunden, welche ich als Stereoisomere betrachtet habe. Die zu Gunsten dieser Auffassung sprechenden Erscheinungen waren damals allerdings noch nicht sehr zahlreich, so dass Auwers und V. Meyer mit Recht bemerken konnten, die Stereoisomerie dieser Substanzen sei noch nicht über allem Zweifel erhaben. Durch directe Fortführung unserer oben citirten Versuche hat Hr. B. Overton in einer unmittelbar auf diesen Artikel folgenden Experimentaluntersuchung den sicheren Beweis für unsere Auffassung und zugleich einige wichtige Beiträge zur Stereoisomerie der Hydrazone im allgemeinen geliefert. Da hierdurch auch die immer noch discutirte Frage nach der Configuration derartiger raumisomerer Substanzen berührt wird, so seien in folgendem die wesentlichsten Ergebnisse der Overton'schen Arbeit im Zusammenhange mit den bekannten Erscheinungen der stereoisomeren Oxime und in ihrer Bedeutung für die Theorie der geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen dargestellt.

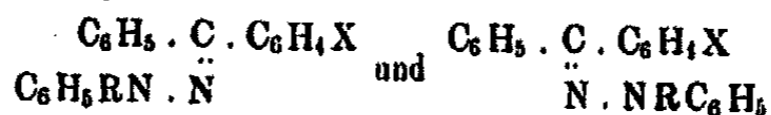
**Bildung stereoisomerer Hydrazone.** Gemäss der bereits früher von mir ausgesprochenen Vermuthung entstehen nicht nur aus symmetrischen, sondern auch aus asymmetrischen Ketonen und Hydrazinen, wenigstens zu Folge aller bisherigen Versuche, stets völlig einheitliche Hydrazone; dagegen bilden sich aus asymmetrischen Ketonchloriden  $X.CCl_2.Y$  und Hydrazinen in der Regel zwei verschiedene Hydrazone  $X.C(N_2RC_6H_5).Y$ , und zwar das eine stets in weitaus überwiegender Menge, das andere nur ganz untergeordnet, zu etwa 10—12 pCt. Ersteres ist identisch mit demjenigen Hydrazon, welches aus dem dem Chlorid zugehörigen Keton ausschliesslich entsteht, kann also als normales, oder willkürlich als  $\alpha$ -Hydrazon bezeichnet werden, letzteres stellt das abnorme, willkürlich als  $\beta$ -Hydrazon unterschiedene Isomere dar. Die Isomeren erhalten im Sinne meiner und Werner's Theorie die Configurationformeln:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3511.

Ihre Bildungsweise erinnert durchaus an diejenige der stereoisomeren Ketoxime  $X \cdot CNOH \cdot Y$  aus asymmetrischen aromatischen Ketonen und Hydroxylamin, da auch in diesem Falle die beiden Stereoisomeren in wechselnden Mengen gleichzeitig neben einander aufgefunden werden.

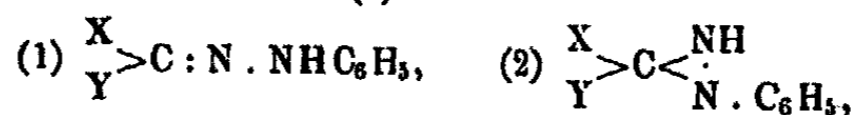
Die Eigenschaften der stereoisomeren Hydrazone bzw. ihre Unterschiede im Verhalten sind denen der stereoisomeren Oxime ebenfalls sehr ähnlich. Das eine Isomere, und zwar stets das in grösserer Menge entstehende, zeigt höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit; das in geringerer Menge gebildete, niedriger schmelzende und leichter lösliche Isomere ist bisweilen noch durch eine geringere Beständigkeit und leichtere Verharzung ausgezeichnet. Entsprechend der geringen Verschiedenheit der beiden Radicale  $X$  und  $Y$  in den bisher ausschliesslich in Stereoisomeren erhaltenen parasubstituirten Benzophenon-Hydrazonen:



sind die beiden Isomeren einander im übrigen äusserst ähnlich, was durch die obigen Configurationsformeln direct ausgedrückt wird. Insbesondere verhalten sie sich chemisch fast völlig gleichartig und werden unter gleichen Bedingungen in Hydrazin und Keton gespalten.

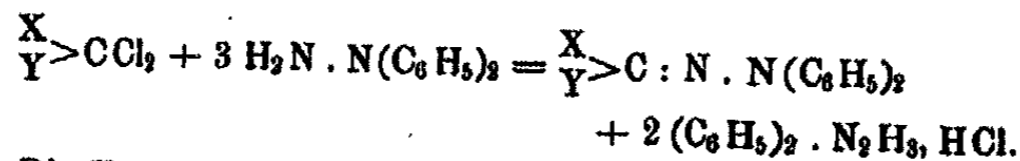
Die Beziehungen der stereoisomeren Hydrazone zu einander erinnern gleichfalls an die der stereoisomeren Ketoxime. Wie dort in der Regel, so sind hier die niedriger schmelzenden Formen bereits bei der Bildung unbegünstigt und auch im allgemeinen labiler als die höher schmelzenden, stabilen Formen. Sie gehen z. B. bisweilen durch Salzsäure in die letzteren über. Aber in geringem Betrage lässt sich der Process auch umkehren. Unter bestimmten, von Hrn. Overton näher zu besprechenden Bedingungen (Behandlung mit Acetylchlorid und nachher mit Ammoniak) lässt sich zwar das labile Hydraxon nahezu vollständig in das stabile überführen; aber auch das stabile Hydraxon geht, wenn auch nur zu wenigen Procenten, hierbei in das labile über.

Beweis der Structuridentität der isomeren Hydrazone. Dass beide isomere Monophenyl-Hydrazone der typischen Hydrazonformel (1) entsprechen, und dass nicht das eine Isomere ein »Isohydrazon« von der Formel (2) ist:

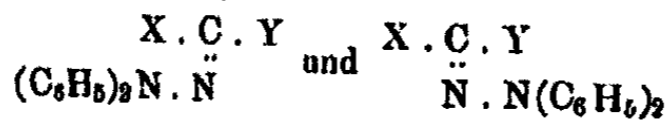


wird bereits dadurch wahrscheinlich gemacht, dass das symmetrische Benzophenon-Hydraxon,  $C_6H_5 \cdot CN_2HC_6H_5 \cdot C_6H_5$ , danach ebenfalls in zwei Isomeren auftreten sollte, aber thatsächlich unter denselben Bedingungen, unter welchen die asymmetrischen Ketonchloride zwei

Hydrazone erzeugen, nur in einer einzigen Modification erhalten werden kann. Die normale Hydrazonformel wird aber direct bewiesen durch die Existenz zweier isomerer Diphenylhydrazone  $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C : N . N(C_6H_5)_2$ , welche aus asymmetrischen Ketonchloriden und asymmetrischem (gewöhnlichem) Diphenylhydrazin ganz analog den monophenylirten Substanzen entstehen:



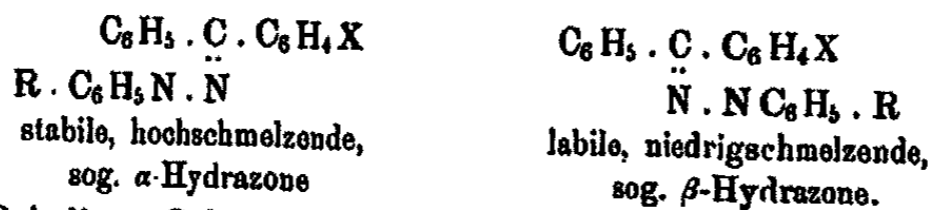
Die Verschiedenheit bleibt also bestehen, auch wenn das »bewegliche« Wasserstoffatom, welches die Construction der obigen Structurformeln (1) und (2) allein ermöglicht, durch ein zweites Phenyl ersetzt wird. Die zwei diphenylirten Hydrazone können nur eine und dieselbe Structurformel besitzen; als Stereoisomere erhalten sie auch Hantzsch und Werner die Configurationsformeln geometrisch-isomerer Stickstoffverbindungen:



Damit ist für die Monophenyl-Hydrazone die »Isoformel« ebenso beseitigt, wie seiner Zeit die analoge Isoformel für die isomeren

Oxime mit der entsprechenden Gruppe:  $C < \begin{matrix} O \\ \vdots \\ NH \end{matrix}$ .

Die specielle Configurationsbestimmung der isomeren Hydrazone, d. i. die Zuweisung eines jeden Isomeren zu einer der beiden Stereoformeln, ist bisher noch nicht gelungen, da die für die Oxime aufgefundenen Methoden hier ihre Dienste versagen. Nur weil bei diesen letzteren die Nachbarstellung zwischen dem Oximhydroxyl und dem substituirten Phenyl unbegünstigt ist, könnte man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das gleiche auch für die isomeren Hydrazone mit Nachbarstellung zwischen der Gruppe  $NHC_6H_5$  und dem substituirten Phenyl gelte; man dürfte danach die folgenden Beziehungen annehmen:



Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, auf die Ansichten von Auwers und V. Meyer über die stereoisomeren Oxime und Hydrazone zurückzukommen, welche sie in ihren »Bemerkungen zu der Abhandlung von Hantzsch und Kraft<sup>1)</sup> nochmals präcisirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4225.

haben; ich hoffe, im folgenden darzuthun, dass in der Existenz stereoisomerer Hydrazone und namentlich stereoisomerer Diphenylhydrazone ein weiteres Moment zu Gunsten meiner und Werner's Theorie enthalten ist.

Wenn die stereoisomeren Keto-Hydrazone den Ketoximen und, wie auch V. Meyer betont, die stereoisomeren Hydrazone des *o*-Nitrophenylglyoxylsäure meinen Oximen der Phenylglyoxylsäure ähnlich sind, so wird diese Analogie zwischen den beiden strukturalternativen Körperklassen  $\overset{x}{y} > C : N . OR$  und  $\overset{x}{y} > C : N . NR' R''$  nach meinen und Werner's bekannten Stereoformeln dadurch ausgedrückt, dass beiden ein und dieselbe Gruppe  $> C : N$  gemeinsam ist, und dass die Existenz der beiden Stereoisomeren auf der verschiedenen räumlichen Entfernung der an Stickstoff gebundenen Gruppe (OH bzw. OR und  $NHC_6H_5$  bzw.  $N(C_6H_5)_2$ ) zu den beiden an Kohlenstoff gebundenen Gruppen (x und y) beruht. Die Verhältnisse liegen danach also ganz ähnlich wie bei den stereoisomeren Aethylenkörpern.

Diese Analogie zwischen geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen und Stickstoffverbindungen wäre nach der der unserigen entgegengesetzten Auffassung überhaupt nicht vorhanden; aber auch der Parallelismus zwischen den geometrisch isomeren Oximen und Hydrazonen käme nach derselben weniger deutlich zum Ausdruck:

V. Meyer und Auwers führen zwar als Vorzug ihrer Auffassung folgendes an (S. 4229):

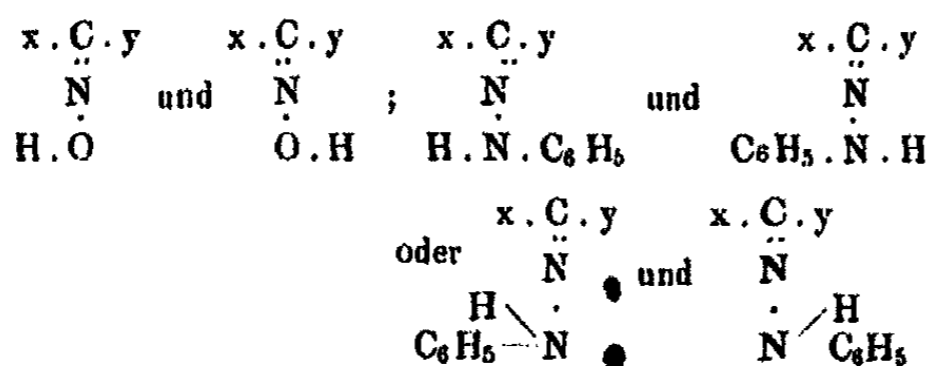
»Unsere Formeln dagegen wollen die Thatsache erklären, dass die fraglichen Isomerieerscheinungen bis jetzt mit Sicherheit nur bei solchen Stickstoffverbindungen beobachtet worden sind, in denen der eigenartige und analoge Character des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins zum Ausdrucke kommt. Allein ich hoffe zeigen zu können, dass diese Analogie nach meiner und Werner's Auffassung nicht nur ebenfalls vorhanden ist, sondern dass sie überhaupt nur in diesem Falle vollständig ist. Danach werden die fraglichen isomeren Hydroxylamin- und Hydrazinderivate dargestellt durch die Configurationsformeln:



Sie bestehen, wie erwähnt, deshalb in Stereoisomeren, weil die räumliche Gruppierung der drei Gruppen (x, y und OR bzw.  $NRC_6H_5$ ) um den beiden Klassen gemeinsamen Complex (C : N) verschieden ist.

Nach der Ansicht von Auwers und V. Meyer erhalten Oxime und Hydrazone die Configurationen

be  
lel  
ar  
ze  
di  
ve  
is  
U  
  
C  
w  
is  
hi  
fa  
ze  
(  
  
in  
ke  
je  
m  
G  
D  
  
(  
F  
T  
V  
ar  
ri  
ar  
o  
A



Aber danach würde die Ursache der Analogie bzw. der Isomerie bei Oximen und Hydrazonen gerade in denjenigen Theil der Molekeln verlegt werden, in welchem die beiden Körperklassen nicht analog sind: Bei den Oximen wäre der Wasserrest, bei den Hydrazonen der Ammoniakrest als solcher verschieden configurirt. Nur die letzteren könnten überhaupt als geometrisch isomere Stickstoffverbindungen bezeichnet werden; die ersteren würden als geometrisch isomere Sauerstoffverbindungen erscheinen; denn bei ihnen wäre die Ursache der Verschiedenheit im Sauerstoff zu suchen.

Also dürfte doch gerade nur durch unsere Formeln der analoge Character der beiden stereoisomeren Körperklassen ausgedrückt werden. Aber auch die obige specielle Formulirung der stereoisomeren Hydrazone nach Auwers und V. Meyer zeigt, dass man hierbei in gewisse Schwierigkeiten geräth, welche nach unserer Auffassung überhaupt nicht vorhanden sind. Man hätte eben die Wahl zwischen zwei verschiedenen Configurationen für die Gruppe  $(NHC_6H_5)$ .

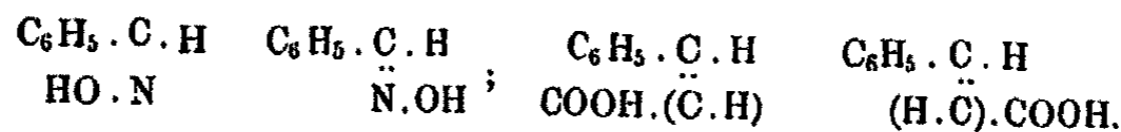
Die erstere Möglichkeit, d. i. die räumliche Anordnung derselben im Sinne des Symbols  $H.N.C_6H_5$  gemäss den beiden ersten Formeln kommt dadurch ausser Betracht, dass dieselbe Verschiedenheit eben jetzt auch bei Diphenylhydrazonen nachgewiesen worden ist. Setzt man nämlich für  $H = C_6H_5$ , so müssten nach dieser Auffassung im Gegensatz zu den Thatsachen identische Diphenylhydrazone resultiren. Die zweite Möglichkeit, die räumliche Anordnung der Gruppe

H

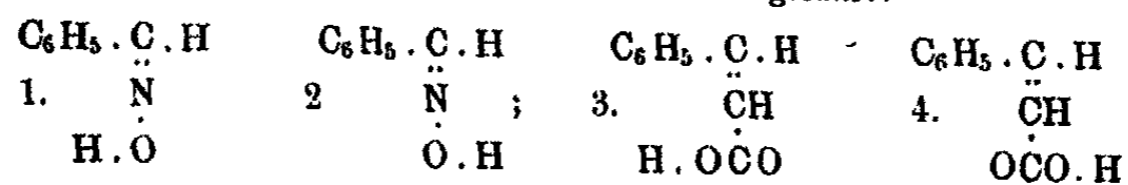
$(NHC_6H_5)$  im Sinne des Symbols  $\overset{H}{\underset{\cdot}{N}}.C_6H_5$  gemäss der beiden letzten Formeln steht zwar in dieser Hinsicht nicht im Widerspruch mit den Thatsachen; allein man müsste dann, ähnlich wie dies Auwers und V. Meyer allerdings auch betr. des Wasserrestes beim Hydroxylamin und den Oximen annehmen, eine sehr eigenthümliche Configuration der Complexe  $.NHC_6H_5$  bzw.  $.N(C_6H_5)_2$  für möglich erachten, und eine asymmetrische Richtung der drei Stickstoffvalenzen oder eine tetraëdrische Configuration bei einfachen Derivaten des Ammoniaks voraussetzen.



Der Unterschied zwischen V. Meyer's und unserer Auffassung der isomeren Oxime und Hydrazone lässt sich auch durch Uebertragung unserer beider Vorstellungen auf ein bekannteres Gebiet folgendermaassen darstellen: Unsere Theorie basirt geradezu auf dem Parallelismus zwischen den stereoisomeren Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und den stereoisomeren Körpern mit Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom. Man vergleiche z. B. unter Berücksichtigung, dass (CH)<sup>m</sup> äquivalent ist (N)<sup>m</sup>, die stereoisomeren Benzaldoxime mit den stereoisomeren Zimmtsäuren: die Analogie kommt direct durch folgende Formeln zum Ausdruck:



Nach der gegentheiligen Auffassung würde man durch die Formeln der Benzaldoxime (1 und 2) zu den ihnen analogen Formeln (3 und 4) für die stereoisomeren Zimmtsäuren geführt:

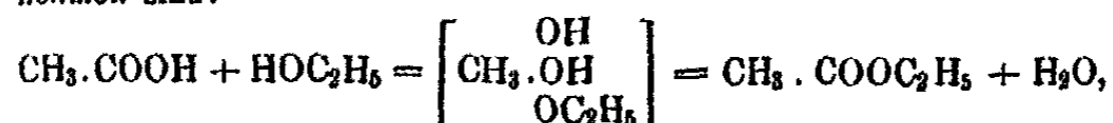


Diese letzteren Formeln für Zimmt- und Isozimmtsäure wären genau ebenso sehr oder eben so wenig wahrscheinlich, wie die ersteren Oximformeln; sie liessen sich auf Grund von Beobachtungen ebenso wenig absolut widerlegen; sie würden auf derselben Annahme basiren, dass hier wie dort die Valenzen des Sauerstoffs in gleicher Weise, aber aus einem anderen nicht recht ersichtlichen Grunde abgelenkt werden könnten. Nun besteht allerdings zu Gunsten der üblichen Auffassung von Zimmt- bezw. Fumar- und Maleinsäure jetzt der Unterschied, dass analoge Erscheinungen später nicht nur bei Carbonsäuren, sondern auch bei anderen Aethylenderivaten CHX = CHX aufgefunden worden sind, während dies für die entsprechenden Stickstoffverbindungen, die Anile X · Y · C = N · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bis jetzt noch nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Wenn indes diese Thatsache zu einem Einwande gegen unsere Formeln verwandt wird, so hat derselbe doch nur dasselbe Gewicht, als ob man z. B. vor Entdeckung der isomeren Tolandibromide, Zimmt- und Isozimmtsäure oder Fumar- und Maleinsäure nicht als geometrisch-isomere Kohlenstoff-, sondern als geometrisch-isomere Sauerstoffverbindungen hätte deuten wollen.

Dass die intramolecularen Reactionen der Oxime (Nitrilbildung der Synaldoxime, Umlagerung der stereoisomeren Ketoxime in structuridentische Säureanilide) nur durch unsere Auffassung befriedigend erklärt werden, würde ich nicht nochmals ausführen, wenn sich nicht

V  
R  
de  
B  
di  
la  
dt  
wi  
V  
nu  
be  
ko  
ne  
C  
so  
di  
an  
ret  
es  
D  
ka  
be  
pu  
da  
Se  
me  
A  
Z  
fo  
bi  
se  
au  
se  
C

V. Meyer nochmals gegen meine Deutung der Beckmann'schen Reaction<sup>1)</sup> gewandt, und wenn nicht diese Auffassung auch von anderer Seite, z. B. von W. v. Miller<sup>2)</sup> getheilt zu werden schiene. Die Bedeutung des Einwandes, dass die Beckmann'sche Umlagerung in diesem Sinne verwerthen zu wollen, bedenklich erscheint, da der Verlauf dieser merkwürdigen Reaction noch völlig in Dunkel gehüllt ist, dürfte man nach folgender Ueberlegung beurtheilen: Bei der überwiegenden Mehrzahl aller chemischen Prozesse ist die Dynamik des Vorganges, die Natur der Zwischenphasen u. s. w. gänzlich unbekannt; man kennt den Anfangs- und den Endzustand und formulirt auf Grund beider. So ist z. B. der Process der Esterbildung aus Säure und Alkohol, bei dem doch höchst wahrscheinlich Zwischenproducte anzunehmen sind:



so ist der Process der Esterspaltung durch katalysirende Säuren von diesem Standpunkte aus noch völlig dunkel; trotzdem kann er von anderem Gesichtspunkte aus als einer der best studirten und für theoretische Fragen wichtigsten angesehen werden. Ganz ähnlich steht es mit der Umlagerung der Oxime in Säureanilide; gleichviel ob die Dynamik der Umlagerung, die Natur der Zwischenproducte völlig bekannt ist oder nicht, Anfangs- und Endzustand der Molekel ist genau bekannt; man darf diese Reaction daher vom stereochemischen Standpunkte aus mit vollem Rechte als Configurationsbestimmung verwerthen, da Beobachtung und Theorie hierbei völlig übereinstimmen.

Bei dieser Gelegenheit werde auch auf die Bedeutung des von Semmler<sup>3)</sup> in zwei Isomeren erhaltenen Oxims des Methylketopentamethylens hingewiesen. Die Anhänger einer strukturverschiedenen Auffassung der isomeren Oxime erhalten dadurch die Aufgabe, die Zahl der von ihnen angenommen sehr verschiedenartigen Structurformeln durch die Aufstellung zweier neuer Schablonen für die Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{NOH}$$

zu vermehren, was ihnen in diesem Falle wohl besondere Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Durch die Entdeckung stereoisomerer Diphenylhydrazone fällt auch für Hrn. W. Marckwald der Anlass dahin, bei Formulirung seiner sehr interessanten stereoisomeren Diphenylthiosemicarbazide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} > \text{C} = \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ <sup>4)</sup>, die Auffassung V. Meyer's zu bevor-

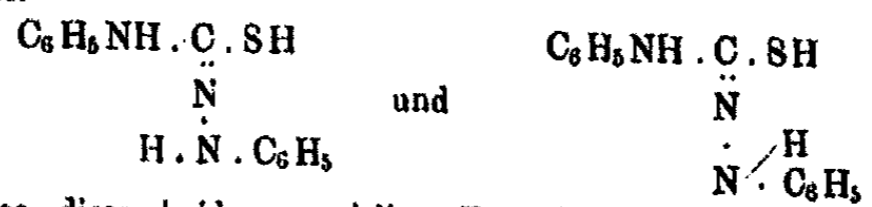
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4229.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2027.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3518.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3105.

zugen. Marckwald glaubt, dass für das Zustandekommen der Raumisomerie das Vorhandensein eines beweglichen Wasserstoffs nothwendig sein dürfte und legt deshalb den beiden Isomeren die folgenden Formeln bei:



Dass diese beiden speciellen Formeln nicht die richtigen sein können, ist schon durch die vorhergehenden Entwicklungen dargethan. Denn danach müssten z. B. auch die Hydrazone symmetrischer Ketone, z. B. des Benzophenons, in zwei Isomeren auftreten, was nicht der Fall ist. Aber auch im allgemeinen ist diese Vermuthung von der nothwendigen Anwesenheit eines derartigen Wasserstoffatoms, welche für die isomeren Oxime bereits ausgeschlossen ist durch die Existenz stereoisomerer Sauerstoffaether,  $\overset{\text{X}}{\text{Y}} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OR}$ , für die isomeren Hydrazone eben durch den Nachweis der Existenz stereoisomerer Diphenylhydrazone widerlegt. Wenn Hrn. Markwald's schöne Untersuchungen bisher nur bei den obigen Körpern und einigen ihrer Derivate erfolgreich gewesen sind, so liegt hierin einfach ein neues Beispiel dafür vor, dass geometrisch isomere Stickstoffverbindungen in vielen Fällen wegen zu grosser Labilität der zweiten Stereoisomeren nicht beobachtet werden können.

Zürich, im December 1892.

Nachschrift des Hrn. V. Meyer.

Hr. Professor Hantzsch hat die grosse Freundlichkeit gehabt, mir das Manuscript der vorstehenden Abhandlung vor der Veröffentlichung vorzulegen. Ich erlaube mir, derselben die folgende kurze Bemerkung anzufügen:

Wie Auwers und ich früher mitgetheilt haben, übertragen wir unsere Auffassung des Hydroxylamins und der Oxime auch auf die analogen Hydrazone und deren Abkömmlinge. Dieser Gedanke lässt sich, ebenso wenig wie unsere Auffassung des Hydroxylamins, völlig präcis durch eine Formel in der Ebene ausdrücken, sondern nur durch ein räumliches Modell. Wie daher unsere Formel des Hydroxylamins:

$\text{H}_2 = \overset{\text{H}}{\text{N}} > \text{O}$  nur eine unvollkommene Wiedergabe des zu Grunde liegenden Gedankens ist, so sind es auch die entsprechenden Formeln der Hydrazone, deren Schreibweise ich im Folgenden schärfer, als bisher geschehen, präcisiren möchte.

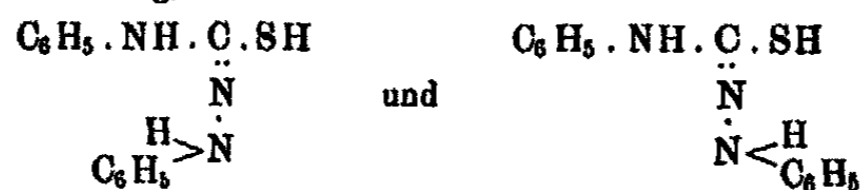
In Worten ausgedrückt ist unsere Auffassung die folgende: Wie das Hydroxylwasserstoffatom des Hydroxylamins, so werden auch

die R-Gruppen eines Hydrazins  $H_2N.NR_2$  durch die gleichzeitige Anziehung der beiden Stickstoffatome aus der Ebene entfernt und in eine Lage gebracht, welche sie räumlich den beiden Stickstoffatomen möglichst nahe bringt — in der Zeichnung über oder unter der Ebene des Papiers. Man kann dies, freilich unvollkommen, durch das Schema

$\begin{array}{c} R_2 \\ \diagdown \\ N-N \end{array}$  ausdrücken. Dem gemäss werden die Formeln der raumisomeren Hydrazone, z. B. des Diphenylhydrazons, zu schreiben sein:



Die von W. Marckwald entdeckten Isomeren wären, gemäss unserer Auffassung, zu formuliren:



Die Existenz eines »beweglichen Wasserstoffatoms« ist nach unserer Auffassung für die vorliegende Isomerie nicht wesentlich. Wenn

Auwers und ich früher gelegentlich auch die Formel  $\begin{array}{c} a.C.b \\ \ddot{N} \\ C_6H_5.N.H \end{array}$

für die Hydrazone gebraucht haben, so war dies ein Versuch, unsere räumliche Auffassung in der Ebene wiederzugeben, der zu Missverständnissen führen kann, welche bei den eben gebrachten Formeln ausgeschlossen sind. Die letzteren verdienen unzweifelhaft den Vorzug.

Was die Formeln der Zimmtsäure anbetrifft, auf welche Hantzsch mit Bezug auf unsere Oximformeln hinweist, so erlaube ich mir zu bemerken, dass die Sachlage hier doch eine ganz andere ist, wie bei den fraglichen Stickstoffverbindungen. Für derartige Formeln der Zimmtsäure spricht keine einzige Thatsache, und vor allem sind eben die stickstofffreien Analoga der raumisomeren Anile in reichlicher Menge bekannt, während sie bei den Stickstoffverbindungen bisher immer vergeblich gesucht worden sind.

Heidelberg, December 1892.

### 3. B. Overton: Ueber stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone.

(Eingegangen am 29. December.)

Vorliegende Arbeit bezweckte, die von Hantzsch und Kraft erhaltenen zwei verschiedenen Phenylhydrazone aus Anisylphenylketonchlorid<sup>1)</sup> näher zu untersuchen, ihre Stereoisomerie festzustellen und ferner weitere Beispiele ähnlicher Art innerhalb des Gebietes der aromatischen Ketone aufzufinden. Da in dem dieser Arbeit vorangehenden Artikel von Prof. Hantzsch die allgemeinen Resultate bereits zusammengestellt sind, so sollen hier nur die Versuche mitgetheilt werden, durch welche die obige Aufgabe gelöst worden ist.

#### Allgemeine Darstellungsmethoden der stereoisomeren Hydrazone und ihrer Ausgangsproducte.

Während der Ausführung der Arbeit hat es sich wiederholt gezeigt, dass für die Gewinnung der beiden stereoisomeren Hydrazone aus Ketonchloriden und Hydrazinen die Ausgangsmaterialien in allen Fällen absolut rein sein müssen, was durch das wiederholte Misslingen der ersten Versuche, bei denen noch nicht so peinlich auf Reinheit gesehen wurde, in unliebsamer Weise bewiesen wurde. Es ist daher zweckmässig, eine kurze Beschreibung der geeignetsten Darstellungs- und Reinigungsmethoden der erforderlichen Präparate vorangehen zu lassen.

Die Ketone wurden, mit Ausnahme des Benzils, sämmtlich nach der von Gattermann angegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> dargestellt, d. h. es wurde jeweilen das Säurechlorid mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff, Anisol etc. in Schwefelkohlenstoff gelöst und vermittelst pulverisirten Aluminiumchlorids zur Reaction gebracht. Zur Reinigung des mit Aether extrahirten Ketons muss dasselbe stets destillirt werden; dadurch wird eine Verunreinigung entfernt, welche sich namentlich bei der Ueberführung der Ketone in die Chloride als lästig erweist. Nach der Destillation wird, zur Entfernung des mitübergegangenen Orthoketons, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und die Entstehung grösserer, leicht Mutterlauge einschliessender Krystalle durch Umrühren verhindert.

Die Ketonchloride wurden im Allgemeinen nach der von Hantzsch und Kraft beschriebenen Methode gewonnen. Das Product der Reaction zwischen Keton und Phosphorpentachlorid wurde demnach mit Aether verdünnt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Ausbleiben der Molybdänsäurereaction die Entfernung der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3527 u. ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1200.

Phosphorchloride aus der ätherischen Lösung anzeigte, worauf die letztere mit Chlorcalcium getrocknet und im Exsiccator verdunstet wurde. Hierbei bleiben die Chloride meist nahezu völlig rein zurück, ohne nachweisbare Mengen von regenerirtem Keton zu enthalten. Nur die Chloride der orthosubstituirten Benzophenone mussten wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegen Wasser so gewonnen werden, dass das Product der Reaction zwischen Keton und Phosphorpentachlorid längere Zeit auf den Siedepunkt des Phosphoroxychlorids, unter fortwährendem Durchleiten von über Phosphorpenoxyd getrockneter Luft, erwärmt wurde. Die Empfindlichkeit der aromatischen Ketonchloride ist übrigens sehr bemerkenswerth, wenn man bedenkt, dass die Aldehydchloride meist sehr beständige Verbindungen sind, obwohl die Aldehyde selbst weitaus reactionsfähiger sind als die Ketone. Es liegt die Vermuthung nahe, dass die Chloratome zwischen den beiden Benzolkernen nicht genug Platz haben, um eine feste Bindung eingehen zu können.

Bei Anwendung des käuflichen Phenylhydrazins konnten die Hydrazone vielfach gar nicht krystallisirt erhalten werden, selbst wenn die Base fast farblos war und bei niedriger Temperatur völlig zu erstarren schien. Neben Spuren anderer Verunreinigungen enthält das gewöhnliche Phenylhydrazin nach E. von Meyer und Pfizinger<sup>1)</sup> stets eine unbeständige schwefelhaltige Substanz. Nach einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Prof. E. Fischer an Hrn. Prof. Hantzsch lässt sich die Base am besten vollständig reinigen durch mehrmaliges Ausfrieren aus dem doppelten Volumen Aether bei ca.  $-10^{\circ}$ . Dieses Verfahren hat auch im vorliegenden Fall die erwünschte Wirkung gehabt. Da hierzu absoluter Aether genommen wurde, konnte die nachherige Destillation des Phenylhydrazins im Vacuum unterlassen werden, um so eher als die Base später im gleichen Lösungsmittel gelöst mit dem Ketonchlorid zur Reaction gebracht wurde.

Das Diphenylhydrazin, nach E. Fischer durch Reduction des Diphenylnitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig gewonnen<sup>2)</sup>, wurde, zur völligen Entfernung des zurückgebildeten Diphenylamins, als salzsaures Salz drei Mal in Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base erstarrte alsdann nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Ort von selbst, während sie sonst erst nach dem Destilliren fest wird<sup>3)</sup>. Die etwas violett gefärbten Krystalle wurden mit wenig Ligroïn abgewaschen

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 430.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 174.

<sup>3)</sup> R. Stahel, Ann. d. Chem. 258, 242.

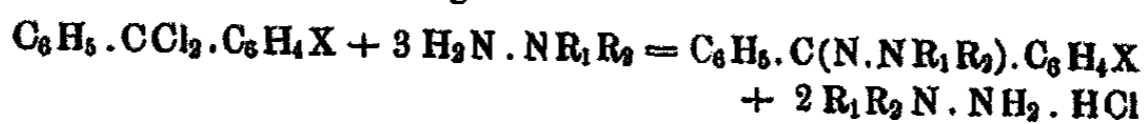
und alsdann aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, wobei sie vollständig farblos erhalten wurden und daher nicht mehr destillirt zu werden brauchten.

#### Darstellung der normalen Hydrazone,

So scharf im Allgemeinen die Hydrazinreaction zum Nachweis der Ketone ist, so schwer ist es unter gewissen Umständen, die gebildeten Hydrazone in fester Form zu erhalten. Die normalen oder  $\alpha$ -Hydrazone krystallisiren fast durchweg am besten, wenn man das Keton in Eisessig auflöst, einen kleinen Ueberschuss von Phenylhydrazin zusetzt und in der Kälte stehen lässt. Nach wenigen Stunden scheiden sich dann die Hydrazone fast vollständig und meist in schönen Krystallen aus. In mehreren Fällen hat diese Methode allein zu festen Hydrazonen geführt, während durch die übliche Vorschrift, namentlich in Alkohollösung, ölige Producte entstanden. Die günstige Wirkung des Eisessigs beruht jedenfalls sowohl auf seiner Wasserentziehung als auch auf der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in demselben. Die Methode eignet sich ebenso gut auch zur Darstellung der Diphenylhydrazone. Hierbei acetylirt sich allerdings das Diphenylhydrazin, im Gegensatz zu Monophenylhydrazin, langsam schon in der Kälte; doch ist sein Acetylderivat, das nur bei Anwendung von überschüssiger Base auftritt, so leicht löslich in Eisessig, dass es sich niemals zusammen mit dem Hydraxon abscheidet.

#### Darstellung stereoisomerer Hydrazone aus Ketonchloriden.

Gemäss der Gleichung:

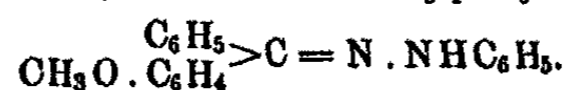


wird ein Molekül des genau abgewogenen, als phosphorfrei erkannten Ketonchlorids in Chloroform oder besser in absolutem Aether gelöst und mit drei Molekülen des gereinigten, ebenfalls in Aether gelösten Phenylhydrazins versetzt. Das von Hantzsch und Kraft verwendete Chloroform wird deshalb vortheilhafter durch absoluten Aether ersetzt, weil sich die Chlorhydrate daraus meist leichter und vollständiger abscheiden. Obgleich dieser Process sich in der Regel anfangs rasch vollzieht, so läuft er doch, je nach der Natur des Ketonchlorids und des Hydrazins, mit sehr verschiedener Geschwindigkeit zu Ende. Dieselbe hängt eigenthümlicher Weise nicht direct mit der Beständigkeit des Chlorids gegen Wasser zusammen, denn das hierbei verhältnissmässig beständige Chlorid des Anisylphenylketons reagirt viel schneller mit den Hydrazinen als die wesentlich zersetzlicheren Chloride der anderen substituirten Benzophenone. Monophenylhydrazin reagirt durchweg schneller als Diphenylhydrazin. Von Zeit zu Zeit

wird das Chlorhydrat schnell abgezogen und mit absolutem Aether ausgewaschen. Das Ende der Reaction erkennt man natürlich an dem Klarbleiben der Lösung. In einigen Fällen ist es überhaupt nicht möglich, die Flüssigkeit in der Kälte oder beim Siedepunkt des Aethers chlorfrei zu bekommen, auch nicht bei Anwendung eines Ueberschusses an Hydrazin; alsdann ist es nahezu aussichtslos, krystallisirte Hydrazone zu erhalten, da beim höheren Erhitzen z. Th. andere Reactionen einzutreten scheinen. Betreffs der Trennung der allfällig entstandenen stereoisomeren Hydrazone muss auf die einzelnen Fälle verwiesen werden, da sie sich nicht immer gleich gestaltete.

#### A. Hydrazone des gewöhnlichen Phenylhydrazins.

##### 1. Phenylhydrazone des Anisylphenylketons,



##### a) Normales oder $\alpha$ -Hydrazon aus Anisylphenylketon.

Dasselbe entsteht aus dem Keton und Phenylhydrazin aus Eisessig in weissen körnigen Krystallen, die, mit Alkohol ab gespült, sofort scharf bei 132° schmelzen. Aus Alkohol erhält man das Hydrazon zwar auch augenblicklich fest, jedoch, wie von Hantzsch und Kraft angegeben, nur als undeutlich krystallinisches Pulver.

##### b) $\alpha$ - und $\beta$ -Hydrazone aus Anisylphenylketonchlorid.

Anisylphenylketonchlorid kann, bei Anwendung destillirten Ketons, nach den obigen Angaben in vollständig farblosen grossen Krystallplatten erhalten werden, während nicht destillirtes Keton stets ein rosa gefärbtes Product liefert. Da das Chlorid bisher nicht analysirt war, wurde eine titrimetrische Chlorbestimmung ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  Proc.: Cl 26.59; gef. Proc.: Cl 26.40.

Die Reaction zwischen dem Chlorid und Phenylhydrazin verläuft ganz nach der Angabe von Hantzsch und Kraft; sie beginnt augenblicklich und ist unter Abscheidung des salzsauren Phenylhydrazins nach 2—3 Stunden im Wesentlichen beendet. Man zieht das Salz ab, lässt noch einige Zeit stehen, da sich alsdann noch ein kleiner Rest des Chlorhydrats ausscheidet, und lässt hierauf im Becherglase an der Luft langsam verdunsten. Nachdem sich ein grosser Theil des  $\alpha$ -Hydrazons ausgeschieden hat und entfernt worden ist, setzt sich an die Seite des Gefässes eine feste, etwas braun gefärbte Kruste ab, deren oberster Theil meist gleich scharf bei 90° schmilzt, während die unteren und namentlich am Boden abgesetzten Massen noch beträchtliche Mengen des  $\alpha$ -Hydrazons enthalten. Nach zweimaligem Umlösen in Aether und Verdunsten des letzteren kann das  $\beta$ -Hydrazon



leicht rein erhalten werden. Versetzt man nämlich mit wenig Aether und giesst schnell ab, so bleibt das viel schwerer lösliche  $\alpha$ -Hydrazon zum grössten Theil zurück. Auch ich erhielt nie mehr als 10 pCt. des  $\beta$ -Hydrazons.

Die später zu erwähnende Thatsache, dass das  $\alpha$ -Hydrazon unter Umständen durch Ammoniak z. Th. in die stereoisomere Form umgewandelt werden kann, legte die Vermuthung nahe, dass das Ketonchlorid in alkalischer Lösung eine bessere Ausbeute an  $\beta$ -Hydrazon geben könnte; es zeigte sich aber sofort, dass das Chlorid gegen Alkalien allzu empfindlich ist, als dass ein Erfolg in dieser Richtung erzielt werden konnte.

Den von Hantzsch und Kraft gemachten Angaben ist noch einiges beizufügen. Das  $\beta$ -Hydrazon, welches man meist als schwach gefärbtes Pulver bekommt, kann krystallisirt erhalten werden, indess nur durch Auflösen in Essigsäureanhydrid. Setzt man die kalt bereitete Lösung ins Vacuum, so scheidet sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels eine kleine Zone unveränderten (weil der Wirkung des Anhydrids entzogenen)  $\beta$ -Hydrazons in kleinen durchsichtigen Krystallschüppchen ab, welche äusserst spröde sind; dieselben schmelzen ebenfalls bei  $90^{\circ}$ . Das in der Eisessiglösung gebliebene  $\beta$ -Hydrazon wird in der Kälte ganz allmählich in sein Isomeres umgewandelt; in der Hitze lagert sich das Anhydrid zum Theil an, genau wie das Acetylchlorid, worauf später zurückgekommen wird. Gegen Lösungsmittel verhalten sich die beiden Hydrazone im Allgemeinen ziemlich gleich; nur in Aether löst sich, wie schon erwähnt, das  $\beta$ -Hydrazon bedeutend leichter als sein Isomeres. In alkoholischer Lösung ist das  $\alpha$ -Hydrazon völlig unveränderlich; das  $\beta$ -Hydrazon fällt beim Abdunsten der Lösung nach kurzer Zeit ebenfalls unverändert aus, jedoch verschmiert die Lösung nach einigen Tagen vollständig.

Eine umlagernde Wirkung des Alkohols habe ich dagegen nicht beobachten können. Ist das  $\beta$ -Hydrazon nicht ganz frei von  $\alpha$ -Product, so bleibt eben nach der Zerstörung des ersteren das letztere unverändert zurück.

Die Spaltung beider Stereoisomeren in Keton und Hydrazin erfolgt leicht und quantitativ, wenn man die Hydrazone in ca. 90procentigem Alkohol löst und in die Lösung Salzsäuregas einleitet; in beiden Fällen scheidet sich sofort salzsaures Phenylhydrazin ab und die Spaltung ist nach wenigen Minuten beendet. Nach Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der Rückstand mehrfach mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung in einem gewogenen Schälchen zur Trockne verdampft, wobei fast weisses salzsaures Phenylhydrazin zurückblieb. Das in Wasser unlösliche, zurückgebliebene Keton wurde in Chloroform aufgenommen und ebenfalls in einer gewogenen Schale verdunstet. Es schmolz richtig bei  $64^{\circ}$ .

$\alpha$ -Hydrazon. Angewandt 1.000 g. Keton erhalten 0.7064 g; ber. 0.7020 g.  
Hydrazinchlorhydrat erhalten 0.4804 g; ber. 0.4768 g.

$\beta$ -Hydrazon. Angewandt 0.5820 g. Keton erhalten 0.3778 g; ber. 0.3734 g.  
Hydrazinchlorhydrat erhalten 0.2513 g; ber. 0.2536 g.

Moleculargewichtsbestimmung der beiden Hydrazone nach Raoult. Wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in Eisessig war dieses Lösungsmittel ausgeschlossen. Es wurde Benzol gewählt und dessen Constante zu 53 angenommen.

$\alpha$ -Hydrazon. Moleculargewicht von  $C_{20}H_{18}N_2O$  ber. 302; gef. 270 u. 286.

$\beta$ -Hydrazon. Moleculargewicht gef. 265 und 277.

Beim Verdunsten des Benzols wurde in beiden Fällen das ursprüngliche Hydrazon unverändert zurückerhalten.

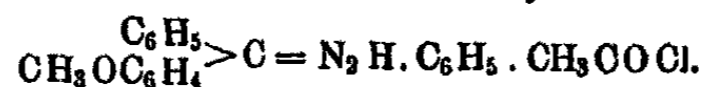
Im Folgenden werden verschiedene Versuche zur Gewinnung von Derivaten der beiden Hydrazone beschrieben, welche zwar nicht zum gewünschten Ziele führten, jedoch z. Th. nicht unwichtige andere Resultate ergaben.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff bei Wasserabschluss.

Leitet man in die chloroformische Lösung beider Hydrazone über Phosphorpenoxyd getrocknetes Salzsäuregas ein, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine immer stärker werdende Braunfärbung, die beim  $\beta$ -Hydrazon bis zu ziemlich starker Verschmierung fortschreitet. Beim Verdunsten über Schwefelsäure hinterbleibt ein schwach chlorhaltiger Syrup; das aus  $\alpha$ -Hydrazon erhaltene Product schied bald Krystalle des letzteren in reichlicher Menge aus, das aus  $\beta$ -Hydrazon blieb zuerst flüssig; als es jedoch mit viel absolutem Aether stehen gelassen wurde, setzten sich auch hier Krystalle ab, die ebenfalls aus reinem bei  $132^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Hydrazon bestanden. Es war also eine Umlagerung des  $\beta$ -Hydrazons in  $\alpha$ -Hydrazon erfolgt, freilich nicht glatt; denn es blieb eine grössere Menge verschmierten Productes zurück.

Im Gegensatz zum Phenylhydrazin<sup>1)</sup> bleiben die Hydrazone gegenüber Natrium oder Kalium unverändert. Von Brom werden beide Hydrazone allmählig verschmiert.

Additionsproduct mit Acetylchlorid



Zur weiteren Charakteristik der beiden Hydrazone wurde versucht, deren Acetylderivate darzustellen. Ueber die Producte der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Hydrazone sind in der Literatur keine Angaben zu finden. Wird das  $\alpha$ -Hydrazon in der Kälte mit Acetylchlorid behandelt, so löst es sich nur

<sup>1)</sup> Michaelis, diese Berichte 19, 2448.

langsam und scheidet sich dann beim sofortigen raschen Verdunsten im Vacuum z. Th. unverändert aus, während ein Theil ölig bleibt;  $\beta$ -Hydrazon verhält sich ähnlich, nur dass es sich dabei wie durch Salzsäure grösstentheils umlagert; denn das Ausgeschiedene besteht alsdann ebenfalls aus  $\alpha$ -Hydrazon.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazon lösen sich beim Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid ohne Salzsäureentwicklung mit braungelber Farbe auf. Beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bleibt eine durchsichtige hornartige Masse zurück, die aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden kann, so lange Wasser ausgeschlossen wird. Lässt man sie dagegen an der Luft liegen, so zieht sie rasch Wasser an, wird weich und scheidet bald in braunem Syrup eingebettete Krystalle ab. Dieselben werden durch wenig Aether gelöst, krystallisiren alsdann gut und sind zu Folge ihres Schmelzpunkts von  $64^{\circ}$  Anisylphenylketon. Der nach dem Behandeln mit Aether ebenfalls z. Th. erstarrte Rückstand bildet, nach dem Abpressen auf der Thonplatte und Waschen mit wenig Aether, ein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ . Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich, wobei es sauer reagirt, giebt mit Silbernitratlösung Chlorsilber und stellt also ein Chlorhydrat dar.

Seine wässrige Lösung wird durch Natronlauge in Form eines weissen Niederschlags gefällt, der mit Aether aufgenommen bei  $128^{\circ}$  schmilzt und das symmetrische Acetylphenylhydrazin  $C_6H_5.NH.NH.COCH_3$  darstellt. Der nicht erstarrte Antheil enthält kleine Mengen einer basischen Substanz, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte und wahrscheinlich aus dem asymmetrischen Acetylphenylhydrazin  $C_6H_5 > N.NH_2$  besteht, welche Substanz von Michaelis<sup>1)</sup> aus Phenylhydrazinnatrium in unreinem Zustand erhalten wurde.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass Acetylchlorid mit den Hydrazonen ein Additionsproduct giebt, was auch durch einen quantitativen Versuch bestätigt wurde. 2.364 g  $\alpha$ -Hydrazon, in überschüssigem Acetylchlorid gelöst und 24 Stunden in's Vacuum gestellt, nahmen um 0.628 g zu, während die Anlagerung von 1 Molekül des Säurechlorids eine Zunahme von 0.610 g verlangt.

#### Verhalten des Additionsproducts gegen Ammoniak bei Wasserausschluss.

Wie oben dargethan, zerfällt das Additionsproduct sehr leicht durch Wasser in Ketou und salzsaures Acetylphenylhydrazin, ohne das Hydrazon zu regeneriren. Da es aber gerade von Interesse war, die Natur des aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazon zurückgebildeten Ausgangsmaterials zu untersuchen, wurde das Acetylchlorid durch Ammoniak

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 47.

entfernt. Die Acetylchloridlösung des  $\alpha$ -Hydrazons wurde mit viel absolutem Aether verdünnt und mit sorgfältig getrocknetem Ammoniak übersättigt, wobei sich Ammonchlorid und Acetamid als voluminöser Niederschlag abschieden. Das Filtrat wurde eingedunstet und zur Entfernung des noch beigemengten Acetamids mit Wasser ausgezogen. Der Rückstand schien reines  $\alpha$ -Hydrazon zu sein; er schmolz indes regelmässig unter vorherigem Erweichen schon gegen  $126^{\circ}$  statt bei  $132^{\circ}$ . Dieses Verhalten wurde zuerst der Anwesenheit von Acetamid zugeschrieben, blieb aber auch bei wiederholter Behandlung mit Wasser bestehen. Es lag daher nahe, zu vermuthen, dass bei der Zersetzung des Additionsproductes aus  $\alpha$ -Hydrazon zugleich auch etwas  $\beta$ -Hydrazon entstanden sei. Und in der That liess sich durch sorgfältige Krystallisation aus Aether in der oben beschriebenen Weise und Umkrystallisation des am oberen Rande des Gefässes abgesetzten Antheils eine, wenn auch sehr geringe Menge des bei  $90^{\circ}$  schmelzenden Hydrazons isoliren. Aus 25 g vollständig reinem  $\alpha$ -Hydrazon konnte auf diese Weise eben nur eine zu einer Stickstoffbestimmung genügende Menge  $\beta$ -Hydrazon erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_2O$  Proc.: N 9.17; gef. Proc.: N 9.49.

Dadurch ist also nachgewiesen, dass sich auch das stabile Hydrazon, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in das labile Isomere umlagern lässt.

Wurde  $\beta$ -Hydrazon der gleichen Behandlung mit Acetylchlorid und Ammoniak unterworfen, so trat zur Hauptsache ebenfalls  $\alpha$ -Hydrazon neben wenig  $\beta$ -Hydrazon auf; ob genau im gleichen Verhältniss, konnte der Kostbarkeit der Substanz halber freilich nicht ermittelt werden.

Das Verhalten der Hydrazone gegen Benzoylchlorid ist dem gegen Acetylchlorid ganz analog; es entsteht ein nicht krystallisirbares Additionsproduct, welches in einer feuchten Atmosphäre in Keton und salzsaures asymmetrisches Benzoylphenylhydrazin neben wenig symmetrischem Benzoylphenylhydrazin gespalten wird. Das erstgenannte Chlorhydrat schmilzt bei  $202^{\circ}$ , die abgeschiedene Base bei  $70^{\circ}$ , während das symmetrische Product, das nicht in ganz reinem Zustand erhalten wurde, bei  $168^{\circ}$  schmilzt. Die Behandlung des benzoylirten Hydrazons mit trockenem Ammoniak ergab keine bessere Ausbeute an  $\beta$ -Hydrazon, als durch das analoge Acetylderivat erzielt wurde.

Das Verhalten der beiden Hydrazone, besonders die Bildung eines höchst wahrscheinlich identischen Additionsproductes mit Säurechloriden sowie die hierbei beobachteten Umlagerungserscheinungen

<sup>1)</sup> Michaëlls, loc. cit.

sind nur verständlich bei Annahme ihrer Constitutionidentität, also ihrer Configurationsverschiedenheit. Ihre Stereoisomerie wird auch dadurch indirect bestätigt, dass das symmetrische Benzophenonchlorid mit Phenylhydrazin nur ein einziges, d. i. das normale bei 137° schmelzende Hydrazon liefert. Dasselbe krystallisiert leicht und vollständig aus; die Mutterlaugen, welche bei Anwendung asymmetrischer Ketonchloride stets auftreten, waren hier gar nicht zu beobachten.

2. Hydrazon des *p*-Tolylphenylketons,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$   
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

a) Keton und Phenylhydrazin.

Wird *p*-Tolylphenylketon mit Phenylhydrazin und Alkohol oder mit essigsaurem Phenylhydrazin stehen gelassen oder erhitzt, so scheidet sich stets nur ein öliges Product ab, das bei Anwendung ganz reinen Hydrazins nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Löst man dagegen Keton und Hydrazin in Eisessig auf, so krystallisiert das Hydrazon schon beim Stehen nach wenigen Stunden in schönen Krystallen aus, wodurch wieder die günstige Wirkung des Eisessigs hervortritt. Von dem gebildeten Hydrazon wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$  Proc.: N 9.79; gef. Proc.: N 10.05.

Das normale oder  $\alpha$ -Hydrazon bildet schöne weisse Krystalle, die bei 109° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer löslich sind und mit Ausnahme des geringeren Krystallisationsvermögens in jeder Beziehung dem  $\alpha$ -Hydrazon des Anisylphenylketons sehr ähnlich sind.

b) Ketonchlorid und Hydrazin.

Das Tolylphenylketonchlorid, durch Erwärmen von Keton und Phosphorpentachlorid dargestellt und mit Eiswasser gewaschen, ist nur flüssig zu erhalten und etwas zersetzlicher als das Anisylphenylketonchlorid, was aus folgender titrimetrischer Chlorbestimmung ersichtlich ist.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  Proc.: Cl 28.24; gef. Proc.: Cl 27.75.

Die Einwirkung des Ketonchlorids auf Phenylhydrazin findet nur sehr langsam statt, besonders nachdem etwa die Hälfte des Chlorhydrats ausgefallen ist. Trotz häufigen Erhitzens bis zum Siedepunkt des Aethers war die Lösung erst nach mehreren Wochen annähernd chlorfrei. Durch Zusatz von überschüssigem Phenylhydrazin, das nachher durch Auswaschen mit Salzsäure entfernt wurde, konnte die Reaction kaum merklich beschleunigt werden. Nachdem endlich kein Chlorhydrat mehr ausfiel, wurde die Lösung auf übliche Weise behandelt, wobei jedoch nur sehr wenig normales Hydrazon auskrystallisierte. Weitaus die Hauptmenge fiel als zähes Oel aus und war

durch kein Mittel, selbst nicht durch Behandeln mit Eisessig, in feste Form zu bringen.

Da sich das isomere Hydrazone auf diese Weise nicht isoliren liess, wurde dessen Gewinnung durch Behandeln des gewöhnlichen Hydrazons mit Acetylchlorid und Ammoniak in der oben beschriebenen Weise versucht. Allein diese Behandlung hatte ebenfalls nur die Wirkung, dass das vorher krystallisirte Hydrazone alsdann auch nicht mehr zum Erstarren zu bringen war. Dieses Verhalten legt die Vermuthung nahe, dass das auf zwei verschiedene Weisen erhaltene Oel ein Gemisch der sich gegenseitig am Krystallisiren hindernden stereoisomeren Hydrazone des Tolyphenylketons sei. Hierfür spricht auch die Thatsache, dass das Oel, welches übrigens fast farblos war, sich quantitativ in Keton und Phenylhydrazin spalten liess.

Angewandt 2.1460 g Substanz. Keton erhalten 1.4763 g; ber. 1.4707 g; Hydrazinchlorhydrat erhalten 1.0821 g; ber. 1.0805 g.

3. Hydrazone des *p*-Chlorbenzophenons,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{ClC}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{C}=\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

a) Keton und Hydrazin.

Das Keton wurde durch Verarbeitung von *p*-Chlorbenzoylchlorid aus *p*-Toluidin<sup>1)</sup> in guter Ausbeute vom Schmelzpunkt 76—77° erhalten.

Durch Erhitzen des *p*-Chlorbenzophenons mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin und Alkohol erhält man stets nur ein öliges Product, das auch nach langem Stehen nicht erstarrt. Nimmt man dagegen wieder Eisessig statt Alkohol, so scheidet sich nach 2 bis 3 Tagen ein festes Product aus, zwar nicht wie bei den schon beschriebenen Hydrazonen in deutlichen Krystallen, sondern in unregelmässigen Warzen. Dieselben sind jedoch von einem Oel durchtränkt, welches sich bei seinen fast gleichen Löslichkeitsverhältnissen nur schwer von der festen Masse trennen lässt. Am besten lässt man letztere längere Zeit auf der Thonplatte stehen und wäscht dann wiederholt mit Ligroin und wenig Alkohol ab. Hierbei steigt der Schmelzpunkt von 93° auf 106°. Die so gereinigte weisse Substanz lässt sich dann aus Aether-Eisessig umkrystallisiren und ist das normale Hydrazone des *p*-Chlorbenzophenons.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$  Proc.: N 9.15; gef. Proc.: N 9.32.

Das schon erwähnte ölige Product lässt sich weder durch Zusatz von Hydrazonekrystallen noch durch irgend welches Lösungsmittel zum Erstarren bringen; trotzdem scheint es aus fast reinem Hydrazone zu bestehen, was durch eine quantitative Spaltung mit Salzsäuregas nachgewiesen wurde. Ob hierin ein Isomeres des bei 106° schmelzenden Hydrazons, bezw. ein Gemisch der beiden Isomeren zu suchen ist, konnte

<sup>1)</sup> R. Demuth und C. M. Dittrich, diese Berichte 23, 3609.

nicht entschieden werden; denn es genügt andererseits bisweilen nur eine Spur fremder Substanz, um ein fast reines Hydrazon am Krystallisieren zu verhindern.

b) Ketonchlorid und Hydrazin.

Das Chlorid des *p*-Chlorbenzophenons bildet ein gegen Wasser nicht sehr empfindliches farbloses Oel.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4Cl$  Proc.: 2 Cl 26.20; gef. Proc.: 2 Cl 25.85.

Dieses Chlorid reagiert nur sehr langsam mit Phenylhydrazin. Als schliesslich nach langem Erwärmen und wochenlangem Stehen annähernd die theoretische Menge salzsaures Hydrazin ausgefallen war, wurde die Lösung wie die der anderen Hydrazone behandelt. Trotz vielfachen Versuchen liess sich aber keine Spur eines krystallisierten Products erhalten, auch nicht bei Zusatz einiger Kryställchen des bei  $106^\circ$  schmelzenden Hydrazons.

4. Hydrazon aus Chlorobenzil,  $C_6H_5CO \cdot CCl_2C_6H_5$ .

Sowohl das Monohydrazon,  $C_6H_5CO \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C_6H_5$  <sup>1)</sup>, als auch das Dihydrazon,  $C_6H_5C(N_2HC_6H_5) \cdot C(N_2HC_6H_5)C_6H_5$  <sup>2)</sup>, des Benzils sind bereits bekannt; es handelte sich also nur darum, zu untersuchen, ob vielleicht aus Chlorobenzil zugleich noch isomere Hydrazone entstanden.

Das aus Benzil und Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid vom Schmelzpunkt  $71^\circ$  <sup>3)</sup> ist im Gegensatz zu den echten aromatischen Ketonchloriden gegen kaltes Wasser absolut unempfindlich. Mit Phenylhydrazin reagiert es zwar langsam, aber vollständig, bildet jedoch, auch wenn man auf 1 Mol. Chlorid nur 3 Mol. der Base verwendet, nie das Monohydrazon, sondern stets nur das Dihydrazon, indem alsdann der Ueberschuss des Chlorids in Lösung bleibt. Das Ketonauerstoffatom ist also mindestens ebenso reaktionsfähig wie die 2 Chloratome. Dasselbe normale Dihydrazon entstand auch bei der Reaction des Chlorids mit 4 Mol. Phenylhydrazin als einziges Product; es krystallisiert in bei  $225^\circ$  schmelzenden gelben Krystallen. Stereoisomere Hydrazone des Benzils, welche den Benziloximen entsprechen würden, werden also nicht gebildet. Versuche mit Tolantetrachlorid scheiterten an der allzu geringen Reaktionsfähigkeit desselben.

5. Hydrazon des *o*-Chlorbenzophenons.

a) Keton und Phenylhydrazin.

*o*-Chlorbenzophenon ist bisher noch nicht beschrieben worden. Zu seiner Darstellung wurde Salicylsäure mit 1 Mol. Phosphorpenta-

<sup>1)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. 286, 197.

<sup>2)</sup> Pickel, Ann. d. Chem. 282, 230.

<sup>3)</sup> Zinin, Ann. d. Chem. 119, 177.

chlorid<sup>1)</sup> destillirt, das Destillat fractionirt und das, allerdings in ungenügender Ausbeute gebildete, bei 236 — 238° übergehende *o*-Chlorbenzoylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid condensirt, wobei das Keton in üblicher Weise als ein gegen 330° siedendes Oel erhalten wurde.

Analyse: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OCl Proc.: Cl 16.39; gef. Proc.: Cl 16.16.

*o*-Chlorbenzophenon giebt mit Phenylhydrazin und Eisessig ein öliges Hydrazon, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Versuche, dieses Hydrazon, analog der Bildung des Phenylbenzoxazols, Phenylindoxazens, aus *o*-Oxim<sup>2)</sup> zu Phenylbenzimidazol zu condensiren, waren ebenso erfolglos wie die entsprechenden Bemühungen von V. Meyer und Cathcart<sup>3)</sup> mit *o*-Brombenzophenon.

#### b) Ketonchlorid und Hydrazon.

Das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Chlorbenzophenon ist gegen Wasser so empfindlich, dass es von den Phosphorchloriden durch anhaltendes Erwärmen unter fortwährendem Durchleiten von über Phosphorpenoxyd getrockneter Luft befreit werden musste. Dieses phosphorfreie, allerdings etwas dunkel gefärbte Oel reagirte zwar mit Phenylhydrazin ziemlich rasch, gab aber ebenfalls nur ein öliges Hydrazon, das sich durch Alkalien nicht condensiren liess.

Auch ein Versuch mit dem aus *o*-Brombenzophenonchlorid dargestellten öligen Hydrazon führte zu keinem bessoren Resultate.

Versuche zur Gewinnung stereoisomerer Hydrazone des Methylphenylhydrazins,  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C = N \cdot N \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$ , scheiterten sämmtlich an der Unfähigkeit der entstandenen Producte, zu krystallisiren. Es hat sich überhaupt durchweg gezeigt, dass der Eintritt einer Methylgruppe nicht nur im Hydrazinrest, sondern auch im Ketonrest nachtheilig auf die Krystallisation einwirkt, d. i. den Schmelzpunkt der entstehenden Hydrazone herabdrückt, oder die Krystallisation überhaupt verhindert. So krystallisirt, wie erwähnt, das Hydrazon des *p*-Tolylphenylketons weit schwieriger als dasjenige des Benzophenons und des Anisylphenylketons, während das zum Vergleich dargestellte Hydrazon des *p*-Ditolyketons überhaupt nur flüssig erhalten wurde. Umgekehrt wirkt die Phenylgruppe; denn die Diphenylhydrazone krystallisiren weit besser als die Monophenylhydrazone; selbst das Diphenylhydrazon des eben erwähnten *p*-Ditolyketons erstarrt leicht und schmilzt bei 92°. Daher eignen sich die Körper aus Diphenylhydrazin besonders zur Isolirung der Stereoisomeren.

<sup>1)</sup> Chiozza, Ann. d. Chem. 83, 317.

<sup>2)</sup> V. Meyer und Cathcart, diese Berichte 25, 1498.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2188.



B) Stereoisomere Diphenylhydrazone,  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C = N.N(C_6H_5)_2$ .

1. Diphenylhydrazone des Anisylphenylketons.

a) Normales oder  $\alpha$ -Hydrazon aus Keton.

Anisylphenylketon wurde in wenig Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Diphenylhydrazin versetzt. Nach etwa zweistündigem Stehen in der Kälte waren schöne gelbe Krystalle ausgeschieden und wenige Minuten später war die ganze Masse erstarrt. Das mit etwas Alkohol gewaschene Product war völlig reines  $\alpha$ -Hydrazon.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{23}N_2O$  Proc.: C 82.54, H 5.82, N 7.41; gef. Proc.: C 82.20, H 6.16, N 7.58.

Das normale Diphenylhydrazon des Anisylphenylketons stellt intensiv gelb gefärbte Prismen dar, die bei  $151-152^\circ$  schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Eisessig lösen.

In alkoholischer Lösung oder in anderer Lösung als Eisessig bildet es sich viel langsamer und meist erst beim Erwärmen, jedoch immer nur in ein und derselben Modifikation. Nimmt man bei Anwendung von wenig Eisessig einen grossen Ueberschuss von Diphenylhydrazin, so scheiden sich zugleich mit dem Hydrazon feine weisse Nadeln ab, die sich mit kaltem Alkohol leicht ausziehen lassen und bei  $182^\circ$  schmelzen. Zuzufolge der Stickstoffbestimmung sind sie Monoacetyldiphenylhydrazin,  $(C_6H_5)_2N.NH.COCH_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O$  Proc.: N 12.39; gef. Proc.: N 12.36.

Diphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid geben natürlich dieselbe Substanz und zwar fast augenblicklich.

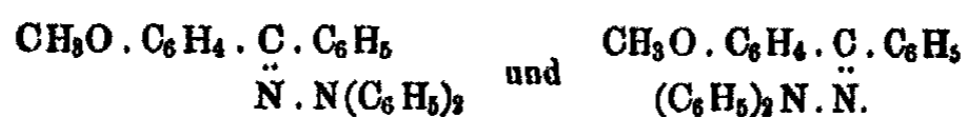
b)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazone aus Anisylphenylketonchlorid.

Die Reaction zwischen dem Ketonchlorid und Diphenylhydrazin findet nur langsam statt, wird aber durch längeres Erwärmen der ätherischen Lösung etwas beschleunigt. Sobald sich die etwas braun gefärbte Flüssigkeit als chlorfrei erwies, wurde dieselbe, genau wie beim Monophenylhydrazon, in einem Becherglase langsam verdunstet. Hierbei hinterbleibt schliesslich ein von einem dicklichen, grünlich-braunen Oel durchtränkter Krystallkuchen. Wird das Oel durch Abspülen mit kaltem Alkohol entfernt, so schmelzen die zurückgebliebenen Krystalle ganz scharf bei  $151^\circ$ , sind also reines  $\alpha$ -Hydrazon. Das vom Alkohol befreite Filtrat wurde in Aether-Verdünnung, zur Entfernung des in kleinem Ueberschuss vorhandenen Diphenylhydrazins, mit Salzsäure ausgeschüttelt und dann wieder langsam verdunstet gelassen. Alsdann krystallisirte an den Rändern des Gefässes noch etwas  $\alpha$ -Hydrazon aus, wobei der rückständige Syrup aber bemerkenswerther Weise so lange ölig blieb, als sich nach wiederholter Behandlung mit

Aether noch Spuren von  $\alpha$ -Hydrazon ausschieden. Erst nach mehrtägigem Stehen dieses von  $\alpha$ -Hydrazon freien Syrups wurden in der Mitte der Masse Krystalle abgeschieden, bis die Hauptmenge erstarrt war. Das mit Alkohol abgewaschene Product schmolz bei  $114^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei  $115^{\circ}$  und behielt diesen Schmelzpunkt unveränderlich bei. Die Substanz, welche sich äusserlich nur durch eine etwas dunklere Nüance und die länglichere Form der Krystalle von dem früher erhaltenen Hydrazon unterscheidet, war zufolge der vollständigen Analyse ebenfalls ein Diphenylhydrazon des Anisylphenylketons.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{22}N_2O$  Proc.: C 82.54, H 5.82, N 7.41; gef. Proc.: C 82.72, H 5.98, N 7.69.

Die beiden Producte aus Anisylphenylketonchlorid und Diphenylhydrazin sind also in der That isomer und zwar raumisomer; denn eine verschiedene Constitution ist bei der Natur der beiden Ausgangsproducte absolut ausgeschlossen; sie erhalten also nach Hantzsch und Werner die Raumformeln



Die Menge des erhaltenen niedrigerschmelzenden oder  $\beta$ -Hydrazons beträgt auch hier nicht mehr als 10 pCt.; doch geht vermuthlich ein Theil in dem nicht ganz unerheblichen schmierigen Rückstand verloren. Die beiden Hydrazone sind in ihrem Verhalten allen Reagentien gegenüber kaum von einander zu unterscheiden. Beide sind leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und fast unlöslich in Eisessig, Verhältnisse die übrigens für fast alle von mir untersuchten Hydrazone gelten. In concentrirter Salzsäure wie auch in concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide Isomere in der Kälte mit rother Farbe auf und fallen bei Zusatz von Wasser unverändert aus; das  $\beta$ -Hydrazon wird hierbei allerdings etwas, wenn auch nur wenig, verharzt.

Die Spaltung der beiden Isomeren erfolgt erheblich schwieriger als die der Monophenylhydrazone; am besten durch Sättigen der 90procentigen alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in der Kälte, Erhitzen bis zum Sieden und mehrmalige Wiederholung dieses Processes.

Das  $\beta$ -Hydrazon spaltet sich etwas leichter und schneller als das  $\alpha$ -Product. Die Trennung von Keton und salzsaurem Hydrazin wurde auf die früher beschriebene Weise vorgenommen, erwies aber, dass die Spaltung beider Producte nicht ganz vollständig erfolgt war; denn das ungespaltene Hydrazon musste beim Ausziehen mit Wasser beim Keton zurückbleiben und dessen Gewicht vermehren.

$\alpha$ -Hydrazon.	0.435 g Keton	gaben 0.256 g Keton;	berechnet 0.244 g
"	" " "	" 0.233 g Hydrazinchlorhydrat	" 0.258 g
$\beta$ -Hydrazon.	0.289 g	" " 0.173 g Keton;	" 0.162 g
"	" " "	" 0.161 g Hydrazinchlorhydrat	" 0.168 g.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (in Benzol-lösung).

$\alpha$ -Hydrazon:  $C_{26}H_{22}N_2O = 378$ . Gefundenes Moleculargew. = 335 und 363.  
 $\beta$ -Hydrazon: " " " = 342 " 329.

Die Diphenylhydrazone können, ihrer Constitution zufolge, keine Substitutionsproducte, sondern nur mehr oder minder stabile Additionsproducte liefern. Allein hierbei waren keine positiven Resultate zu verzeichnen. Die Diphenylhydrazone sind allen Reagentien gegenüber viel beständiger als die entsprechenden Monophenylderivate. Beim Lösen in Acetylchlorid und Verdunsten im Vacuum halten sie zwar ebenfalls ein Molekül des Säurechlorids zurück; aus diesem nicht krystallisirenden Additionsproduct tritt aber bei Zusatz von Wasser das Acetylchlorid einfach aus, ohne die Hydrazone zu spalten oder auch ohne etwa das labile in das stabile umzuwandeln. Die Behandlung der Acetylchloridlösung mit trockenem Ammoniakgas führt zu keiner Umlagerung. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid lassen die Hydrazone unverändert. Aus der Lösung der Hydrazone in Schwefelkohlenstoff wird durch Zusatz von wenig Brom sofort ein dunkelroth gefärbter Niederschlag gefällt, der aus keinem Lösungsmittel anders als in halbfester Form zu erhalten ist. Behandelt man denselben mit ätherischem Ammoniak, so wird die Lösung unter Abscheidung von Bromammonium wieder schön gelb, und lässt, wenn  $\alpha$ -Hydrazon angewandt worden war, dasselbe zum grössten Theil unverändert auskrystallisiren; das  $\beta$ -Hydrazon dagegen büsst hierbei seine Krystallisationsfähigkeit vollständig ein, obwohl es sonst nur wenig verändert zu sein scheint. Wäre ein Gemisch der Hydrazone entstanden, müssten sich letztere durch Aether vermuthlich trennen lassen, was jedoch nicht gelungen ist. Jod wirkt auch beim Erhitzen nicht merklich auf die Hydrazone ein.

Umlagerungen konnten auch beim Erhitzen der Hydrazone mit verschiedenen Lösungsmitteln im Rohr, wie alkoholischem Ammoniak, Natriumäthylat, Essigsäureanhydrid, nicht beobachtet werden.

2. *Diphenylhydrazone des p-Tolylphenylketons.*

a)  $\alpha$ -Hydrazon aus Keton.

Tolylphenylketon und Diphenylhydrazin erzeugen in bekannter Weise nach kurzer Zeit schöne gelbe Krystalle des normalen Hydrazons vom Schmp.  $122^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{23}N_3$  Proc.: C 86.19, H 6.08, N 7.73; gef. Proc.: C 86.07, H 6.36, N 7.91.

Das Product verhält sich in jeder Beziehung, auch hinsichtlich der Lösungsverhältnisse, wie das entsprechende Derivat des Anisylphenylketons.

b)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazone aus Ketonchlorid.

Tolylphenylketonchlorid und Diphenylhydrazin reagierten in berechneter Menge unter sehr langsamer, aber ziemlich gleichmässiger Ausscheidung von Chlorhydrat. Von Zeit zu Zeit wurde während einiger Stunden bis zum Siedepunkt des Aethers erhitzt. Erst nach etwa sechs Wochen war die berechnete Menge salzsauren Diphenylhydrazins ausgefallen und die ziemlich dunkel gefärbte Lösung dementsprechend chlorfrei. Um das Auskrystallisiren des Hydrazons zu erleichtern, erwies es sich als zweckmässig, die Lösung stark mit Aether zu verdünnen und in mehreren hohen Gläsern verdunsten zu lassen, wobei viel  $\alpha$ -Hydrazon auskrystallisirte. Der zurückbleibende Syrup wurde mehrmals derselben Behandlung unterworfen, wobei sich immer wieder bei  $122^\circ$  schmelzendes Product ausschied. Sobald dies nicht mehr geschah, wurde der ziemlich beträchtliche zähe Rückstand mit Salzsäure gewaschen, mit Aether aufgenommen, getrocknet und dann im Vacuum stehen gelassen. Nach einigen Tagen wurde das vorher durchsichtige Product allmählich trübe und schliesslich vollständig durchsetzt von ganz feinen Kryställchen.

Nachdem sich dieselben nicht mehr zu vermehren schienen, wurde die ganze Masse auf einem Thonteller mit Ligroin und wenig Alkohol ab gespült; die zurückbleibenden gelben Kryställchen lassen sich aus einem Gemisch von Aether und Eisessig umkrystallisiren, bleiben aber immer ganz klein. Sie schmelzen scharf bei  $95-96^\circ$  und sind etwas heller gefärbt als die bei  $122^\circ$  schmelzenden Krystalle. Im Ganzen wurden ca.  $3\frac{1}{2}$  pCt. der Gesamtmenge des Hydrazons an  $\beta$ -Hydrazon gewonnen; doch mag ein nicht unbeträchtlicher Theil mit dem unkrystallisirt gebliebenen Product verloren gegangen sein.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{23}N_3$  Proc.: C 86.19, H 6.08, N 7.73; gef. Proc.: C 85.74, H 6.44, N 7.98.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (in Benzollösung).

$\alpha$ -Hydrazon.  $C_{26}H_{23}N_3 = 362$ . Gefunden  $m = 334$ .

$\beta$ -Hydrazon. Gefundenes Moleculargewicht  $m = 315$ .

Die Spaltung der beiden Hydrazone wurde genau wie beim Diphenylhydrazon des Anisylphenylketons ausgeführt und ergab:

Aus 0.4132 g $\alpha$ -Hydrazon:	0.2341 g Keton.	Berechnet 0.2237 g.
	0.2387 g Hydrazinchlorhydrat.	» 0.2511 g.
Aus 0.1186 g $\beta$ -Hydrazon:	0.0606 g Keton.	» 0.0642 g.
	0.0664 g Hydrazinchlorhydrat.	» 0.0721 g.

### 3. Diphenylhydrazon des *p*-Chlorbenzophenons.

Aus Keton und Diphenylhydrazin erhält man in Eisessiglösung schöne gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 130°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_2Cl$  Proc.: N 7.33; gef. Proc.: N 7.33.

*p*-Chlorbenzophenonchlorid und Diphenylhydrazon reagiren so langsam, dass die Reaction überhaupt nur durch Erhitzen im Rohr auf 90° zur Vollendung gebracht werden konnte. Hierbei scheinen aber zum Theil andere Zersetzungen einzutreten; die Lösung färbt sich dunkel, nimmt einen unangenehmen theerartigen Geruch an und giebt beim Verdunsten nur ganz kleine Mengen des bei 130° schmelzenden Hydrazons, während weitaus der grössere Theil als unkrystallisirbare Schmiere zurückbleibt.

### 4. Benzil und Diphenylhydrazin

geben in Eisessiglösung nach einigen Stunden sehr intensiv gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 108°. Dieselben sind zufolge der Stickstoffbestimmung das Monohydrazon,  $C_6H_5CO.C(N_2[C_6H_5])_2.C_6H_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}N_2O$  Proc.: N 7.45; gef. Proc.: N 7.55.

Auch bei Anwendung der doppelten Menge Diphenylhydrazin oder beim Erhitzen von Benzil in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Diphenylhydrazin entsteht nur das Mono-, und nie das Dihydrazon.

Chlorobenzil,  $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$  und Diphenylhydrazin reagiren in der Kälte gar nicht, bilden aber bei längerem Erhitzen im Rohr auf 100° ebenfalls nur das eben erwähnte, bei 108° schmelzende Hydrazon. Auch die Diphenylhydrazone des Benzils scheinen also im Gegensatz zu den Oximen nicht in zwei resp. drei Stereoisomeren aufzutreten.

Je zwei struktur-identische Diphenylhydrazone sind also bisher nur bei den Producten aus Anisylphenylketonchlorid und *p*-Tolylphenylketonchlorid sicher nachgewiesen worden, was indess zur Constatirung des Factums völlig genügt. Im bemerkenswerthen Gegensatz zu dem Verhalten dieser asymmetrischen Ketonchloride liefert das symmetrische Benzophenonchlorid mit Diphenylhydrazin nahezu quantitativ ein einheitliches Hydrazon und zwar das gleiche, welches auch aus dem Keton entsteht. Es ist dies ein schön krystallisirender gelber Körper vom Schmelzpunkt 145°. Dadurch wird die Annahme der Stereoisomerie bei den oben beschriebenen asymmetrischen Diphenylhydrazonen indirect ebenfalls bewiesen.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

**3. Th. Poleck und Bruno Grütner: Ueber eine krystallisirte Eisen-Wolfram-Legirung.**

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]  
(Eingegangen am 31. Dezember, mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit erhielt das pharmaceutische Institut zu Breslau aus der Biermann'schen Metallindustrie in Hannover ein grösseres Stück einer Eisen-Wolframlegirung mit einem Gehalt von 80 pCt. Wolfram. Der Director der Fabrik, Herr Rehboch, hatte die Güte uns mitzutheilen, dass die betreffende Legirung auf elektrolytischem Wege aus dem besten böhmischen Wolframstufenerz (Wolframit) erhalten worden sei, dass man aber die Fabrication dieser an Wolfram so reichen Verbindung aufgegeben habe, weil die Herstellungskosten auf diesem Wege sich für eine Verwerthung derselben in der Industrie zu hoch stellten. Ueber das Verfahren der Herstellung äusserte sich Hr. Rehboch nicht eingehender.

Das betreffende ca. 600 g schwere Stück war von ausgezeichnet krystallinischem Gefüge, mit einzelnen Drusenräumen durchsetzt, in denen sich zwar sehr kleine, aber doch gut ausgebildete Krystalle erkennen liessen. Die Krystalle sowohl, wie die krystallinische Grundmasse, besaßen eine silbergraue Farbe, einen grossen Glanz, grosse Härte und ein hohes specifisches Gewicht. Es gelang, eine wenn auch nur kleine Menge der Krystalle zu isoliren, sie krystallographisch zu bestimmen und zu analysiren.

Hr. Prof. Hintze hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung zu übernehmen und die Messungen im mineralogischen Institut der Universität durch Hrn. Privatdocenten Dr. Milch ausführen zu lassen, wofür wir beiden Herren hier unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Krystalle der Eisen-Wolfram-Verbindung stellen flache trigonale Prismen mit Basis dar. Durch die Messungen wurde der Prismenwinkel genau zu  $60^\circ$  und die Neigung von Prisma zur Basis zu  $90^\circ$  gefunden. Da keine anderen Flächen beobachtet werden konnten, muss es unentschieden bleiben, ob die jedenfalls im hexagonalen System krystallisirende Substanz in die trapezoëdrisch-tetartoëdrische Abtheilung gehört, oder ob das trigonale Prisma durch Zusammenwirken der rhomboëdrischen Hemiëdrie mit Hemimorphie nach der Hauptaxe hervorgebracht wird. Zuweilen erscheinen zwei Krystalle symmetrisch nach einer Fläche des trigonalen Prismas verwachsen. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Bemerkenswerth ist die Härte der Krystalle, welche den Topas mit grosser Leichtigkeit ritzen und ungefähr dieselbe Härte wie der Korund besitzen.

Die chemische Untersuchung der Krystalle wies Eisen und Wolfram nach, während die Hauptmasse der Legirung nicht unbedeutliche Mengen Kohlenstoff chemisch gebunden enthielt.

Die Legirungen des Wolframs sind bisher nur wenig untersucht worden. In dem Lehrbuch der Chemie von Berzelius<sup>1)</sup> findet sich eine Notiz, wo es heisst: mit anderen Metallen lässt das Wolfram zusammenschmelzen und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, wie jene mit Blei und Kupfer. — Im Jahre 1858 nahm Muchet<sup>2)</sup> in England ein Patent auf die Anwendung des Wolframs bei der Stahlfabrication, durch welches dem bis dahin als werthlos betrachteten Metall, dessen Erze auf die Halben geschüttet und kaum als Wegpflasterungsmaterial benutzt wurden, in kurzer Zeit ein nicht unbedeutender Werth beigelegt wurde. — Bernoulli<sup>3)</sup> hat dann Legirungen mit Eisen, Kupfer, Blei, Antimon, Wismuth, Kobalt, Nickel, Silber und Gold darzustellen versucht.

Sein Hauptaugenmerk richtete er jedoch auf die technisch wichtigste Legirung von Wolfram mit Eisen. Nach seinen Versuchen lässt sich Eisen in jedem Verhältniss mit Wolfram legiren, bis man unter Zusatz von 80 pCt. Wolfram eine bei heftigster Weissglühhitze umschmelzbare Masse erhält. Bernoulli erhielt auf diese Weise beim Glühen von kohlenstoffhaltigem Eisen mit 80 pCt. Wolframsäure keinen Regulus, sondern nur eine unregelmässige, sich an die Wände anlegende, blasige Masse, die im muschligen Bruch eine schöne silberartige weisse Farbe zeigte und so hart war, dass sie Glas und Quarz mit Leichtigkeit ritzte. — In neuester Zeit hat Biermann's Metall-Industrie in Hannover die Herstellung dieser Legirungen in den verschiedensten Procentsätzen in die Hand genommen, wie sie auch eine Menge anderer interessanter Legirungen wie Ferro-Chrom, Ferro-Molybdän u. A. in den Handel bringt.

Zur vorläufigen Auswahl der Methode, welche sich am besten zur quantitativen Bestimmung des Wolframs neben dem Eisen eignen würde, wurde ein Theil der Grundmasse der Legirung höchst fein gepulvert, gebeutelt und mit Königswasser längere Zeit erwärmt. Mit Zunahme des Lösungsprocesses wuchs auch die Menge der ausgeschiedenen Wolframsäure, sie legte sich jedoch so fest an die Gefässwandungen an, dass eine quantitative Bestimmung unmöglich wurde. Ausserdem zeigten sich in der mit gelbgrünlicher Farbe ausgeschiedenen Wolframsäure schwarze Pünktchen unaufgeschlossener Substanz, welche, durch die sie einhüllende Wolframsäure geschützt, selbst durch längeres Kochen mit Königswasser nicht in Lösung zu bringen waren.

<sup>1)</sup> Bd. II, 308.

<sup>2)</sup> Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 155, 316.

<sup>3)</sup> Poggendorf, Ann. Bd. 111, 573.

Dagegen führte das Aufschliessen mit Natrium-Kaliumcarbonat zu befriedigenden Resultaten. Das staubfeine Pulver wurde mit annähernd der zehnfachen Menge des Carbonats innig gemischt und geschmolzen. Durch Behandeln der Schmelze löste sich das Alkali-Wolframat auf, das Eisen blieb auf dem Filter zurück. Nach seinem Auflösen in Salzsäure blieb ein Rückstand, der neben Kohlenstoff immer noch kleine Menge unangeflossener Substanz enthielt, erst durch wiederholtes Schmelzen mit dem Carbonat konnte vollständige Aufschliessung erzielt werden. Diese Aufschliessung der Legirung wird aber wesentlich erleichtert, wenn vorher ihr feinstes Pulver im Platintiegel geglüht wird, sie bläht sich auf, oxydirt sich und durch diesen Process wird diese ungemein harte und specifisch schwere Substanz so aufgelockert, dass sie dann durch einmaliges Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat vollständig aufgeschlossen wird. In der wässrigen Lösung der Schmelze wurde, nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Mercuronitrat das Wolfram als flockiges, gelblich weisses Mercurwolframat gefällt. Nach 24stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Mercuronitratlösung ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen als Wolframsäure gewogen. Das beim Anslaugen der Schmelze auf dem Filter gebliebene Eisenoxyd wurde unter Zusatz von einigen Körbchen Kaliumchlorat in Salzsäure gelöst und als Eisenoxyd bestimmt.

Analyse der isolirten Krystalle: Gef. Proc.: Fe 13.07, Wo 86.40.

Durch Division der vorstehenden Procentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte erhält man als einfachstes Verhältniss

0.2335 Fe und 0.4695 Wo,

das ziemlich genau einem Atomgewicht Eisen und zwei Atomgewichten Wolfram entspricht.

Die Zusammensetzung der Krystalle wird daher durch die Formel  $\text{Fe Wo}_2$  ausgedrückt, sie enthalten nur Spuren von Kohlenstoff.

Die unbedeutende Menge des Untersuchungsmaterials gestattete leider nur diese eine Analyse.

Die Analyse der krystallinischen Hauptmasse der Legirung, die jedoch keine ausgebildeten Krystalle zeigte, führte zu nachstehenden Resultaten.

Gef. Proc.: Wo 78.73, Fe 15.94, C 5.03, Summa 99.70.

Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bestimmt.

Berechnet man das einfachste Verhältniss der Atomgewichte des Wolframs, Eisens und des Kohlenstoffs, so erhält man die Zahlen

0.4288 Wo : 0.2846 Fe : 0.4191 C.

Diese entsprechen ziemlich genau dem Verhältniss 3 : 2 : 3 und damit einer chemischen Verbindung  $\text{Wo}_3\text{Fe}_2\text{C}_3$  von krystallinischer Be-



schaffenheit und fast gleicher Härte wie die isolirten Krystalle. Das specifische Gewicht der Hauptmasse betrug in zwei Versuchen 12.92 und 13.04.

Es liegen daher hier zwei noch nicht bekannte Legirungen des Wolframs mit dem Eisen in einfachen Atomverhältnissen vor, die eine krystallisirt,  $\text{FeWo}_2$ , dem Schwefelkies  $\text{FeS}_2$  entsprechend, die andere krystallinisch,  $\text{Fe}_2\text{Wo}_3\text{C}_3$ , mit chemisch gebundenom Kohlenstoff, und ferner die interessante Thatsache, dass aus dieser letzteren Verbindung, der krystallinischen Grundmasse, die an Wolfram reichere und kohlenstofffreie Verbindung herauskrystallisirt ist.

Breslau im December 1892.

4. Th. Poleck: Notiz betreffend das Vorkommen des Aethylalkohols im deutschen und türkischen Rosenöl.

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

C. U. Eckart<sup>1)</sup> hatte bei seiner im pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau ausgeführten chemischen Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöls die Anwesenheit von Aethylalkohol im ersten Destillat zweifellos bewiesen, und da beide Oele unter Garantie der Reinheit aus der bewährten Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen worden waren, so musste der Aethylalkohol als ein normaler Bestandtheil des käuflichen Rosenöls angesehen werden.

Diese Thatsache hat durch den letzten Geschäfts-Bericht von Schimmel & Co. (October 1892) ihre volle und überaus interessante Bestätigung gefunden.

Die von der genannten Fabrik unter der umsichtigen Leitung ihres Besitzers, Hrn. Fritzsche, vor ungefähr sechs Jahren in Angriff genommene Gewinnung von Rosenöl aus deutschen Rosen befindet sich in erfreulichem Aufschwunge und hat immer grössere Dimensionen angenommen. Die in dem 8 Kilometer von Leipzig entfernten Gross-Miltitz angelegten, mehr als 50 Hectare umfassenden Anpflanzungen einer Varietät der *Rosa centifolia* haben sich im Sommer dieses Jahres üppig entwickelt und einen Oel-Ertrag von vorzüglicher Beschaffenheit geliefert. Die Destillation des Oels hat in diesem Jahr zum ersten Mal inmitten der Rosenfelder in einer provisorisch eingerichteten Fabrik stattgefunden, während gleichzeitig eine grössere, bleibende Fabrikanlage im Bau begriffen ist, die für die Verarbeitung von circa einer Million Kilo Rosen eingerichtet und mit allen prak-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4205.

tischen Vorrichtungen versehen wird, um das zugeführte Material in kürzester Zeit verarbeiten zu können. Dabei hat sich denn herausgestellt, dass bei der Vermeidung eines weiten Transports der Blätter ein Oel von weit feinerem, duftigeren Geruch und geringerem Gehalt an dem geruchlosen Stearopten erhalten wurde, aber auch die weitere interessante Thatsache, dass das auf diese Weise gewonnene Oel keinen Aethylalkohol enthielt, während in den vorhergehenden Jahren der Transport der Rosen nach Leipzig genügt hatte, um in ihren Blättern nicht unbeträchtliche Mengen von Aethylalkohol zu erzeugen, die in der Fabrik selbst isolirt werden konnten und damit die Beobachtung von Eckart voll und ganz bestätigten.

Es wird nun eine lohnende Aufgabe des nächsten Jahres sein, den betreffenden Gährungsvorgang in den Rosenblättern näher zu studiren. Der hier in Frage stehende Körper dürfte sich wohl in den Destillationsrückständen des inmitten der Rosen-Gärten dargestellten Oels befinden und nachweisen lassen.

Der noch in mehreren anderen ätherischen Oelen gefundene oder bei ihrer Darstellung im Destillat auftretende Aethylalkohol, wie dies Gutzeit<sup>1)</sup> bei der Darstellung der ätherischen Oele der Früchte von *Heracleum giganteum*, *Pastinaca sativa* und *Andhrisus Cerefolium* nachgewiesen hat, dürfte wahrscheinlich ähnlichen Verhältnissen seine Entstehung verdanken.

Breslau, im December 1892.

#### 5. B. Michael: Notiz über Para-Xylidin.

(Eingegangen am 31. December.)

Es ist bis jetzt nicht bekannt, dass das *p*-Xylidin die Fähigkeit zu krystallisiren besitzt. Die chemisch reine Base erstarrt in der That, wenn sie längere Zeit starker Kälte ausgesetzt wird, zu grossen, farblosen Tafeln, welche häufig zu Zwillingen verwachsen sind. Die Krystalle schmelzen scharf bei 15.5°, also bei Zimmertemperatur. Der Siedepunkt der starren Base liegt bei 213.5° (uncorr.) unter 762 mm Druck und der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Acetylverbindung bei 139.5°.

Farbwerke Höchst a. Main, den 29. December 1892.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 177, 344.

**8. Rudolph Fittig: Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.**

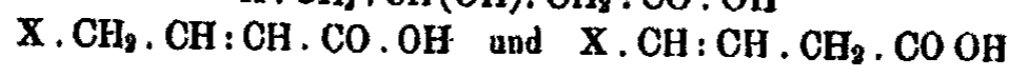
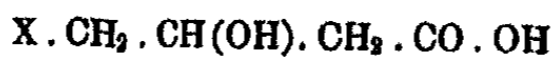
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

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

Im Laufe der Untersuchung, über welche ich (diese Berichte XXIV, 82) bereits eine kurze Mittheilung gemacht habe, bin ich unter der emsigen Mitwirkung einer Anzahl jüngerer Chemiker zur Kenntniss einer Reihe von neuen Thatsachen gelangt, von denen mir einige interessant genug erscheinen, um darüber schon vor dem Abschluss der ganzen Arbeit kurz zu berichten.

Zunächst hat sich ergeben, dass beim Kochen mit 10procentiger Natronlauge die Umwandlung in isomere Säuren, soweit unsere Versuche reichen, ausnahmslos bei allen aus den Paraconsäuren entstehenden  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren stattfindet. Das wichtigste Ergebniss unserer neueren Versuche ist aber, dass die Umwandlung niemals eine vollständige ist und dass sie auch keine vollständige sein kann, weil ihr durch die umgekehrte Umwandlung eine bestimmte Grenze gesetzt ist. Neben den neuen ungesättigten Säuren entstehen, wie ich schon früher erwähnt habe, regelmässig die durch Anlagerung von Wasser gebildeten  $\beta$ -Oxysäuren und zwischen diesen Oxysäuren und den beiden ungesättigten Säuren stellt sich bei jedem Versuch ein wahrscheinlich von der Concentration der Natronlauge abhängiger Gleichgewichtszustand her, welcher nicht überschritten werden kann.

Die reinen Oxysäuren spalten nämlich, wenn sie unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Natronlauge gekocht werden, wieder Wasser ab und gehen theilweise in ungesättigte Säuren über. Dabei entstehen in überwiegender Menge die  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren aber regelmässig auch gewisse, nicht ganz unbedeutliche Mengen der  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren. Die reinen  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren ihrerseits gehen beim Kochen mit Natronlauge ziemlich leicht in Oxysäuren über und da bei der Wasserabspaltung aus diesen auch die ursprünglichen  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren regenerirt werden, so ist es selbstverständlich, dass auch die ganz reinen  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren beim Kochen mit Natronlauge zum Theil in die isomeren  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren übergehen und dass nothwendiger Weise sich ein Grenzverhältniss zwischen den drei Körpern



herstellen muss.

Diese merkwürdigen Beziehungen der drei Säuren zu einander sind zuerst von Hrn. Baker bei der Hydrosorbinsäure beobachtet und darauf bei mehreren anderen Säuren, ganz besonders von Hrn.

Feurer bei der Isoheptylensäure aus Isopropylparaconsäure in allen Einzelheiten quantitativ verfolgt worden, so dass der thatsächliche Vorgang bei den Umlagerungen als sicher festgestellt angesehen werden kann. Nur die Frage, ob alle Vorgänge durch die intermediäre Bildung der  $\beta$ -Oxysäuren veranlasst werden, ist sehr schwer zu entscheiden. Ich neige noch immer der Meinung zu und mehrere neue Beobachtungen bestärken mich darin, dass der primäre Vorgang die Umwandlung der  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren in die  $\alpha$ - $\beta$ -Säuren ist und dass die  $\beta$ -Oxysäuren erst secundär aus den  $\alpha$ - $\beta$ -Säuren entstehen, aber einen einwandfreien Beweis dafür zu liefern, bin ich nicht im Stande. Die Annahme, dass die primär aus den  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren gebildeten Körper die  $\beta$ -Oxysäuren sind, würde allerdings den ganzen Vorgang jetzt viel leichter verständlich machen und vielleicht ist sie auch die richtige.

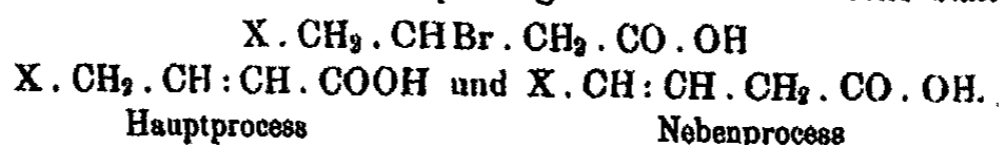
Die neuen, durch die Umlagerung gebildeten ungesättigten Säuren unterscheiden sich von den isomeren  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren durch einen viel höheren Schmelzpunkt — sie sind der Mehrzahl nach bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisiren gut — sowie durch einen um nahezu  $10^{\circ}$  höher liegenden Siedepunkt. Diese Siedepunktdifferenz ist annähernd die gleiche, wie zwischen Crotronsäure und Isocrotronsäure, wie zwischen Tiglinsäure und Angelikasäure, aber alle Thatsachen sprechen dagegen, dass die neuen Säuren nur sogenannte Raumisomere der  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren sind. Sie verhalten sich bei allen Reactionen wie die bekannten  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren. Verdünnte Schwefelsäure, welche die  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren in wenigen Minuten quantitativ in die isomeren  $\gamma$ -Lactone verwandelt, lässt die neuen Säuren ganz unverändert, so dass eine quantitative Trennung derselben von den  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren äusserst leicht ist. Dadurch gerade ist die Reindarstellung der neuen Säuren zu einer sehr einfachen Operation geworden und nur dadurch ist uns die oben erwähnte quantitative Verfolgung des Vorgangs bei der Umlagerung ermöglicht worden.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium gehen die neuen ungesättigten Säuren in beständige, zur Lactonbildung nicht befähigte Dioxysäuren über, während die isomeren  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren unter den gleichen Umständen unbeständige, sehr leicht in neutrale Oxylactone übergehende Säuren liefern.

Mit Brom geben sie meist gut krystallisirende Additionsproducte, die verschieden von denen sind, welche aus den entsprechenden  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren entstehen. Auch mit Bromwasserstoff liefern sie durchaus andere Verbindungen, als die entsprechenden  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren. Während die aus letzteren entstehenden einfach gebromten Säuren beim Kochen mit Wasser glatt Lactone geben, liefern die isomeren Verbindungen aus den neuen Säuren bei der gleichen Behandlung keine Lactone, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Oxysäuren (und zwar

die nämlichen, welche bei der Umlagerung der  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren auftreten) und ausserdem wird ein erheblicher Theil der ungesättigten Säure regenerirt. Das ist, wie meine früheren Arbeiten gezeigt haben, aber genau das Verhalten der aus den  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Säuren entstehenden  $\beta$ -gebromten Säuren. Die scharfen Trennungsmethoden, über welche wir jetzt disponiren, haben es uns aber ermöglicht, den Nachweis zu führen, dass bei der Abspaltung des Bromwasserstoffs neben der ursprünglichen Säure auch eine gewisse Menge der isomeren  $\beta$ - $\gamma$ -Säure gebildet wird. Mich überraschte das anfänglich sehr und es lag mir deshalb sehr daran, jeden etwaigen Irrthum auszuschliessen und mit unzweifelhaft einheitlichen, gut krystallisirenden Verbindungen diese Thatsachen qualitativ und quantitativ festzustellen. Das ist geschehen und an der Richtigkeit der Beobachtung ist nicht zu zweifeln.

Es wiederholt sich hier also der Vorgang, den wir beim Kochen der Oxysäuren mit Natronlauge beobachtet haben und der, wie ich hinzufügen kann, in gleicher, nur quantitativ verschiedener Weise auch bei der trocknen Destillation derselben Oxysäuren stattfindet. Wie hierbei das zur Wasserbildung erforderliche Wasserstoffatom gleichzeitig bald dem  $\alpha$ -, bald dem  $\gamma$ -Kohlenstoffatom entzogen wird, so findet das Gleiche bei der Abspaltung des Bromwasserstoffs statt:

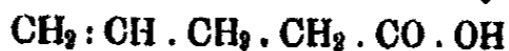


Aus der Rückbildung der  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren könnte man den Schluss machen, dass die neuen ungesättigten Säuren keine wirklichen  $\alpha$ - $\beta$ -Säuren seien, weil ein solcher Vorgang bisher in keinem Falle bei  $\alpha$ - $\beta$ -Säuren beobachtet ist <sup>1)</sup>, allein es ist zu bedenken, dass zur Zeit als meine darauf bezüglichen Arbeiten ausgeführt wurden, die Lactone

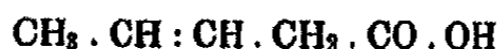
<sup>1)</sup> Die Beobachtungen von Zincke und Küster bei der Propylidenessigsäure (diese Berichte XXIV, 908) können wohl kaum in Betracht kommen, da weder sie noch Komnenos eine ganz einheitliche Säure unter Händen hatten. Bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf Malonsäure und nachheriger Destillation des Productes werden drei isomere Säuren  $C_5H_8O_2$  erhalten, mit deren genauem Studium Hr. Mackenzie noch beschäftigt ist. Die von Hrn. Ott (diese Berichte XXIV, 2600) beschriebenen Versuche, welche auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung, ja zum Theil von mir allein ausgeführt, aber gegen meinen Willen publicirt sind, geben auch noch kein klares Bild von dem wirklichen Sachverhalt, denn es ist nicht nachgewiesen, dass die eine der beiden untersuchten Säuren wirklich Propylidenessigsäure oder überhaupt nur eine  $\alpha$ - $\beta$ -Säure ist. Die dritte Säure aber, welche ein nicht oder schlecht krystallisirendes, in Alkohol leicht lösliches Baryumsalz giebt, ist bisher gar nicht untersucht und doch tritt sie gerade in verhältnissmässig grosser Menge auf.

noch unbekannt waren und mir nicht die scharfen Erkennungs- und Trennungsmittel wie heute zur Disposition standen. Weitere Untersuchungen, die ich schon in Angriff genommen habe, werden zeigen, ob die Bildung kleiner Mengen von  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren nicht ein allgemein stattfindender Process bei der Zersetzung der  $\beta$ -gebromten Säuren ist.

Ein anderes bemerkenswerthes Ergebniss unserer Versuche scheidet mir die Thatsache zu sein, dass die Allylessigsäure

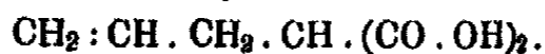


sich anders verhält als die  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren und bei mehrtägigem Kochen mit 10 procentiger Natronlauge nicht verändert wird, ja dass man sogar die Concentration der Natronlauge verdoppeln kann, ohne dass eine nachweisbare Umlagerung der Säure stattfindet. Hr. Spenser hat nach allen diesen successiven Operationen von der angewandten Allylessigsäure schliesslich 90 pCt. in unverändertem, ganz reinem Zustande zurückgewonnen. Dagegen wird die isomere Aethylidenpropionsäure



wie die übrigen  $\beta$ - $\gamma$ -Säuren in eine isomere Säure umgewandelt, die ein in Alkohol leicht lösliches Baryumsalz giebt und die sehr wahrscheinlich identisch mit der einen von den aus Propionaldehyd und Malonsäure entstehenden Säuren ist.

Eine gleiche Indifferenz wie die Allylessigsäure beim Kochen mit Natronlauge zeigt auch die Allylmalonsäure



Bei diesen beiden Säuren ist aber gerade die Möglichkeit der Bildung einer Methylgruppe durch Anreichern des einen Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff auf Kosten des andern gegeben und nach Faworsky<sup>1)</sup> hätte man gerade hier eine besondere Umlagerungsfähigkeit erwarten sollen. Diese Regel trifft demnach, wie auch Baeyer<sup>2)</sup> schon bemerkt hat, nicht in allen Fällen zu. Es sind bei diesen Umwandlungen noch andere Einflüsse maassgebend.

Auch der zweite Theil unserer Untersuchung, die Umlagerung der Lactonsäuren (Paraconsäuren) in die ungesättigten zweibasischen mit der Ita-, Citra- und Mесаconsäure homologen Säuren und die Zurückverwandlung dieser in die Lactonsäuren, ist wesentlich weiter gekommen. Wir kennen jetzt genau die Methyl-, Aethyl-, Dimethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Hexyl- und Phenylitaconsäure und von allen diesen Säuren auch die entsprechenden Citra- und Mесаconsäuren. Die Bedingungen, unter welchen die

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 44, 212.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 269, 150.

wechselseitige Umlagerung in jeder dieser aus vier isomeren Säuren bestehenden Gruppe stattfindet, sind eingehend studirt worden, sodass dieser Theil der Untersuchung nahezu abgeschlossen ist und demnächst ausführlich publicirt werden kann. Bis dahin verschiebe ich die Einzelbeschreibung der vielen neuen, zum grössten Theil prächtig krystallisirenden Verbindungen.

Im Allgemeinen trafen wir bei den Homologen auf die gleichen Verschiedenheiten, welche die Anfangsglieder zeigen, sowohl im chemischen Verhalten, wie hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften. Alle Citraconsäuren, auch die mit hohem Mol. Gewicht sind sehr leicht löslich in Wasser und schmelzen unter oder wenig über 100°, unter Spaltung in Wasser und Anhydrid, bei den Ita- und Mesaconsäuren dagegen nimmt die Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Die Itaconsäuren schmelzen nur unter gleichzeitiger Zersetzung und deshalb nicht ganz regelmässig, die Mesaconsäuren dagegen glatt und ohne Zersetzung, obgleich sie meistens den höchsten Schmelzpunkt besitzen. Im Gegensatz zu der Fumarsäure und Mesaconsäure sind die homologen Säuren durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die Mesaconsäuren haben sich als identisch erwiesen mit den von Demarçay als Oxytetrin-Oxypentinsäure etc. beschriebenen Verbindungen, was nach den Versuchen von Gorbow<sup>1)</sup>, Cloëz<sup>2)</sup> und Walden<sup>3)</sup> zu erwarten war.

Die Umwandlung der Itaconsäuren in die Citraconsäuren haben wir stets durch trockene Destillation bewirkt<sup>4)</sup>. Dabei gehen aber immer ansehnliche Mengen des Itaconsäure-Anhydrids mit über und letzteres wird zum Hauptproduct, wenn die Destillation unter sehr verringertem Druck erfolgt. Die Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) ist die einzige von den untersuchten Säuren, welche bei der Destillation im Vacuum glatt und ausschliesslich ihr eigenes schön krystallisirendes Anhydrid liefert, aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck entsteht daneben auch bei ihr das isomere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, Ref. 180.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 3, 602.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 2025.

<sup>4)</sup> Es folgt hieraus von selbst, dass bei der trockenen Destillation der Paraconsäuren regelmässig neben den Itaconsäuren auch die Anhydride der Citraconsäuren auftreten müssen und bei unseren neueren Arbeiten, bei denen es sich um die Darstellung grösserer Quantitäten der einbasischen  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren durch Destillation der Paraconsäuren handelte, haben wir das vollkommen bestätigt gefunden. Die Reindarstellung der einbasischen Säuren ist dadurch sehr erschwert und lässt sich nicht durch blosse Destillation mit Wasserdämpfen oder für sich erreichen. Man muss die Salze darstellen, diese von den citraconsauren Salzen trennen und dann daraus die Säuren wieder frei machen.

Dimethylcitraconsäure-Anhydrid, wenngleich in erheblich geringerer Menge als bei den anderen Säuren.

Die Trennung der Citraconsäuren von den Itaconsäuren (und den anderen isomeren Säuren) lässt sich durch Destillation mit Wasser quantitativ ausführen. Alle Citraconsäuren spalten sich beim Kochen mit Wasser und die Anhydride destillieren mit dem Wasser über, während die anderen Säuren zurückbleiben. Wir haben uns durch Versuche mit den reinen Citraconsäuren überzeugt, dass selbst bei mehrtägigem Kochen mit Wasser keine oder höchstens eine spurenweise Umwandlung in die Itaconsäuren stattfindet.

Etwas anders als die übrigen Itaconsäuren verhält sich nach den von Hrn. Brooke ausgeführten Versuchen die Phenylitaconsäure. Bei der trockenen Destillation, auch im Vacuum, erleidet sie eine so tief gehende Zersetzung, dass man überhaupt nur sehr wenig Destillationsproduct erhält. Dagegen giebt sie beim blossen Schmelzen, am besten im Vacuum, leicht Wasser ab und verwandelt sich fast glatt in ihr Anhydrid, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, aber aus Chloroform umkrystallisirt werden kann und zwischen 163 und 166° unter Gelbfärbung schmilzt. Siedendes Wasser verwandelt es glatt in die Phenylitaconsäure zurück. Ohne tief greifende Zersetzungen lässt es sich nicht destilliren, aber beim jedesmaligen Schmelzen geht es zu einem geringen Theile in das isomere Phenylcitraconsäure-Anhydrid über, welches aus der rasch abgekühlten Masse mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und durch Umkrystallisiren in farblosen Prismen erhalten werden kann, die schon bei 60° schmelzen und von warmem Wasser langsam in die in Wasser sehr leicht lösliche Phenylcitraconsäure verwandelt werden. Die auffallende Verschiedenheit, welche die Phenylgruppe bewirkt, besteht aber darin, dass das Phenylcitraconsäure-Anhydrid, wenn es über seinen Schmelzpunkt, auf 160—165°, erhitzt wird, sich augenblicklich wieder fast vollständig in das isomere Itaconsäure-Anhydrid umlagert. Darin liegt die Ursache, dass die Darstellung einigermaßen erheblicher Mengen des Phenylcitraconsäure-Anhydrids so äusserst mühsam ist. Bildung und Rückverwandlung finden hier bei annähernd derselben Temperatur statt. Ich habe einen Augenblick geglaubt, dass diese Rückverwandlung eine allgemeine Reaction der Citraconsäure-Anhydride sein könnte und dass die Umwandlung der Citraconsäure und aller ihrer Homologen in die entsprechenden Itaconsäuren beim Erhitzen mit Wasser auf 130—160° darauf zurückzuführen sei, allein reines gewöhnliches Citraconsäure-Anhydrid gab, als es in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 125—130° und bei einem zweiten Versuche auf 160° erhitzt war, beim nachherigen Behandeln mit Wasser keine Itaconsäure.



Die Umwandlung der Citraconsäuren in die Mesaconsäuren erfolgt am leichtesten mittelst wenig Brom am Lichte. Wir lösen die Citraconsäuren in reinem Chloroform ohne Anwendung von Wärme, fügen einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform hinzu und setzen das verschlossene Gefäss in helles zerstreutes Licht oder besser noch in directes Sonnenlicht. Die Ausscheidung der in Chloroform nicht löslichen Mesaconsäuren beginnt an der Seite, von welcher das Licht kommt, fast momentan und in wenigen Minuten, bisweilen schon nach einigen Secunden ist die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Man filtrirt, fügt zu dem Filtrat, wenn es entfärbt ist, abermals einige Tropfen der Bromlösung, und wartet einige Minuten, ob im Sonnenlicht nochmalige Abscheidung stattfindet. Die abfiltrirten und mit wenig Chloroform gewaschenen Mesaconsäuren sind bromfrei und sofort chemisch rein. Wir haben so bei den meisten Versuchen innerhalb weniger Minuten über 80 pCt. vom Gewicht der angewandten Citraconsäuren an Mesaconsäuren erhalten, nur in einzelnen Fällen, namentlich bei der Dimethylcitraconsäure (aus Teraconsäure), findet die Abscheidung langsamer und in geringerem Maasse statt.

Die Phenylcitraconsäure verhält sich bei dieser Reaction wie die anderen Citraconsäuren und geht fast quantitativ in die Phenylmesaconsäure über.

Nach den Versuchen des Herrn Langworthy führt diese Methode auch bei der eigentlichen Citraconsäure rasch zum Ziel und ist zur Darstellung der Mesaconsäure der Salpetersäure-Methode bei weitem vorzuziehen. Da die Citraconsäure in reinem Chloroform aber viel schwerer löslich ist, als ihre Homologen, so wird sie besser in wenig reinen Aethers gelöst und diese Lösung mit soviel Chloroform versetzt, dass noch keine Abscheidung erfolgt. Zusatz von sehr wenig Bromlösung bewirkt dann, dass am Lichte in wenig Minuten mehr als 60 pCt. der Citraconsäure in Mesaconsäure umgewandelt sich abscheiden. Aus dem Filtrat haben wir ausser Mesaconsäure kleine Mengen von Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure erhalten und zuletzt blieb ein gefärbter dickflüssiger Rückstand.

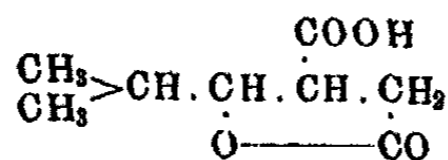
Dass bei dieser Umwandlung etwa gebildeter Bromwasserstoff gar keine Rolle spielt, haben wir dadurch direct bewiesen, dass wir in eine solche im Sonnenlicht stehende Citraconsäurelösung das eine Mal etwas Bromwasserstoffgas einleiteten, das andere Mal einige Tropfen rauchender Bromwasserstoffsäure hinzufügten und damit umschüttelten. Weder in dem einen, noch in dem andern Falle fand Abscheidung von Mesaconsäure statt. Ebenso wenig geschieht dies, wenn eine Lösung von reiner Citradibrombrenzweinsäure in Aether und Chloroform oder eine mit Citradibrombrenzweinsäure versetzte Citraconsäurelösung ins directe Sonnenlicht gesetzt wird. Die Er-

klärung, welche Wislicenus für diese Umwandlungsprocesse gegeben hat, kann danach wohl nicht länger aufrecht erhalten werden.

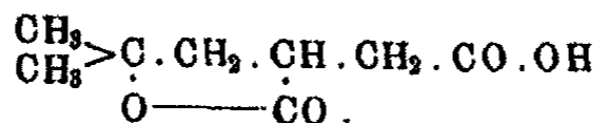
Bei völligem Ausschluss von Wasser und Licht hat auch die Citraconsäure nur sehr geringe Neigung, sich mit Brom zu verbinden. Lösungen, wie oben bereitet und mit der theoretischen Menge Brom versetzt, waren noch nach mehrwöchentlichem Stehen im Dunkeln sehr stark gefärbt. Als wir aber ein solches Gemisch während der ganzen letzten Herbstferien im Dunkeln stehen gelassen hatten, war Entfärbung eingetreten. Die Lösung war klar geblieben und Mesaconsäure war nicht entstanden. Weitans das Hauptproduct war Citradibrombrenzweinsäure (68 pCt. der theoretischen Menge). Das Filtrat davon lieferte in verhältnissmässig geringer Menge einen dickflüssigen Rückstand, aus dem wir ausser Citradibrombrenzweinsäure keine reinen Körper isoliren konnten.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam zeigen die Itaconsäuren einige Verschiedenheiten hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher sie in die Homologen der Bernsteinsäure übergehen, aber unter geeigneten Versuchsbedingungen ist uns jetzt auch die Umwandlung der Teraconsäure in Isopropylbernsteinsäure und die der Isobutylitaconsäure in Isamylbernsteinsäure, welche wir früher nicht ausführen konnten, gelungen. Im Allgemeinen addiren in den isomeren Gruppen immer die Citraconsäuren am leichtesten, die Itaconsäuren am schwierigsten Wasserstoff. Die aus den drei isomeren Gliedern einer Gruppe entstehenden substituirten Bernsteinsäuren waren immer identisch.

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und nachheriges Kochen mit Wasser werden die Itaconsäuren in die isomeren Lactonsäuren (Paraconsäuren), aus welchen sie entstanden sind, zurückverwandelt. Nur die Isopropylitaconsäure macht hier eine bemerkenswerthe Ausnahme, indem sie, wie Herr Burwell fand, nicht in die ursprüngliche Isopropylparaconsäure



(Schmelzp. 69—70°), sondern in eine damit isomere Lactonsäure (Schmelzp. 141—143°) verwandelt wird, welcher sehr wahrscheinlich die Formel



zukommt, da sie sich auch durch Oxydation der Isobutylbernsteinsäure mit übermangansaurem Kalium in stark alkalischer Lösung bildet. Die hier stattfindende Umlagerung ist ganz analog derjenigen,

die bei der Bereitung von tertiärem Butylalkohol aus Isobutylalkohol stattfindet. Die neue Lactonsäure, welche von Herrn Burwell eingehender untersucht worden ist, zeigt in ihrem chemischen Verhalten sehr interessante Verschiedenheiten von den Paraconsäuren.

Endlich haben wir auch in mehreren Gruppen (Isopropyl-, Isobutyl- und Hexyl-) das Verhalten der einzelnen Säuren beim Kochen mit Natronlauge studirt und sind dabei zu ganz übereinstimmenden Resultaten gelangt. Bei den Itaconsäuren findet eine Umwandlung in isomere Säuren nicht statt, sie bleiben, wenn man von der Bildung kleiner Mengen von Oxysäuren absieht, unverändert; die Citra- und Mesaconsäuren gehen in die Itaconsäuren über, die Citraconsäuren rasch, die Mesaconsäuren langsamer. Niemals konnten wir die Bildung der mit Wasserdämpfen flüchtigen und deshalb nicht zu übersehenden Citraconsäuren aus den beiden anderen Isomeren nachweisen.

Diese Resultate harmonirten nicht gut mit den Angaben von Delisle<sup>1)</sup> über das Verhalten der Citra- und Mesaconsäure gegen Natronlauge. Ich habe deshalb mit Herrn Langworthy die Delisle'schen Versuche in der Weise, wie unsere anderen ausgeführt waren, wiederholt und sie auch auf die von Delisle nicht untersuchte Itaconsäure ausgedehnt. In völliger Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Resultaten hat sich dabei ergeben, dass aus keiner der beiden anderen Säuren Citraconsäure gebildet wird. Bei keinem der vielen Versuche erhielten wir eine mit Wasser flüchtige Säure. Die Citraconsäure selbst geht, wie Delisle richtig beobachtet hat, im Wesentlichen in Mesaconsäure über. Sie verhält sich demnach anders als ihre Homologen, aber die Ursache davon liegt nicht in der Citraconsäure selbst, sondern in der Itaconsäure. Diese Säure lagert sich nämlich, im Gegensatz zu ihren Homologen, beim Kochen mit Natronlauge in Mesaconsäure, wengleich niemals vollständig, um. Es lässt sich nun durch kürzer dauerndes Kochen leicht nachweisen, dass die Citraconsäure zunächst, wie ihre Homologen in Itaconsäure übergeht, welche dann ihrerseits sich weiter in Mesaconsäure umlagert. Da nun die Mesaconsäure selbst, wie ihre Homologen, sich unter den nämlichen Verhältnissen in Itaconsäure verwandelt, so muss sich, ganz so wie bei den einbasischen Säuren, wenn das Kochen hinreichend lange fortgesetzt wird, ein Gleichgewichtszustand zwischen Itaconsäure und Mesaconsäure herstellen, einerlei mit welcher der drei Säuren der Versuch ausgeführt wird. Das zeigen unsere Versuche klar. Unter den von uns inne gehaltenen Bedingungen ist im Endproduct immer die Mesaconsäure sehr vorherrschend. Auch hier wird übrigens die Umlagerung augenscheinlich von der Bildung von Oxy-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 74.

säuren beeinflusst, wenn nicht bewirkt, aber diese werden beim Ausschütteln mit Aether nicht mit aufgenommen und wir haben sie bis jetzt ebenso wenig wie Delisle isolirt. Wir schliessen nur auf ihr Vorhandensein, weil wir bei sehr sorgfältigen quantitativen Versuchen nach dem Kochen mit Natronlauge immer etwa 10 pCt. weniger Säure erhielten, als angewandt worden war. Bei den homologen Säuren werden auch diese Oxysäuren in Aether löslich und bei ihnen haben wir sie wiederholt unter Händen gehabt und auch analysirt.

#### 7. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Vorgelegt in der Sitzung der math.-naturw. Klasse der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 7. Juni 1892.)

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

Allgemein verbreitet ist die Meinung, dass bei der Einwirkung eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül irgend eines aromatischen Amidokörpers ausschliesslich Diazoverbindungen entstehen. Ich habe in manchen Fällen trotz der Anwendung einer genügenden, ja sogar überschüssigen Menge salpetriger Säure die Entstehung der Diazoamidoverbindungen beobachtet.

Den Praktikern scheint die Thatsache schon längst bekannt zu sein, dass die Bildung der Diazoamidoverbindungen besonders leicht in neutral oder nur schwach sauer reagirenden Lösungen verläuft. Bei Gegenwart grösserer Mengen freier Mineralsäuren entstehen gewöhnlich glatt Diazoverbindungen.

Die Regel hat indess mehrere Ausnahmen, — demnach ist die Acidität der Lösung nicht der einzige hier in Betracht kommende Factor. Die chemische Natur des Amidokörpers übt auch gewissen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus.

Aus dem bis jetzt erforschten, leider noch sehr dürftigen Material ergibt sich als wahrscheinlich, dass die Entstehung der Diazoamidoverbindungen von denjenigen Amidokörpern unter sonst gleichen Reactionsbedingungen begünstigt ist, die einen neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen; während die Amine von stark basischen Eigenschaften, oder solche, die stark saure Gruppen, wie z. B. COOH, am Kohlenstoffkern enthalten, — Diazoverbindungen liefern.

Ich habe mir nun zur Aufgabe gestellt:

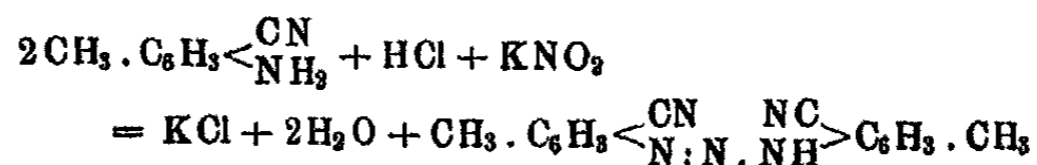
1. wechselnde Säuremengen bei ein und demselben Amidokörper,
2. verschiedene Amidokörper bei äquimolekularen Säuremengen mit salpetriger Säure zusammen zu bringen und den Einfluss dieser variirenden Factoren auf den Verlauf obgenannter Reactionen zu studiren.

Nach dieser Richtung hin möchte ich mir das Recht weiterer Arbeit vorbehalten wissen.

In der vorliegenden Mittheilung gebe ich die Beschreibung desjenigen Diazoamidokörpers, welcher mich unmittelbar veranlasst hat, mich mit dem genannten Problem zu beschäftigen, bei dem aber vorerst der Beweis erbracht werden musste, dass er zur Klasse der Diazoamidverbindungen gehört.

#### Diazoamido-*p*-tolunitril.

In meiner Mittheilung »Ueber die  $\alpha$ -Methyl-*o*-phtalsäure« habe ich schon angegeben<sup>1)</sup>, dass beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem *o*-Amido-*p*-tolunitril und Natriumnitrit ein gelber, flockiger Niederschlag des Diazoamido-*p*-tolunitrils entsteht, dessen Menge mindestens 60 pCt. von derjenigen des zur Reaction verwandten *o*-Amido-*p*-tolunitrils ausmacht. Die Ausbeute am Diazoamidokörper konnte nahezu bis zu der theoretischen gesteigert werden, falls die Reagentien im Sinne der Gleichung



zusammengebracht wurden.

3.3 g feingepulvertes *o*-Amido-*p*-tolunitril, suspendirt in 100 g Wasser und 13.3 g Normal-Salzsäure, wurden zu dem Ende bei einer Temperatur von ca. 0° mit einer Lösung von 1.1 g salpetrigsaurem Kali in 12 g Wasser versetzt. Aus der Anfangs trüben Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit gelbe Flocken der Diazoamidoverbindung aus, die auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann auf Fliesspapier getrocknet und zur Analyse gebracht wurden.

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2$  Proc.: C 69.82, H 4.73, N 25.45; gef. Proc.: C 70.21, H 5.25, N 24.14, 24.50.

Die erhaltenen Zahlen stimmten nur annähernd mit den für Diazoamido-*p*-tolunitril berechneten überein. Die Abweichungen erklären sich aus der ungenügenden Reinheit der Substanz, da ein rohes, kein einziges Mal umkrystallisirtes Product analysirt worden war. In reinerem Zustande konnte aber die Substanz aus dem Grunde nicht

<sup>1)</sup> Stefan von Niementowski, Monatsch. f. Chem. X, 591.

erhalten werden, weil ihre Cyangruppen schon bei den Kochtemperaturen der alkoholischen oder Toluol-Lösungen eine theilweise, langsam fortschreitende Verseifung erleiden. Diese Veränderungen in der Zusammensetzung wurden durch rahlreiche, am anderen Orte (Berichte der Krakauer Akademie) mitgetheilte Elementaranalysen festgestellt.

Die Ausbeute an Diazoamidokörper kommt bei Anwendung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle Amidonitril der theoretischen nahe. Bei Anwendung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 1 Molekül Amin sinkt sie auf 70—60 pCt., vorausgesetzt, dass die übrigen Reagentien in demselben Mengenverhältnisse verwendet werden. Einführung grösserer Mengen Salzsäure drängt die Ausbeute an Diazoamidokörper zu Gunsten des Diazokörpers immer zurück, und schliesslich bei folgenden Mengenverhältnissen:

3.5 g *o*-Amido-*p*-Tolunitril,

35 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19), gelöst in 350 ccm Wasser,

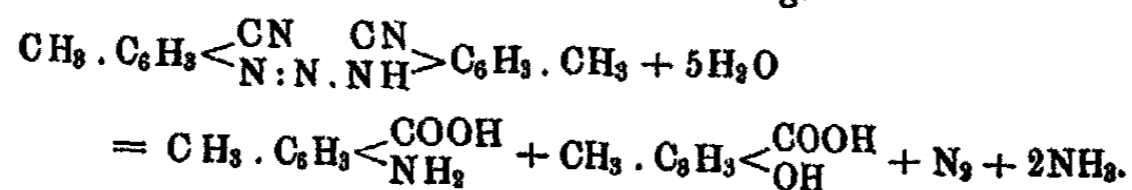
2 g salpetrigsaures Natron in 20 g Wasser,

verschwindet der Diazoamidokörper vollständig und man erhält eine klare Lösung des chlorwasserstoffsäuren Diazoparatolunitrils.

Aehnlich wie der Ueberschuss an Salzsäure wirkte auch Anwendung anderer Lösungsmittel, z. B. Alkohol, auf die Vollständigkeit der Diazotirung ein.

Da der Körper im Zustande chemischer Reinheit nicht zu erhalten war, konnten auch seine physikalischen Constanten nur angenähert bestimmt werden.

Der Schmelzpunkt, zugleich auch der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei ca. 180—190° C. In Wasser ist die Substanz unlöslich, in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Toluol, Xylol u. s. w. löslich. In verdünnten Säuren unlöslich, — ebenso scheint auch die frisch dargestellte Substanz in verdünnten Alkaliläugen unlöslich zu sein, doch löst sich die einigemal umkrystallisirte darin leicht auf. Längere Zeit mit Alkaliläugen gekocht, zerfällt das Diazoamidoparatolunitril in *m*-Homoanthranilsäure, Schmelzpunkt 177° C und harzartige Producte, die wahrscheinlich dem primären Spaltungsproduct, *m*-Homosalicylsäure, ihre Entstehung verdanken. Die Zersetzung verläuft nämlich wahrscheinlich nach der Gleichung:



Nachdem die leichte Ueberführbarkeit des *o*-Amido-*p*-tolunitrils in Diazoamidoverbindung constatirt war, schien es von besonderem Interesse, auch das Verseifungsproduct desselben, die *m*-Homoanthranil-

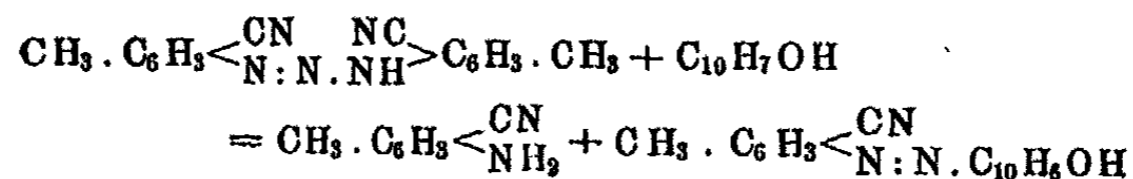
säure, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Es ergab sich dabei das merkwürdige Resultat, dass unter denjenigen Bedingungen, die beim *o*-Amido-*p*-tolunitril zu 60–70 pCt. Ausbeute an Diazoamido-tolunitril führten, hier bei der *m*-Homoanthranilsäure ausschliesslich die Diazoverbindung entsteht. Erst bei der Einwirkung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle Homoanthranilsäure entsteht in geringer Menge ein rother Körper, welcher wahrscheinlich die Diazoamido-*p*-toluylsäure darstellt, welcher aber vorläufig der geringen Menge halber noch nicht näher untersucht wurde.

Dieser auffallende Unterschied im Verlauf der Reaction muss offenbar der Anwesenheit einer Carboxylgruppe zugeschrieben werden.

In der Absicht, die Diazoamidnatur des eingangs beschriebenen Körpers festzustellen, unterwarf ich ihn bei ca. 120–140° C. der Einwirkung des  $\beta$ - und  $\alpha$ -Naphthols und des Resorcins, wobei wahre Azoverbindungen erhalten wurden. In allen drei Fällen wurden in den Reactionsproducten Derivate der Homoanthranilsäure aufgefunden, die in Folge der Verseifung der Cyangruppen entstanden sind; nur beim  $\beta$ -Naphthol und Resorcin konnten auch die primären Azoderivate des *p*-Tolunitrils nachgewiesen werden.

#### $\beta$ -Naphtholazoparatolunitril.

1 g  $\beta$ -Naphthol wurde im Reagenzröhrchen mit 1 g Diazoamido-*p*-tolunitril ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 120–140° C. erhitzt. Die erhaltene dunkelrothe Schmelze wurde mit ca. 300 g Weingeist erschöpft, zum Zwecke der Entfernung des unveränderten, im Ueberschuss zur Reaction verwandten  $\beta$ -Naphthols und des in der Reaction gebildeten *o*-Amido-*p*-tolunitrils,



Der ungelöste Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Aceton in hellrothen, stark glänzenden, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 230° erhalten.

Zur Identificirung wurde derselbe Körper durch Combination einer alkalischen  $\beta$ -Naphthollösung mit salzsaurem Diazotolunitril auf folgende Weise dargestellt:

Eine Auflösung des Diazochlorides, die zubereitet war aus 3.5 g *o*-Amido-*p*-Tolunitril in 400 g Wasser, 30–40 g Salzsäure spec. Gew. 1.19 und 2 g Natriumnitrit in 20 g Wasser, wurde langsam in eine eiskalte alkalische Lösung von 4 g  $\beta$ -Naphthol in 800 g Wasser und 15–20 g Natrium- resp. Kaliumhydroxyd hineinfltrirt. Der entstandene ziegelrothe Niederschlag des Alkalisalzes des Azokörpers

wurde auf dem Colirtuch bis zur neutralen Reaction mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, mit Mineralsäure zersetzt, wobei die Farbe in intensives Zinnober-Roth umschlägt, wiederum mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Rohproduct wurde jetzt durch siedenden Alkohol in zwei Theile zerlegt. Der leichter lösliche, ziegelroth gefärbte, im rohen Zustande bei ca. 272° C. schmelzende Körper wurde als  $\beta$ -Naphtholazoparatoluylsäure erkannt; der niedriger schmelzende, in Alkohol schwerer lösliche Körper, erwies sich als identisch mit dem durch Zusammenschmelzen von  $\beta$ -Naphthol mit Diazoamido-*p*-tolunitril erhaltenen  $\beta$ -Naphtholazotolunitril.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_3O$  Proc.: C 75.26, H 4.53, N 14.68; gef. Proc.: C 75.26 <sup>1)</sup>, H 4.81, N 14.93 <sup>2)</sup>, 14.99.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes  $\beta$ -Naphtholazoparatolunitril bildet lange, blutrothe, lebhaft glänzende Nadeln, die bei 227° C. ohne Zersetzung schmelzen. Der etwas höhere Schmelzpunkt (230° C) der durch Zusammenschmelzen des  $\beta$ -Naphthols mit Diazoamido-*p*-tolunitril dargestellten Substanz, erklärt sich durch eine kleine schwierig zu entfernende Beimengung der höher schmelzenden  $\beta$ -Naphtholazo-*p*-toluylsäure.

Das  $\beta$ -Naphtholazo-*p*-tolunitril ist in Chloroform und Benzol leicht löslich, bedeutend weniger löslich in Eisessig und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv kirschrother Farbe und zeigt dann im Spectralapparat einen Absorptionsstreifen auf D, der gegen F langsam abnimmt. Nach kurzer Zeit wird die Farbe solcher Lösungen weniger intensiv und schliesslich verschwindet sie gänzlich. In diesem Stadium werden aus der Lösung durch Wasser keine Flocken des Azokörpers mehr ausgefällt. Die ursprüngliche Substanz unterliegt offenbar schon bei gewöhnlicher Temperatur der sulfurirenden Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure.

#### $\beta$ -Naphtholazoparatoluylsäure.

Wie oben erwähnt, entsteht der Körper als Nebenproduct bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphtholazoparatolunitrils und macht etwa 25 pCt. der Ausbeute an Azokörpern aus.

Er sammelt sich in den alkoholischen Mutterlaugen des vorhergehenden Körpers an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt bis auf 283° C. erhöht werden; gleichzeitig verringert sich seine Löslichkeit in organischen Solventien.

Zum Nachweis der Constitution wurde derselbe Körper durch Combination der diazotirten *m*-Homoanthranilsäure (Schmp. 177° C.) und  $\beta$ -Naphthol dargestellt.

<sup>1)</sup> Aus Diazoamidokörper durch Zusammenschmelzen mit  $\beta$ -Naphthol.

<sup>2)</sup> Aus Diazokörper durch Combination mit  $\beta$ -Naphthol.



Zu dem Ende wurden 2 g *m*-Homoanthranilsäure, suspendirt in 200 g Wasser, mit 10 ccm Salzsäure spec. Gew. 1.19 versetzt und unter Eiskühlung mit 1.5 g Kaliumnitrit, in 15 g Wasser gelöst, diazotirt. — Diese Lösung wurde eingetragen in eine solche aus 2 g  $\beta$ -Naphthol in 300 g Wasser und ca. 7 g Natriumhydroxyd. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen, Zersetzen mit Mineralsäure und Austrocknen aus Amylalkohol mehrmals umkrystallisirt. Schmelzpunkt 283° C. Analyse III wurde mit dieser Substanz, I und II mit der als Nebenproduct bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphtholazo-*para*-tolunitrils resultirenden Substanz ausgeführt.

Ber. für  $C_{18}H_{14}N_2O_3$  Proc.: C 70.59, H 4.57, N 9.15; gef. Proc.: C 71.25 (I), 70.55 (III); H 5.02 (I), 4.81 (III); N 9.60 (II).

Derselbe Körper wurde auch durch Verseifen des bei 227° C. schmelzenden  $\beta$ -Naphtholazo-*p*-tolunitrils mit Alkalilaugen dargestellt.

Die  $\beta$ -Naphtholazoparatoluylsäure krystallisirt in hellrothen, langen Nadeln, die bei 283° C. unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in gewöhnlichen organischen Solventien sehr schwer löslich, mit Ausschluss von Amylalkohol, Chloroform und Eisessig, welche sie in etwas grösseren Mengen aufnehmen.

Die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure besitzen dieselbe kirchrothe Farbe und absorbiren ebenso das Licht wie diejenigen des  $\beta$ -Naphtholazotolunitrils; sie unterscheiden sich jedoch charakteristisch durch ihre Beständigkeit, auch nach mehrtägigem Aufbewahren blieb die Farbe solcher Lösungen unverändert. Der Absorptionsstreifen ist etwas mehr gegen E verschoben.

In Alkalilaugen löst sie sich mit rosarother Farbe, die einen Stich in's Gelbe zeigt.

In siedendem Wasser nur äusserst wenig löslich.

#### $\alpha$ -Naphtholazoparatoluylsäure.

Auch diese Verbindung wurde auf zweierlei Wegen bereitet: Durch Zusammenschmelzen des Diazoamidoparatolunitrils mit  $\alpha$ -Naphthol, wobei gleichzeitig Verseifung der Cyangruppe eintritt, und durch Combination der *m*-Homoanthranilsäure mit  $\alpha$ -Naphthol. Bei dieser letzteren Methode ändert sich das Verfahren insofern, als die Alkalisalze der  $\alpha$ -Naphtholazoparatoluylsäure in Wasser sehr leicht löslich sind und in Folge dessen das blutrothe Reactionsproduct (nach Abfiltriren der eventuell entstandenen geringen Mengen harzartiger Producte) sofort mit Salzsäure zersetzt werden kann. Der ausgeschiedene rothe Niederschlag wird nach Auswaschen und Austrocknen aus siedendem Eisessig umkrystallisirt.

Ber. für  $C_{18}H_{14}N_2O_3$  Proc.: C 70.59, H 4.57, N 9.15; gef. Proc.: C 70.38, H 4.64, N 8.85.

Die  $\alpha$ -Naphtholazoparatoluylsäure krystallisirt aus siedendem Eisessig in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 270° C. unter Zersetzung schmelzen.

Löslich in organischen Solventien. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit indigoblauer Farbe, die nach längerer Zeit in's Violette übergeht.

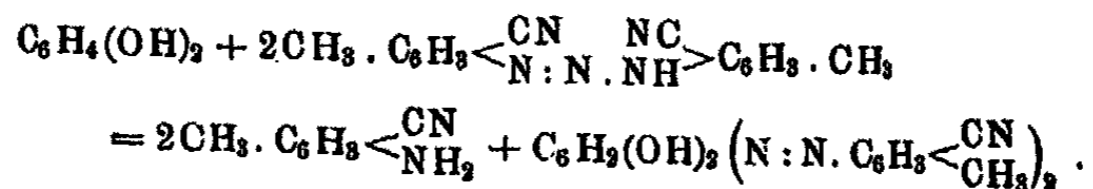
In wässrigen Alkalilauge sehr leicht löslich mit röthlich gelber Farbe.

#### Resorcindisazoparatolunitril.

1 g Resorcin und 1 g Diazoamidoparatolunitril wurden im Oelbade auf 130–140° C. bis zum Auftreten der Gasentwicklung erhitzt. Die gepulverte Schmelze wurde nach dem Erschöpfen mit Alkohol aus Aceton und sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurde auf diese Weise eine ziegelrothe Verbindung vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 287° C. erhalten.

Ber. für  $C_{22}H_{14}N_6O_2$  Proc.: N 21.21; gef. Proc.: N 21.09.

Die ersten weingeistigen Anzüge enthalten neben *o*-Amido-*p*-tolunitril kleine Mengen eines niedriger schmelzenden rothen Azokörpers, welches wahrscheinlich Resorcinazoparatolunitril vorstellte. Die Reaction verlief demnach hauptsächlich im Sinne der Gleichung



Bei der Einwirkung des Diazochlorides des Tolunitrils auf eine alkalische Lösung des Resorcins entstehen ebenfalls Azo- und Disazoverbindungen, die dem Tolunitril und der Toluylsäure entsprechen, also complicirte Gemische, die nur mühsam zu entwirren wären — eine Arbeit, die übrigens kein besonderes Interesse beanspruchen würde.

Das Resorcindisazoparatolunitril zeigt auch unter dem Mikroskop keine Spur einer krystallinischen Structur. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 287° C.

In sämtlichen öfters gebrauchten organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe und zeigt dann ein Absorptionsspectrum mit zwei Streifen bei D und F. In Alkalien ist es unlöslich.

Lemberg. Laboratorium f. allgem. Chemie an der Technischen Hochschule.

## 8. E. Schulze: Ueber die Constitution des Leucins.

[II. Mittheilung.]

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

In Verbindung mit A. Likiernik habe ich in diesen Berichten <sup>1)</sup> Versuche beschrieben, aus denen zu folgern ist, dass das aus Conglutin von uns dargestellte Leucin die Struktur der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure besitzt. Im Folgenden theile ich zur Ergänzung der damals gemachten Angaben in aller Kürze noch einige inzwischen gewonnene Resultate mit <sup>2)</sup>, indem ich zugleich auf eine ausführliche Publication verweise, welche binnen Kurzem in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen wird.

Wie früher von uns mitgetheilt wurde, lieferte das aus Conglutin von uns dargestellte optisch inactive Leucin bei der Behandlung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure eine Oxysäure, welche in den Eigenschaften mit der in gleicher Weise aus der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure erhaltenen Säure übereinstimmte. Identisch mit letzterer muss nach der Art ihrer Darstellung auch die Oxycaprinsäure (Leucinsäure) sein, welche von Erlenmeyer und Sigl <sup>3)</sup>, später auch von Ley <sup>4)</sup> und von Guthzeit <sup>5)</sup> untersucht worden ist. Doch wird für dieselbe ein Schmelzpunkt von 54—56° angegeben, während unsere Säure bei 50 bis 52° schmolz. Die Ursache für diese Differenz liegt nach den inzwischen von uns gemachten Beobachtungen ohne Zweifel darin, dass unsere Säure nicht völlig rein war, wie sich daraus ersehen liess, dass beim Wiederauflösen derselben in Wasser kleine syrupöse Flüssigkeitströpfchen, freilich nur in sehr geringer Menge, zurückblieben <sup>6)</sup>. Wir stellten daher aus inactivem Leucin eine neue Quantität der Oxysäure dar und reinigten dieselbe in der früher beschriebenen Weise; zum Ausschütteln der Säure aus der wässrigen Flüssigkeit verwendeten wir aber in diesem Falle reinen, über Natrium rectificirten Aether; ferner liessen wir die nach dem Verdunsten des Aethers zurück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 669—673.

<sup>2)</sup> Ich benutze diese Gelegenheit, um eine nicht völlig richtige Angabe zu corrigiren, welche in der ersten Mittheilung über die Löslichkeit der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure gemacht ist. Auf S. 670 in der 27. Zeile von oben muss es heissen: »105.9 Th. Wasser bei 15°« statt »105 Th. Wasser bei 13°«.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 7, 1109.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 10, 231.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 209, 240.

<sup>6)</sup> Vielleicht hatte sich beim Eindunsten der Säurelösung eine geringe Quantität eines Anhydrids (vergl. darüber Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, II. Auflage, Bd. 1, S. 523) oder eines Esters gebildet. Letzteres würde wohl möglich sein, falls der zum Ausschütteln der Säure verwendete Aether nicht frei von Alkohol war.

bleibende wässrige Säurelösung nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure eindunsten. Die so erhaltene Oxysäure, welche sich ohne Rückstand in Wasser löste, schmolz bei  $54.5^{\circ}$ , nachdem sie zuvor aus Wasser umkrystallisiert worden war; ihr Schmelzpunkt stimmte nun also mit demjenigen der von Erlenmeyer und Sigl entdeckten Säure überein.

Sodann haben wir die synthetisch dargestellte  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure noch in einem zweiten Versuch der Einwirkung von *Penicillium glaucum* ausgesetzt. Für das dabei erhaltene optisch-active Product wurde in salzsaurer Lösung  $[\alpha]_D = -17.0^{\circ}$  gefunden — ein Resultat, welches mit dem früher erhaltenen<sup>1)</sup> genügend übereinstimmt.

Ferner wurde auch die aus der Gährungsacpronsäure dargestellte  $\alpha$ -Amidosäure unter den in unserer ersten Mittheilung angegebenen Versuchsbedingungen mit *Penicillium glaucum* behandelt. Es liegen uns darüber drei Versuche vor; alle drei lieferten optisch-active Modificationen jener Amidosäure. Für das Drehungsvermögen derselben in salzsaurer Lösung ergaben sich folgende Zahlen<sup>2)</sup>:

1.  $[\alpha]_D = -26.0^{\circ}$
2.   >  $= -26.5^{\circ}$
3.   >  $= -22.1^{\circ}$

Die in solcher Weise gewonnenen Producte zeigten also beträchtlich stärkeres Drehungsvermögen, als die in gleicher Weise aus dem inactiven Leucin und aus der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure dargestellten activen Isomeren; ein Befund, welcher neben den übrigen von uns aufgeführten Versuchsergebnissen den Beweis dafür liefert, dass die aus Gährungsacpronsäure dargestellte  $\alpha$ -Amidosäure verschieden von dem von uns untersuchten Leucin ist.

Dass die im dritten Versuch erhaltene active Substanz etwas schwächeres Drehungsvermögen besass, als die im 1. und 2. Versuch gewonnenen Producte, lässt sich wohl durch die Annahme erklären, dass der ersteren noch etwas von der inactiven Amidosäure beige-mengt war.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei diesen Versuchen Hr. S. Frankfurt Hilfe geleistet hat, wofür ich ihm hier meinen Dank ausspreche.

Zürich. Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Vergl. unsere erste Mittheilung, S. 671.]

<sup>2)</sup> Die für diese Bestimmungen verwendeten Lösungen waren 4 — 5 procentig. In Betreff der Details verweise ich auf die ausführlichere Publikation.

9. Angelo Angeli: Ueber einen neuen Uebergang vom Campher zur Camphersäure.

(Eingegangen am 7. Januar.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Dioxime<sup>1)</sup> habe ich Gelegenheit gehabt, verschiedene von den leichter zugänglichen Nitrosoketonen darzustellen und auf ihr Verhalten zu prüfen.

Obgleich ich mich vor der Hand mit der Constitution des Camphers nicht zu beschäftigen beabsichtige, möchte ich doch, im Interesse der Fachgenossen, welche dieses Gebiet bearbeiten, die folgende nicht uninteressante Beobachtung, welche sich auf den Nitrosocampher bezieht, mittheilen.

Analog der Umwandlung des Phenanthrenchinonoxims in das Imid der Diphensäure<sup>2)</sup> lässt sich, wie ich gefunden habe, der Nitrosocampher glatt in das Imid der Camphersäure umwandeln.

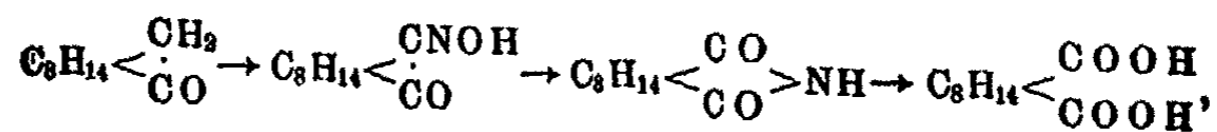
Zu diesem Zwecke braucht man nur Nitrosocampher mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure fünf Minuten lang auf dem Wasserbade zu erwärmen. Versetzt man dann die braungefärbte Lösung mit Wasser, so scheiden sich weisse Nadeln ab, welche leicht durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden können. Der so erhaltene Körper bildet farblose Blätter, welche bei 243° schmelzen, aber schon etwas über 100° sublimiren.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen bewiesen, dass hier in der That das Camphersäureimid vorlag.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> Proc.: C 66.29, H 8.28; gef. Proc.: C 66.04, H 8.49.

Die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung stimmen mit den Angaben Winzer's<sup>3)</sup> überein.

Das Imid der Camphersäure ist bisher ausschliesslich aus der Säure oder deren Derivaten erhalten worden, erstere aber wurde bisher nur durch Oxydation des Camphers dargestellt. Bei solchen Oxydationsvorgängen lässt sich jedoch die Reaction nicht immer eindeutig beurtheilen und ist daher die oben beschriebene Umwandlung nicht ohne Bedeutung



da sie beweist, dass die Carboxyle der Camphersäure von der im Campher enthaltenen —CO—CH<sub>2</sub>-Gruppe herrühren.

Alle Formeln für den Campher und die Camphersäure, welche dieser Forderung nicht entsprechen, stehen mit der geschilderten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1956 und Gazz. Chim. Italiana 22, 2. 445.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2356.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 257, 308.

Beobachtung im Widerspruch; besonders hervorheben möchte ich noch, dass die Annahme J. N. Collie's<sup>1)</sup>, nach welchem bei der Ueberführung des Camphers in Camphersäure eine tiefgehende moleculare Umlagerung erfolgen soll, überflüssig erscheint.

Ich beabsichtige meine Untersuchungen über den Nitrosocampher fortzusetzen, um namentlich seine Umwandlung in das entsprechende Dioximhyperoxyd und dessen Derivate zu erstreben.

Bologna, chemisches Laboratorium der Universität.

#### 10. Max Rosenfeld: Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium.

(Eingegangen am 7. Januar.)

Die »Referate« zu No. 15 dieser Berichte vom Jahre 1892 bringen S. 720 die Notiz über einen von G. T. Moody (Proc. Chem. Soc. 1891, 20) beschriebenen Versuch über die »Verbrennung von Magnesium im Wasserdampf«, welcher seinem Inhalte und der Form der Ausführung nach im Wesentlichen mit einem von mir im Jahre 1882 in diesen Berichten (XV, 161) veröffentlichten Vorlesungsversuch ganz übereinstimmt.

Dies veranlasst mich zur Mittheilung, dass sich die Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium einfacher und eleganter als nach den bisher bekannten Methoden ausführen lässt, wenn man das Metall nicht in Bandform, sondern als Pulver verwendet. Die Reaktionsverhältnisse gestalten sich in diesem Falle sowohl wegen der grossen Oberfläche, welche das feinvertheilte Magnesium dem einwirkenden Wasserdampfe darbietet, als auch wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Magnesium im pulverförmigen Zustande auf die Entzündungstemperatur gebracht werden kann, viel günstiger, als bei der Anwendung compacten Metalls.

Zur Ausführung des Versuches bringt man 0.5 bis 1 g Magnesiumpulver in ein kurzes Stück Verbrennungsrohr, welches einerseits mit einer Gasentwicklungsröhre und andererseits mit einem 40 ccm Wasser enthaltenden Glaskolben von 500 ccm Rauminhalt verbunden ist. Um die Reaction nicht zu stürmisch zu gestalten, ist es nothwendig, sowohl die mit Metall beschickte Röhre, als auch das im Kolben befindliche Wasser vorsichtig zu erhitzen. Zu diesem Zwecke erwärmt man zuerst die Röhre auf die Weise, dass man die Flamme eines Gasbrenners mit der Hand hin und her bewegt, und leitet sodann durch schwaches Erhitzen des Kolbens nur so viel Wasserdampf über

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1116.

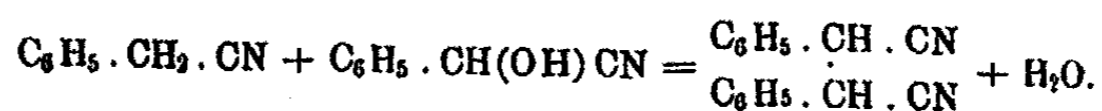
das Magnesium, dass dasselbe nicht zum Brennen gelangt, sondern nur verglimmt. Man erhält so einen ruhigen, gleichmässigen Wasserstoffstrom und die Röhre wird dabei nicht schadhaf. Will man jedoch die blendende Lichterscheinung zeigen, mit welcher das Magnesium im Wasserdampfe verbrennt, so leitet man über das durch eine Flamme erwärmte Metall einen raschen Wasserdampfstrom. Obgleich in diesem Falle die Röhre an der Stelle, wo das Magnesium verbrennt, springt, so geschieht dies jedoch immer erst in einem Zeitpunkte, in welchem sich bereits in dem mit der Gasentwicklungsöhre in Verbindung stehenden Cylinder eine für die Versuchszwecke genügende Menge Wasserstoff angesammelt hat. Zur Schonung des Glasrohres kann übrigens auch die Verbrennung des Magnesiumpulvers im Porzellanschiffchen vorgenommen werden, in welchem Falle ebenfalls zur Erhitzung des Metalles bei der Ausführung des Versuches die Wärme einer einzigen Gasflamme mehr als hinreicht.

Teschen, Laboratorium der K. K. Staatsrealschule, Januar 1893.

#### 11. Alexander Smith: Ueber Condensation mittelst Cyankalium.

(Eingegangen am 7. Januar.)

Vor einigen Monaten haben Chalanay und Knoevenagel eine Mittheilung »Ueber raumisomere Diphenylbernsteinsäurenitrile« veröffentlicht<sup>1)</sup>, worin sie die condensirende Wirkung des Cyankaliums besprechen. Diese Forscher haben nämlich gefunden, dass Benzylcyanid und Mandelsäurenitril sich bei Anwesenheit von Cyankalium zu Diphenylbernsteinsäurenitril vereinigen nach der Gleichung

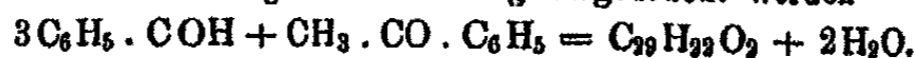


In einer Fussnote erwähnt Knoevenagel weiter eine ähnliche Einwirkung von Cyankalium auf eine Mischung von Benzylcyanid und Benzoin, wobei eine bei 180—182° schmelzende Verbindung entsteht. Er verspricht eine eingehende Untersuchung der Richtungen, nach welchen sich die condensirende Wirkung des Cyankaliums verallgemeinert. Da ich mich seit drei Jahren mit demselben Gegenstand beschäftige, so sehe ich mich veranlasst, um unnöthige Wiederholungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 289. Ihre Berührung mit meiner Untersuchung ist mir leider erst jetzt (December) durch ein Citat in einer Mittheilung von Claisen im 16. Hefte dieser Berichte zur Kenntniss gekommen.

bei der Arbeit zu vermeiden, meine bisherigen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen.

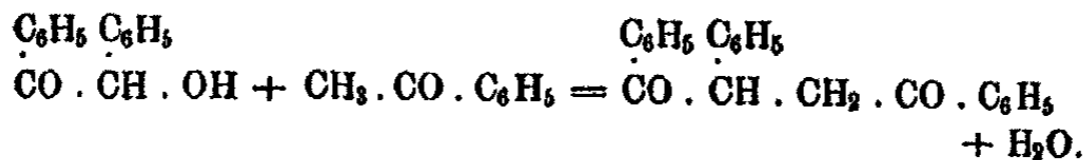
Die condensirende Wirkung des Cyankaliums wurde von mir zuerst bemerkt, gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung desselben auf Gemische von Aldehyden mit Ketonen, die ich in der Hoffnung unternahm Homologe des Benzoin durch Addition zu gewinnen. Eine Lösung von Benzaldehyd und Acetophenon in verdünntem Alkohol, mit etwas Cyankalium gekocht, lieferte eine grosse Masse eines schwerlöslichen Körpers, der bei 229° schmolz und die Zusammensetzung  $C_{29}H_{29}O_2$  zu haben schien. Die Entstehung desselben kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden



Die Einheitlichkeit dieses Körpers wurde aber durch spätere Versuche in Frage gestellt.

#### Condensation von Benzoin mit Acetophenon.

Da das Cyankalium mit dem Benzaldehyd allein Benzoin bilden musste, so wurde zunächst versucht, eine Reaction zwischen Benzoin und Acetophenon bei Anwesenheit von Cyankalium herbeizuführen. Die Einwirkung vollzog sich in der That ganz glatt und es entstand Desylacetophenon<sup>1)</sup> in guter Ausbeute.



Der Körper zeigt alle Eigenschaften der 1:4-Diketone. In concentrirter Schwefelsäure in der Kälte stehen gelassen, bildet es Triphenylfarfuran. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht Triphenylpyrrol, während Phosphorpentasulfid das entsprechende Thiophenderivat erzeugt. Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin haben diese Ansicht bestätigt. Es entsteht nämlich beim Erhitzen mit ersterem in Eisessiglösung ein Orthodiazin- (Oiazin)-derivat. Hydroxylamin liefert ein Mono- und ein Dioxim. In Chloroformlösung vermag es nicht Brom aufzunehmen. Ein ungesättigtes Derivat des Desylacetophenons ist das von Japp und Miller<sup>2)</sup> entdeckte Anhydroacetophenonbenzil.

Die Darstellung und Eigenschaften des Desylacetophenons wird a. a. O. ausführlich beschrieben.

Neben dem Desylacetophenon entsteht auch in beträchtlicher Menge eine andere Substanz, welche, wegen ihrer Schwerlöslichkeit

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 57, 1890, 643. Diese Berichte 23, 636c. Diese Mittheilung scheint Hrn. Knoevenagel entgangen zu sein.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 47, 1885, 35; 51, 1887, 429; diese Berichte 18, 188; 20, 422c.

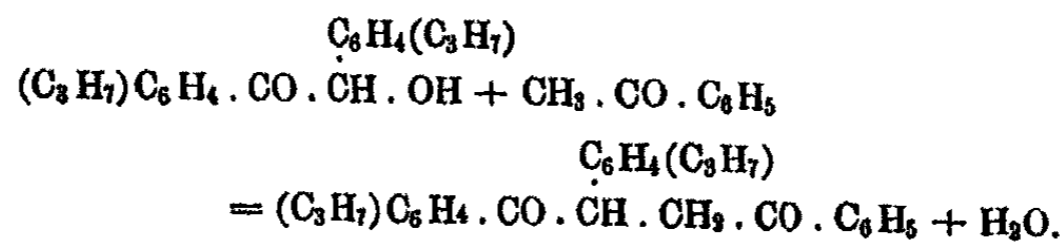


selbst in kochendem Eisessig, bis jetzt nicht rein dargestellt worden ist. Portionen derselben, die zu verschiedenen Zeiten dargestellt wurden, sahen ganz rein aus und schmolzen sehr scharf, jedoch bei sehr verschiedenen, zwischen 229 und 255° liegenden Temperaturen. Sie besteht wohl aus zwei oder mehr verschiedenen Verbindungen bezw. Isomeren. Da sie Brom aufnimmt, kann sie eine ungesättigte Verbindung enthalten. Bei den später beschriebenen Versuchen mit Cuminoïn bezw. Piperonoïn tauchten immer ähnliche Verbindungen auf. Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

Da es nun vor auszusehen war, dass die Einwirkung auf der einen Seite durch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Benzoïn und vermuthlich auch einer benachbarten Carboxylgruppe, auf der anderen Seite durch die Condensationsfähigkeit der Methylwasserstoffe des Ketons bedingt war, lag es auf der Hand, ähnliche Versuche mit Cuminoïn, Furoïn, Anisoïn, Piperonoïn und Ketol anzustellen.

#### Condensation von Cuminoïn und Piperonoïn mit Acetophenon.

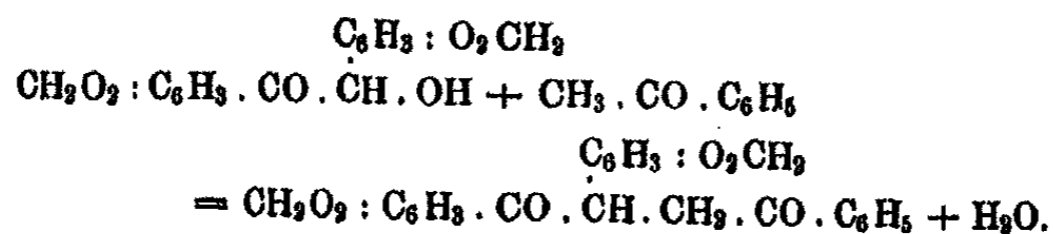
Bei dem Cuminoïn verläuft die Reaction, wie mein Assistent, Hr. J. H. Rausom, gefunden hat, sehr glatt.



Ueber diese aus Cuminoïn und Acetophenon entstehende Verbindung wird weiter unten berichtet.

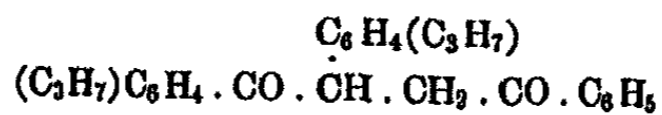
Es ist schwer eine bequeme Benennung dieser und der später zu erwähnenden Verbindung aus Piperonal zu wählen. Das Präfix Desyl-, welches das Radical des Desoxybenzoïns bezeichnet, kann nämlich mit gleichem Rechte für die entsprechenden Radicale des Desoxycuminoïns und Desoxypiperonoïns benutzt werden. Die Verbindungen, welche aus der Vereinigung des Phenacyls,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  mit Benzoïn, Cuminoïn u. s. w. nach Verlust von Hydroxyl entstehen, dürften sämmtlich Desylacetophenon heissen. Der Name Diisopropyl-desylacetophenon ist für die Constitution nicht ganz bezeichnend, während eine genauere Ausführung dieses Principis, oder gar eine Ableitung der Constitution von dem Stilben, zu ungeheuer langen Namen führen würde, weil das Präfix Desyl- schon vielfach für Derivate des Desoxybenzoïns, wie Desylphenol, Desyllessigsäure u. s. w. gebraucht worden ist, so darf man auch den Namen Desylacetophenon stehen lassen. Für das aus Cuminoïn entstandene Derivat aber schlage ich den Namen Phenacyl-desoxycuminoïn vor.

Die Versuche mit den vier anderen Ketolen sind vorläufig unterbrochen, um später nach Beendigung der in anderen Richtungen angestellten Untersuchungen, wieder aufgenommen zu werden. Es ist aber klar, dass die Reaction, wenigstens in dieser Richtung, ganz allgemein ist. Das Piperonin liefert z. B. mit Acetophenon sehr leicht eine bei 155° schmelzende Verbindung. Dieselbe ist wohl das erwünschte Condensationsproduct, deren Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird.



Nach der oben besprochenen Nomenclatur käme ihm der Name Phenacyldesoxypiperonin zu.

Phenacyldesoxycuminin,



Da die zur Bereitung des Cuminins von Rösler<sup>1)</sup> angegebene Vorschrift gewöhnlich zu sehr schlechten, sehr oft auch zu gar keinen Ausbeuten führte, habe ich es zweckmässig gefunden, dieselbe in der Weise abzuändern, dass bloss 5 g Cuminol statt 10 g auf einmal verarbeitet werden; auch darf das Kochen nicht länger als eine Stunde dauern.

Zur Darstellung des Phenacyldesylcuminins werden 3 g Cuminin mit 1.3 g Acetophenon und 0.5 g Cyankalium in einer Mischung von 12 g Alkohol mit 6 g Wasser 3—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelgelb und schliesslich scheidet sich ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sehr dicht wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisation aus Alkohol bildet derselbe federartige Büscheln von weissen Nadeln, die bei 145° schmelzen.

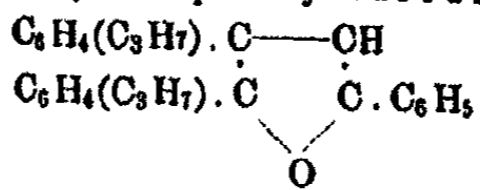
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2$  Proc.: C 84.42, H 7.53; gef. Proc.: C 84.57, H 7.40.

Es ist in kaltem Benzol und Aether ziemlich löslich. In kochendem Eisessig ist es leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in weissen Nadeln ab.

Um die Constitution des Phenacyldesoxycuminins festzustellen, wurde dasselbe in das entsprechende Furfuranderivat übergeführt. Dies geschieht, wie bei allen 1:4-Diketonen, sehr leicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 323.

*α*-β-Dicumyl-*α*'-phenylfurfuran,



Etwas Phenacyldesoxyuminoïn wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Mischung einige Stunden stehen gelassen. Beim Eingiessen in kaltes Wasser schied sich eine weisse Masse aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dünne, weisse Tafeln bildete, welche bei 85° schmolzen.

Analyse: Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O Proc.: C 88.42, H 7.36; gef. Proc.: C 88.76, H 7.31.

Die Umwandlung war also unter Wasserverlust regelmässig verlaufen.

Das Dicumylphenylfurfuran ist in warmem Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich.

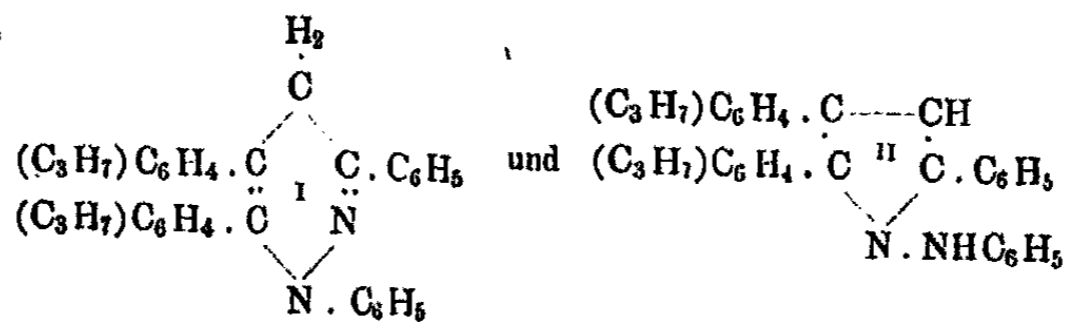
Einwirkung von Phenylhydrazin.

Etwas Phenacyldesoxyuminoïn wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig gelöst und das Ganze 2—3 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Beim Abkühlen fielen kleine Nadeln in reichlicher Menge aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildeten sie Büschel von feinen Nadeln, die bei 162—163° schmolzen. Die Reaction scheint wie beim Desylacetophenon unter Verlust von zwei Molekülen Wasser zu verlaufen.

Analyse: Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> Proc.: N 5.96; gef. Proc.: N 6.11.

Das Phenylhydrazon ist in kaltem Benzol und Aether sowie in siedendem Eisessig löslich.

Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so sind zwei verschiedene Formeln denkbar.



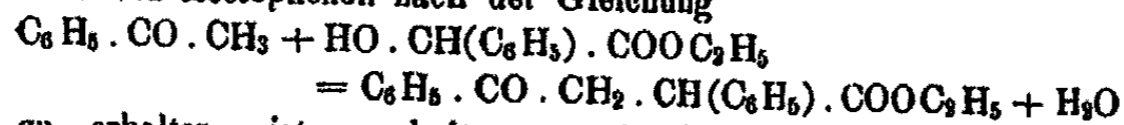
Nach I hätte man es mit einem Orthodiazin zu thun, während II vom Pyrrol abgeleitet ist. Das Hydrazon des Desylacetophenons halte ich für ein Orthodiazinderivat, weil Phenylamidoderivate so gut wie unbekannt waren. Knorr<sup>1)</sup> schlägt diese Constitution für ein Phenylhydrazon des Diacetbernsteinsäureesters vor. In der letzten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2058; 18, 304; Ann. d. Chem. 286, 294.

Zeit hat Klingemann<sup>1)</sup> eine ähnliche Constitution für einige andere Verbindungen beansprucht. Wie er bemerkt, gewinnt diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit durch die von mir constatirte Zersetzung des Hydrazons des Desylacetophenons durch längeres Kochen mit Essigsäure in 1, 2, 4, 5-Tetraphenylpyrrol. Doch muss man ihm zugeben, dass die Constitution in keinem einzigen Falle auch nur mit einiger Gewissheit nachgewiesen ist. Ich bin damit beschäftigt, die Producte der trockenen Destillation dieser Hydrazone zu untersuchen, in der Hoffnung, dass dadurch etwas Licht auf das Problem geworfen werden wird.

Was nun die Verallgemeinerung der Wirkung des Cyankaliums betrifft, so wurden Versuche in sehr vielen Richtungen angestellt, und haben die Resultate in mehreren Fällen Gründe zu einer Fortsetzung derselben geliefert. Bei dem Aceton ist die Untersuchung abgeschlossen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Mittheilung beschrieben. Ueber die anderen hoffe ich bald mittheilen zu können.

Einige negative Resultate sind auch bemerkenswerth ausgefallen. Ein Versuch z. B., Phenacylphenyllessigsäureester aus Mandelsäureester und Acetophenon nach der Gleichung



zu erhalten, ist gescheitert, wahrscheinlich, weil das Cyankalium zur Verseifung des Esters verbraucht wurde. Ueberhaupt scheinen die Säureester für diese Reaction un verwendbar zu sein. Ein Versuch von Knoevenagel macht es aber wahrscheinlich, dass dieselbe mit den entsprechenden Nitrilen gelingen würde.

Crawfordsville, Ind. Laboratorium des Wabash College.

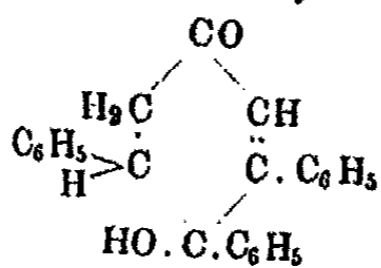
## 12. Alexander Smith: Ueber die Condensation von Aceton mit Benzoin mittels Cyankalium.

(Eingegangen am 7. Januar.)

In der vorangehenden Mittheilung wurde die condensirende Einwirkung von Spuren von Cyankalium auf Mischungen von Acetophenon mit verschiedenen Ketolen besprochen. Da eine ähnliche Einwirkung bei Ketonen der Fettreihe auch zu erwarten war, wurde das Verhalten von Benzoin mit Aceton untersucht. Es konnte ohne Schwierigkeit eine Substanz der Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$  dargestellt werden. Im folgenden wird über die Bildungsweise und Eigenschaften dieses Körpers berichtet. Derselbe schien ein

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 105.

## Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol,

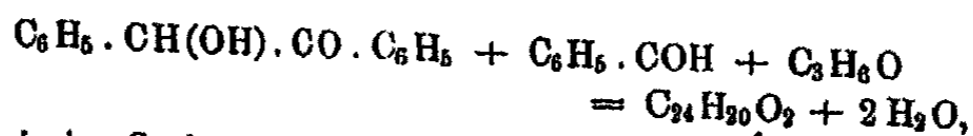


zu sein.

Am besten lässt sich diese Substanz durch Erhitzen von 15 g Benzoin und 5 g Aceton mit 30 g Alkohol, 1—2 g Wasser und 1 g Cyankalium in einem Einschmelzrohr bereiten. Die Erhitzung dauert 3—4 Stunden und die Temperatur darf dabei 110° nicht übersteigen. Wenn die Erhitzungsdauer zu lang oder die Temperatur zu hoch ist, so tritt eine Verharzung ein, welche die Reinigung etwas erschwert. Beim Erkalten findet sich das Rohr mit einer Masse langer, weisser Nadeln gefüllt, die von einer gelben Flüssigkeit durchtränkt ist. Beim Öffnen des Rohres ist kein Druck zu bemerken. Der Rohrinhalt wird auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol und später Eisessig mehrmals gewaschen. Die zurückgebliebene Substanz kann aus Eisessig umkrystallisiert werden. Sie besteht aus langen, dünnen weissen Nadeln, die bei 248° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4.5 g.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$  Proc.: C 84.70, H 5.88; gef. Proc.: C 84.54, H 6.02.

Die Einwirkung war daher nach folgender Gleichung<sup>1)</sup> verlaufen:



wobei eine Spaltung eines Theiles des Benzoin in Benzaldehyd angenommen werden muss. Spätere Versuche haben diese Annahme vollkommen bestätigt.

Die Substanz ist in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol unlöslich. Aus heissem Alkohol und Benzol lässt sie sich umkrystallisieren.

Japp und Raschen<sup>2)</sup> beschreiben eine Verbindung, die sie aus Benzoin und Aceton mit alkoholischer Kalilösung erhalten haben. Sie geben den Schmelzpunkt bei 249—250° an, und ihre Analysen haben zu der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$  geführt. Diese Verbindung haben sie<sup>3)</sup> zuerst bei Versuchen der Condensationsproducte aus Aethylalkohol und Benzoin zu erhalten, in Händen gehabt. Anfangs haben

<sup>1)</sup> vergl. Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon in der vorangehenden Mittheilung.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. LVII, 1890, 783. Diese Berichte 23, Ref. 640.

<sup>3)</sup> Proc. chem. Soc. 20. Mai 1886, 203.

sie ihr die Formel  $C_{46}H_{40}O_4$  zugeschrieben, indem sie glaubten, dass sie aus Alkohol und Benzofn entstand. Später haben sie<sup>1)</sup> erkannt, dass die Reaction auf der Anwesenheit einer Verunreinigung im Alkohol beruht.

Dieser Körper ist mit dem meinigen identisch. Die Formel  $C_{34}H_{28}O_3$ , welche 84.30 pCt. Kohlenstoff und 5.78 pCt. Wasserstoff fordert, ist aber mit meiner Analyse gar nicht vereinbar. Allein ich hatte schon damals, als sie<sup>2)</sup> die Notiz darüber veröffentlichten, mehrere Derivate desselben dargestellt, welche die Formel  $C_{24}H_{20}O_2$  vollständig bestätigten. Ich habe den Körper nach ihrer Angabe dargestellt und gefunden, dass er sich in allen Beziehungen dem meinigen ähnlich verhält. Nur bei der Darstellung der unten beschriebenen acetylierten Verbindung fand ich, dass Acetylchlorid gebraucht werden musste, weil Essigsäureanhydrid und eine Spur Zinkchlorid nur sehr langsam und unvollständig einwirkten. Bei der mittels Cyankalium bereiteten Verbindung vollzieht sich die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid innerhalb zwei Stunden. Diese Abweichung beruht wohl auf einem physikalischen Aggregations-Unterschied.

Um auf die Constitution dieser Substanz etwas Licht zu werfen, wurde sie zunächst mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin behandelt.

#### Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Ein Molekül der Substanz wurde mit drei Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol unter Rückfluss gekocht. Nach einiger Zeit geht alles in Lösung und später fängt eine Ausscheidung des Oxims an. Beim Erkalten fällt dasselbe in feinen weissen Nadeln reichlich aus. Es wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. In reinem Zustande schmilzt es bei  $233 - 234^\circ$ . Die Analyse giebt Zahlen, die auf ein Monoxim stimmen.

Ber. für  $C_{24}H_{21}O_2N$  Proc.: N 3.9; gef. Proc.: N 3.5.

Das Monoxim ist in warmem Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, in Ligroin nur sehr wenig löslich.

Das Hydrazon erhält man am besten, indem man eine Mischung von 1 Mol. des Tetrahydrobenzolderivats mit 2 Mol. in Eisessig gelöstem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Das Product fällt beim Abkühlen in gelben Nadeln aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden können. Bei der Umkrystallisation geht viel verloren, wegen der Abneigung der Substanz wieder auszufallen. Nach längerem Stehen erhält man feine, gelbe Nadeln, die bei  $197^\circ$  schmelzen.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. XLIX, 1886, 832.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. LVII, 1890, 783.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}ON_2C_6H_5$  Proc.: N 6.5; gef. Proc.: N 6.3.

Es liegt also ein Monophenylhydrazon vor.

Zur weiteren Aufklärung der Constitution der Substanz wurde nun die

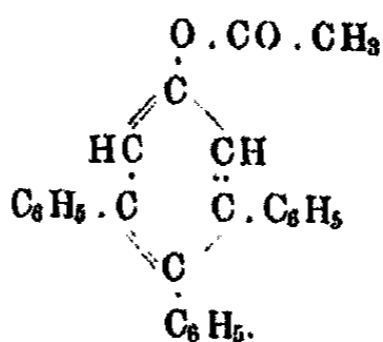
#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid

versucht. Das Tetrahydrobenzolderivat wurde mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht. Dabei wird die Einwirkung durch Hinzufügung einer Spur Zinkchlorid sehr erleichtert. Aus dem erkalteten Gemisch scheidet sich das Acetylderivat in langen Nadeln ab. Aus Eisessig umkrystallisirt schmilzt es bei  $189^\circ$ . Später fand ich, dass dasselbe Ziel durch Kochen des Ausgangsmaterials in Essigsäurelösung mit überschüssigem Acetylchlorid noch leichter erreicht werden kann.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}O_2$  Proc.: C 85.71, H 5.49; gef. Proc.: C 85.76, H 5.38.

Es hat also eine Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Abscheidung eines Moleküls Wasser stattgefunden.

Die Constitution des Acetylderivats scheint folgende zu sein:



Es ist also das acetylrte Triphenylphenol und in der That entsteht daraus durch Verseifung

#### Triphenylphenol, $C_6H_2(C_6H_5)_3OH$ .

Man erwärmt das Acetyltriphenylphenol mit alkoholischem Kali einige Minuten auf dem Wasserbad, setzt verdünnte Salzsäure hinzu und saugt die breiartige Masse auf einem Filter ab. Das amorphe Triphenylphenol wird aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet flache, federartige Nadeln, die bei  $226^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}O$  Proc.: C 89.44, H 5.59; gef. Proc. C 89.23, H 5.75.

Das Triphenylphenol krystallisirt aus heissem Alkohol in dicken Nadeln. Es ist in Benzol und Chloroform etwas löslich. In Kalilauge ist es merkwürdigerweise unlöslich. Dies ist aber bei mehrfach substituirten Phenolen nicht unbekannt. Das Mono- und Dibenzylthymol von Mazzara<sup>1)</sup> sind dem Triphenylphenol in dieser

<sup>1)</sup> Gazzetta 11, (1881), 350. Berichte 14, 2834.

Beziehung ähnlich. Wie diese wird es in Benzollösung von Natrium angegriffen. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit Phenylhydrazin fand keine Einwirkung statt. Bemerkenswerth war es, dass das Acetylderivat durch dasselbe Reagens in essigsaurer Lösung einfach verseift wird.

Um den entsprechenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurde das Triphenylphenol über Zinkstaub destillirt. Es entsteht dabei eine bei  $157^{\circ}$  schmelzende Verbindung die wohl das erwartete 1, 2, 3-Triphenylbenzol ist. Die Verflüchtigung von einer grossen Menge unzersetzten Triphenylphenols hat die Reinigung des Kohlenwasserstoffs ausserordentlich erschwert. Ich habe leider eine zu einer Analyse hinreichende Menge der reinen Substanz nicht erhalten können. Das reine Product ist in Benzol sehr löslich. Es krystallisiert aus Eisessig in federartigen Nadeln. Das isomere *s*-Triphenylbenzol ist von Berthold und Engler<sup>1)</sup> und später von Béhal<sup>2)</sup> dargestellt worden und schmilzt bei  $169^{\circ}$ — $170^{\circ}$ . Schmidt und Schultz<sup>3)</sup> haben bei der Bildung von Diphenyl aus Benzol ein von ihnen Benzerythren genannte Substanz erhalten, die bei  $207^{\circ}$ — $208^{\circ}$  schmolz und die Zusammensetzung  $C_{24}H_{18}O$  besass. Sie vermutheten, dass sie ein Isomeres des *s*-Triphenylbenzols sei.

#### Constitution der Substanz, $C_{24}H_{20}O_2$ .

Die oben beschriebenen Umwandlungen deuten ziemlich klar auf die angegebene Constitution hin. Die Ansicht, dass die Ringschliessung schon bei der Entstehung der Substanz  $C_{24}H_{20}O_2$  eingetreten ist, und nicht erst bei der Acetylierung derselben, wird durch folgende Thatsachen bestätigt. Der Schmelzpunkt ist sehr hoch. In Chloroformlösung nimmt sie kein Brom auf. Gegen oxydirende Mittel ist sie ausserordentlich beständig. Verschiedene Oxydationsmittel lieferten immer nur Benzoesäure. Durch Destillation über Zinkstaub erhielt man dieselbe bei  $157^{\circ}$  schmelzende Substanz wie aus Triphenylphenol und in gleicher Menge. Es muss auch erwähnt werden, dass ich auf keine Weise ein Molekül Wasser direct und glatt abzuspalten vermochte; ein Vorgang, der, wenn obige Formel richtig ist, doch von vorne herein leicht erscheint. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird ein Theil in Triphenylphenol umgewandelt.

Was nun die Theorie der Bildung dieser Substanz betrifft, so darf man nicht sagen, dass alles ganz klar ist. Doch habe ich einige weitere Erfahrungen gemacht, welche die Aufstellung einer Theorie gestatten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1123.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 144 c.

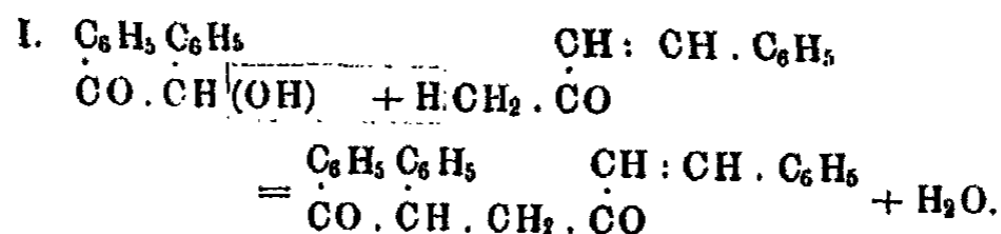
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 203, 134.



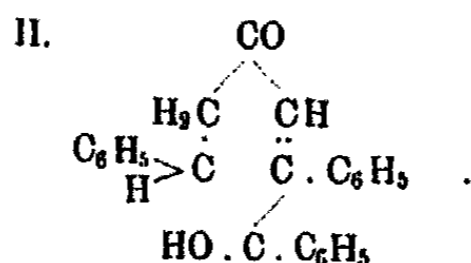
Von einer Discussion der verschiedenen Theorien der Benzoinbildung ganz abgesehen, scheint hier die Annahme zu genügen, dass Cyankalium wie schwaches Kali einwirkt. Wenn diese Theorie auch für die Benzoinbildung selbst gilt, so muss dem Benzaldehyd zunächst Wasser addirt und dann anderweitig wieder abgespalten werden.

Bei dem Acetonderivat wirkt wohl zunächst der aus Benzoin entstandene Benzaldehyd unter Bildung von Benzalaceton ein.

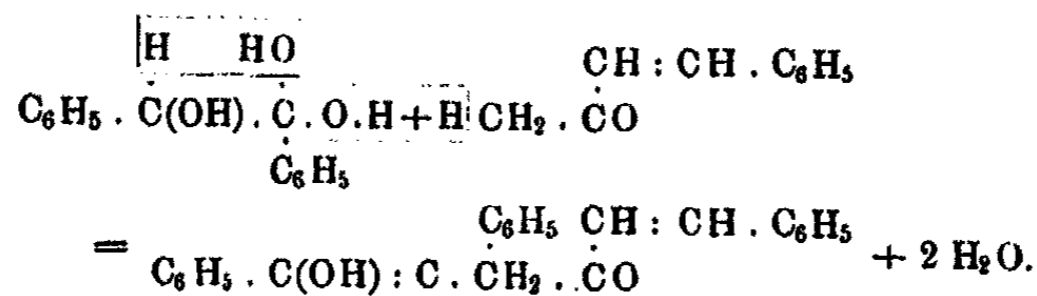
Dann reagirt damit das Benzoin in ähnlicher Weise wie bei der Bildung von Desylacetophenon.



Dann erfolgt Umlagerung und Ringschliessung und es entsteht:



Die kaliähnliche Einwirkung des Cyankaliums ist um so mehr wahrscheinlich, als, wie oben erwähnt wird, dieselbe Verbindung auch durch Condensation vermittelt verdünnter Kalilauge entsteht. Es ist natürlich möglich, auch die zweite Stufe durch Anlagerung von Wasser zu repräsentiren. In diesem Falle müsste die Bildung des Desylacetophenons durch eine ähnliche Addition erklärt werden und es käme ihm eine andere Constitution zu.

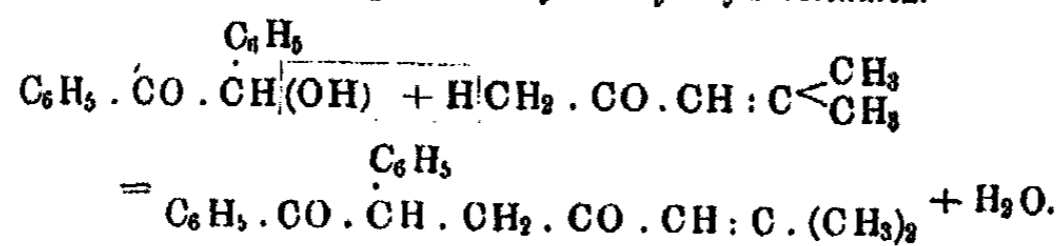


Da aber die Verbindung kein Brom aufnimmt, so halte ich die erste Annahme für die wahrscheinlichere.

Wenn nun der Verlauf der Reaction der obige war, so liesse es sich erwarten, dass Benzoin mit Benzalaceton dieselbe Verbindung liefern würde. Diese Vermuthung hat sich auch völlig bestätigt. Werden je ein Mol. Benzoin und Benzalaceton in verdünntem Alkohol mit etwas Cyankalium zwei Stunden gekocht, so fällt das Tetrahydro-

benzolderivat beim Erkalten reichlich aus. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigt es dieselben Eigenschaften und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Endlich wurde ein gleicher Versuch mit Benzoin und Mesityloxyd gemacht. In diesem Falle war eine Ringschliessung kaum denkbar. Die Kette sollte offen bleiben und die Reaction nach folgender Gleichung, unter Bildung von Desylmesityloxyd verlaufen.



Ganz wider Erwarten entstand in reichlicher Menge dasselbe Tetrahydrobenzolderivat wie vorher, dessen Bildung nur durch Spaltung des Mesityloxyds möglich ist. Um eine wesentliche Verunreinigung des Mesityloxyds durch Aceton auszuschliessen, wurde dasselbe vor der Benutzung fractionirt. Es wird hierdurch also eine Stütze der obigen Theorie beigebracht.

Aus dem Reactionsproduct wurde auch eine bei 110—112° schmelzende Verbindung isolirt, die wohl das erwartete Desylmesityloxyd darstellt. Diese Substanz wird gelegentlich weiter untersucht werden.

Crawfordsville, Ind. Laborium des Wabash College.

### 13. E. Dreher und St. v. Kostanecki: Ueber die Constitution der Monooxyxanthone.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die von dem Einen von uns hervorgehobene Analogie zwischen den Oxyxanthonen und einigen in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen gab Veranlassung zu einer eingehenderen Untersuchung der Hydroxylabkömmlinge des Xanthons, von denen bis vor zwei Jahren nur sehr wenige bekannt waren. Erst die von Kostanecki und Nessler<sup>1)</sup> beschriebene Darstellungsweise gab ein Mittel an die Hand, neue Oxyxanthone in grösserer Zahl zu gewinnen. Besonders liess sie sich für die Darstellung der Monooxyxanthone verwerthen, welche, wie Kostanecki und Rutishauser<sup>2)</sup> mittheilten, alle vier nach unserer Theorie vorausgesehenen in der That erhalten werden konnten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1314.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1648.

Die Eigenschaften der Monoxyxanthone weichen jedoch wie bereits früher erwähnt, sehr auffallend von einander ab. Aus diesem Grunde haben Kostanecki und Nessler lange gezögert, dieselben als wirkliche hydroxylierte Xanthone aufzufassen, trotzdem ihre Entstehungsweise dafür sprach. Gerade diejenigen beiden Isomeren, welche in ihren Eigenschaften die grössten Unterschiede aufweisen, entstehen gleichzeitig aus Resorcin und Salicylsäure. Das eine dieser Oxyxanthone (das  $\alpha$ -Derivat) ist gelb und liefert ein sehr schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natronsalz, während das zweite ( $\beta$ -Oxyxanthon) farblos ist und sich sehr leicht mit nur äusserst schwach gelber Färbung in Natronlauge löst.

Wenn nun auch nach der Entdeckung des 2- und des 4-Oxyxanthons der Unterschied zwischen dem  $\alpha$ - und dem  $\beta$ -Monoxyxanthon kleiner erscheint, da die beiden ersteren einigermaassen den Uebergang von dem  $\alpha$ - zu dem  $\beta$ -Oxyxanthon bilden, so war es doch geboten, die Auffassung dieser Körper als Hydroxylsubstitutionsproducte des Xanthons durch einen experimentellen Beweis zu stützen.

Für das  $\alpha$ -Oxyxanthon hat bereits Graebe<sup>1)</sup> diesen Nachweis erbracht. Beim Destilliren über Zinkstaub erhielt er das Methylendiphenylenoxyd<sup>2)</sup>,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown O \end{array} C_6H_4$ . Auf demselben Wege haben auch wir nun den Zusammenhang des  $\beta$ -Oxyxanthons mit dem Xanthon nachgewiesen.

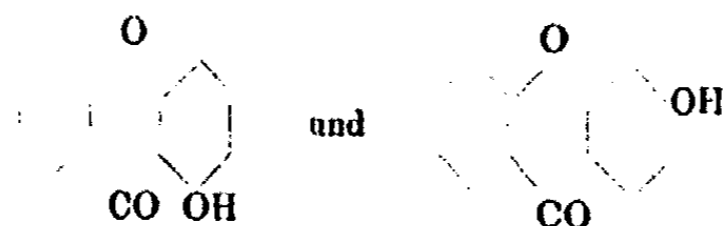
2 g des  $\beta$ -Oxyxanthons werden über Zinkstaub in üblicher Weise destillirt und das erhaltene, halb feste Destillat in heissem Alkohol aufgenommen. Die stark ziegelrothe Fluorescenz der Lösung konnte durch Kochen mit Thierkohle entfernt werden. Nach dem Verdünnen des Alkohols mit wenig Wasser und Einengen der Flüssigkeit krystallisirten kleine Blättchen aus, die sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz lösten und bei  $96^\circ$  schmolzen, somit schien Xanthen, das nach Graebe bei  $98.5^\circ$  schmilzt, vorzuliegen. Um dies aber sicher zu beweisen, haben wir sie durch Oxydation mittelst Salpetersäure in das Xanthon übergeführt, das sowohl durch seinen Schmelzpunkt als auch durch die charakteristische blaue Fluorescenz sicher als solches erkannt werden konnte.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 254, 299.

<sup>2)</sup> Wir schlagen vor, diesen Körper, der zum Xanthon in derselben Beziehung steht, wie das Anthracen zum Anthrachinon, der Einfachheit wegen als Xanthen zu bezeichnen. Dieser Name würde gestatten, die Derivate des Methylendiphenylenoxyds, welche bisher unter verschiedenen Namen beschrieben sind, übersichtlicher zu bezeichnen. Die von Claisen (Ann. d. Chem. 237, 261) als Benzal- $\beta$ -dinaphtyloxyd bezeichnete Verbindung würde z. B. Phenylidinaphtoxanthen heissen.

Durch die Feststellung, dass die als  $\beta$ -Oxyxanthon bezeichnete Verbindung ebenso wie das  $\alpha$ -Oxyxanthon in der That ein Monooxyxanthon ist, bestätigt sich die früher ausgesprochene Ansicht, dass die Stellung der Hydroxylgruppen die Eigenschaften der Oxyxanthone bedeutend modificirt. Ein klarer Ueberblick über die Funktion der einzelnen Hydroxyle lies sich aber nur dann erwarten, wenn die Constitution der vier isomeren Oxyxanthone vollständig aufgeklärt war. Wir haben es deshalb unternommen, die Stellung der Hydroxylgruppen im  $\alpha$ - und im  $\beta$ -Oxyxanthon zu bestimmen, was bisher mit Sicherheit noch nicht geschehen war.

Wie bereits erwähnt, entstehen die beiden genannten Monooxyxanthone durch Paarung der Salicylsäure mit Resorcin. Sie besitzen demnach die Constitutionsformeln:

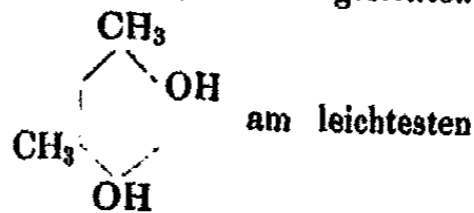


Die Frage, welche dieser Formeln das eine und welche das zweite Oxyxanthon vorstellt, suchten wir dadurch zu entscheiden, dass wir ein Homologes des Resorcins, das nur ein einziges Xanthonderivat liefern kann, mit der Salicylsäure paarten und die Eigenschaften des so entstehenden homologen Oxyxanthons mit denen der in Rede stehenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren verglichen. Dasjenige der beiden Isomeren, welches in seinen Eigenschaften dem Homologen ähnelt, wird die dem letzteren entsprechende Constitution besitzen. Da die beiden Monooxyxanthone so durchaus verschiedene Eigenschaften haben, so konnte jener Analogieschluss auf keine Schwierigkeiten stossen. Das rigorose Bedenken, dass der Eintritt von Methylgruppen die Eigenschaften der Monooxyxanthone wesentlich modificiren könnte, ist durch den Befund von Kostanecki und Nessler<sup>1)</sup> beseitigt, wonach die durch Copulirung des Orcins mit der Salicylsäure dargestellten Oxy-Methylxanthone mit den vom Resorcin derivirenden Oxyxanthonen vollständig analoge Eigenschaften aufweisen.

1-Oxy-2,4-Dimethylxanthon,  $C_{13}H_{10}O_2(CH_3)_2(OH)$ .

Von den bekannten Homologen des Resorcins, die der gestellten

Bedingung genügen, ist das *m*-Xylorcin



zugänglich. Die Paarung erfolgt nicht viel schwerer als mit dem Resorcin.

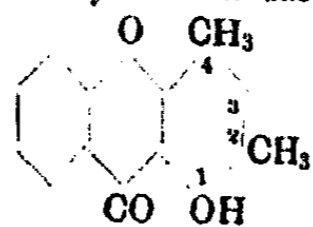
Wir haben das Gemisch von *m*-Xylorcin und Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid in kleinen Quantitäten aus einer Retorte destillirt und die im Halse der Retorte abgesetzten gelben Nadeln mit Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Natronlauge zu der heissen alkoholischen Lösung schied sich ein intensiv gelbes Natriumsalz ab, das selbst in kochendem Wasser vollständig unlöslich war. Diese Thatsache genügte schon, um in der entstandenen Verbindung ein Analogon des  $\alpha$ -Oxyxanthons zu erkennen.

Die Reindarstellung des Oxy-Dimethylxanthons lässt sich aber nicht mit derselben Leichtigkeit wie beim  $\alpha$ -Oxyxanthon bewerkstelligen. Während nämlich das  $\alpha$ -Oxyxanthon behufs seiner Trennung von dem gleichzeitig aus der Salicylsäure entstehenden Xanthon durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge in Lösung gebracht werden kann, lässt sich das Oxy-Dimethylxanthon wegen der Unlöslichkeit seines Natronsalzes auf diese Weise nicht isoliren. Wir waren gezwungen durch häufiges Krystallisiren des Rohproductes aus Alkohol eine Trennung vom Xanthon zu versuchen. Anfangs gelang dies nicht, da das Oxy-Dimethylxanthon bei Gegenwart von Xanthon keinen genügenden Unterschied in der Löslichkeit zeigt. Als wir aber durch Anwendung eines Ueberschusses an *m*-Xylorcin dafür sorgten, dass bei der Destillation nur wenig Xanthon entstand, liess sich der Rest des Xanthons durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen, und das reine Oxy-Dimethylxanthon erwies sich in diesem Lösungsmittel bedeutend schwerer löslich als das Xanthon.

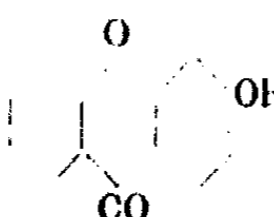
Das Oxy-Dimethylxanthon krystallisirt in langen, glänzenden, gelben Nadeln. Dieselben schmolzen bei  $160^{\circ}$ , jedoch nicht ganz scharf. Möglicherweise enthielt unsere Substanz noch Spuren von Xanthon, die wir bei der geringen Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials nicht vollständig zu entfernen vermocht hatten.

Analyse: Gef. Proc.: C 74.52, H 5.19; ber. für  $C_{12}H_8O_3(CH_3)_2OF$  Proc.: C 75.00, H 5.00.

Auch in seinen übrigen Eigenschaften gleicht das Oxy-Dimethylxanthon völlig dem  $\alpha$ -Oxyxanthon und dem aus dem Orcin entstehenden  $\alpha$ -Oxy-Methylxanthon; es unterliegt daher keinem Zweifel, dass es ein Homologes dieser Verbindungen ist. Da nun das Oxy-Dimethylxanthon das Hydroxyl nur in der Stellung 1 besitzen kann:



, so muss das erstgenannte  $\alpha$ -Oxyxanthon als 1-Oxyxanthon und das  $\alpha$ -Oxy-Methylxanthon als 1-Oxy-3-Methylxanthon bezeichnet werden. Für das  $\beta$ -Oxyxanthon bleibt alsdann nur

die Formel:  übrig; es stellt somit das 3-Oxyxan-

thon vor. Auch das aus dem Orcin dargestellte  $\beta$ -Oxy-Methylxanthon kann nun seinen richtigen Namen »3-Oxy-1-Methylxanthon« erhalten.

Die Stellung der Hydroxylgruppe in allen vier Isomeren kann nun als bekannt angesehen werden. Die Constitution des 2- und des 4-Oxyxanthons ergibt sich nämlich unzweideutig aus ihrer Bildungsweise, indem das erstere aus dem Hydrochinon, das letztere aus dem Brenzcatechin entsteht und von beiden genannten Phenolen nur ein einziges Oxyxanthon theoretisch abgeleitet werden kann.

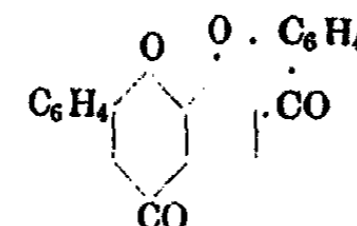
Hr. Schidrowitz hat nun noch den Beweis erbracht, dass das 4-Oxyxanthon in der That ein Xanthonderivat ist. Obgleich ihm sehr wenig vom 4-Oxyxanthon (0.7 g) zu Gebote stand, und die Zinkstaubdestillation bei diesem Isomeren sehr schlecht geht, konnte er doch das Xanthen mit aller Schärfe nachweisen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz lösten. Bei der Oxydation wurde ein Körper erhalten, der mit conc. Schwefelsäure die für das Xanthon charakteristische bläulich fluorescierende Lösung ergab.

#### *o*-Dixanthon, $C_{20}H_{10}O_4$ .

Bei der Darstellung des 4-Oxyxanthons trat als Nebenproduct eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung auf, die schon früher Kostanecki und Rutishauser<sup>1)</sup> beobachtet haben. Nach den Versuchen des Hrn. Schidrowitz lässt sich ihre Ausbeute erhöhen, wenn man bei der Destillation auf 1 Mol. Brenzcatechin 2 Mol. Salicylsäure anwendet. Die Analyse stellte fest, dass dieser Körper die Zusammensetzung eines Dixanthons besitzt:

Analyse: Gef. Proc.: C 76.53, H 3.06; ber. für  $C_{20}H_{10}O_4$  Proc.: C 76.43, H 3.18.

Seiner Entstehungsweise nach kann dieses Dixanthon nur die Con-

stitutionsformel:  besitzen und mag deshalb als

*o*-Dixanthon (zum Unterschiede von dem aus Resorcin entstehenden *m*-Dixanthon<sup>2)</sup>) bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1650.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1655.

Es krystallisirt aus Eisessig in langen, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei  $317^{\circ}$  schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf.

Mit der so ermittelten Constitution lassen sich die Eigenschaften der vier Monooxyxanthone sehr gut in Einklang bringen. Der Unterschied in der Färbung ist hier durch die Entfernung der salzbildenden Gruppe, also des Hydroxyls, von dem Chromophor CO bedingt. Das 1-Oxyxanthon ist gelb gefärbt, es besitzt das Hydroxyl dem Chromophor am nächsten, nämlich in der Orthostellung. Das 2-Oxyxanthon ist schwach gefärbt, indem die beiden die Farbe bedingenden Gruppen in der Meta-Stellung zu einander stehen und somit schon weiter entfernt von einander liegen.

Dieselbe Stellung finden wir auch in dem 4-Oxyxanthon. Dasselbe ist allerdings farblos, löst sich aber mit intensiv gelber Farbe in Alkali auf, so dass der Farbstoffcharakter noch deutlich zu Tage tritt. Ganz andere verhält es sich nun mit dem 3-Oxyxanthon, in welchem das Hydroxyl die Parastellung zum Chromophor einnimmt. Hier kann man die gelbe Färbung nur in der concentrirten Lösung des Natriumsalzes wahrnehmen. Eine verdünnte alkalische Lösung erscheint farblos und die freie Verbindung ist rein weiss.

Die Betrachtung gewinnt dadurch an Interesse, dass bei anderen Farbstoffen, die nur ein einziges Chromophor enthalten, ähnliche Verhältnisse vorzuliegen scheinen.

Im Hinblick auf die Aehnlichkeit der Oxyxanthone mit einigen in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen haben wir nun das Verhalten der Monoxyxanthone beim Methyliren studirt. Es war zu erwarten, wenn diese Analogie wirklich zutrifft, dass nicht alle vier Isomeren mit derselben Leichtigkeit Methylgruppen aufnehmen würden. Dafür sprach die zuerst von Herzog beim Quercetin festgestellte Thatsache, dass der resultirende Aethyläther noch ein freies Hydroxyl enthält. Da auch das Gentisein (Trioxyxanthon) ein ganz ähnliches Verhalten aufwies, so war zu vermuthen, dass die Hydroxyle in den Oxyxanthonen je nach ihrer Stellung entweder ätherificirt werden, oder (bei Einhaltung der bei dem Gentisein gewählten Bedingungen) unverändert bleiben würden. Man konnte sogar voraussagen, welches Monoxyxanthon sich beim Methyliren besonders widerstandsfähig erweisen würde. Die partiell ätherificirten Aether liefern gelbe, unlösliche Natriumsalze, die zuweilen auffallend dem 1-Oxyxanthonnatrium ähneln, daher lag die Annahme nahe, dass das 1-Oxyxanthon gleich diesen ihm sonst so nahestehenden Verbindungen nicht methylirbar sein würde. Der Versuch hat in der That gezeigt, dass das 1-Oxyxanthon unter den beim Quercetin und Gentisin gewählten Be-

dingungen keine Methylgruppen aufnimmt. Wir haben es wiederholt und gleichzeitig mit Gentisin zu methyliren versucht, haben aber stets 1-Oxyxanthon zurückerhalten. Seine drei Isomeren lieferten hingegen leicht und mit guter Ausbeute die entsprechenden Methyläther.

2-Oxyxanthonmethyläther,  $C_{14}H_{10}O_3$ :

Ein Molekül 2-Oxyxanthon wurde mit einem Molekül Kalihydrat und etwas mehr als einem Molekül Methyljodid in methylalkoholischer Lösung einige Stunden lang im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine Krystallmasse, welche, um sie von unangegriffenem 2-Oxyxanthon zu befreien, mit warmer, verdünnter Natronlauge behandelt wurde. Der Rückstand krystallisierte aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln, die bei  $131.5^\circ$  schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz lösten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}O_3$  Proc.: C 74.33, H 4.42; gef. Proc.: C 74.28 H 4.48.

3-Oxyxanthonmethyläther,  $C_{14}H_{10}O_3$ .

Auf dieselbe Weise wie das 2-Oxyxanthon methylirt, ergab das 3-Oxyxanthon einen Methyläther, der aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisierte. Sein Schmelzpunkt lag bei  $128.5^\circ$ . Concentrirte Schwefelsäure nahm den Aether mit bläulicher Fluorescenz auf.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}O_3$  Proc.: C 74.33, H 4.42; gef. Proc.: C 74.60 H 4.42.

4-Oxyxanthonmethyläther,  $C_{14}H_{10}O_3$ .

Der aus dem 4-Oxyxanthon dargestellte Methyläther krystallisierte aus Alkohol in weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei  $165^\circ$  schmolzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}O_3$  Proc.: C 74.33, H 4.42; gef. Proc.: C 73.88 H 4.92.

Um weiter zu sehen, ob auch bei den Polyoxyxanthonen das Hydroxyl in der Orthostellung zum Carboxyl nicht ätherificirt wird, haben wir das von Nessler und dem Einen von uns aus dem Phloroglucin erhaltenen Isoeuxanthon methylirt. Dieses Isoeuxanthon enthält ein Hydroxyl in der Stellung 1, das zweite in 3. Es war also nach dem oben geschilderten Verhalten des 1- und des 3-Monooxyxanthons zu erwarten, dass nur das Hydroxyl an der Stelle 3 eine Methylgruppe aufnehmen würde, so dass beim Methyliren des Isoeuxanthons nur ein Monomethyläther entstehen sollte. Der Versuch hat dieser Erwartung vollständig entsprochen.

1, 3-Isoeuxanthonmonomethyläther,  $C_{13}H_8O_2(OCH_3)(OH)$ .

Bei der Methylirung wurden genau die gleichen Bedingungen wie bei den Monooxyxanthonen und dem Gentisin eingehalten. An der



Wandung des Einschmelzrohres schieden sich wie beim Gentisin und dem 1-Oxyxanthon gelbe, zu Gruppen vereinigte Nadeln ab, die sich als das Natronsalz des Isoeuxanthonmethyläthers erwiesen. Durch Säure in Freiheit gesetzt, krystallisirte der Aether aus Eisessig in Nadeln, die bei 145° schmolzen. Die Analyse stellte fest, dass nur eine Methylgruppe in das Isoeuxanthon eingetreten war.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_6O_2(OCH_3)OH$  Proc.: C 69.42, H 4.13; gef. Proc.: C 69.37, H 4.25.

Diese Verbindung ähnelt sehr dem Gentisinmethyläther. Wie jene ist sie in Alkohol schwer löslich und liefert ein schwer lösliches, gelbes Natronsalz, das dem 1-Oxyxanthonnatrium vollständig gleicht.

Die Nichtmethylirbarkeit des 1-Oxyxanthons im Gegensatz zu den erwähnten beiden Isomeren und die partielle Methylirbarkeit des 1, 3-Isoeuxanthons deuten auf die Möglichkeit hin, dass die nicht vollständig methylirbaren Oxyxanthone das frei gebliebene Hydroxyl in derselben Stellung wie das 1-Oxyxanthon, also in der Orthostellung zum Carboxyl enthalten. Wie werthvoll aber auch diese Folgerung für die Aufklärung der Constitution der Polyoxyxanthone erscheinen mag, so kann sie doch zu diesem Zwecke nur mit der grössten Vorsicht verwerthet werden.

Die partiell methylirten Oxyxanthone enthalten nämlich neben freiem Hydroxyl noch Methoxylgruppen und es ist deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei Anwesenheit von mehreren Methoxylgruppen Hydroxyle in anderen Stellungen als in der Orthostellung zum Carboxyl nicht methylirbar werden und den Verbindungen die Eigenschaft ertheilen können, schwer lösliche Natronsalze zu liefern. Das Natriumsalz des 2-Oxyxanthons z. B. ist auch intensiv gelb gefärbt, besitzt nur viel grössere Löslichkeit in Wasser als das 1-Oxyxanthonnatrium. Ob dieses Natronsalz bei Gegenwart von Methoxylgruppen nicht ebenfalls unlöslich und schwer ätherificirbar wird, lässt sich nach den bisher bekannten Thatsachen mit Sicherheit nicht entscheiden.

Es erscheint uns auch nach den zur Zeit vorliegenden Angaben nicht unmöglich, dass bei den Oxyketonen die Hydroxylgruppe in der Orthostellung zum Carbonyl einen ähnlichen Einfluss wie bei den Oxyxanthonen auf die Eigenschaften dieser Verbindungen ausübt.

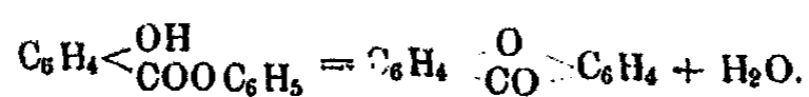
Wir sind im Begriff die orthohydroxyirten Ketone nach dieser Richtung zu untersuchen, um möglicherweise Verbindungen aufzufinden, die in den oben hervorgehobenen Reactionen dieselben Analogien mit den gelben Pflanzenfarbstoffen aufweisen, die bei den Oxyxanthonen unstreitig deutlich hervortreten.

Bern, Universitätslaboratorium.

14. W. Baumeister: Ueber die Darstellung der Oxyxanthone aus den Salolen mehrwerthiger Phenole.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Wie Seiffert<sup>1)</sup> gefunden hat, erleidet das Salol beim Erhitzen eine Umlagerung, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser das Xanthon entsteht:



In der Hoffnung, dass diese Bildungsweise des Xanthons sich auf die Oxyxanthone übertragen lassen werde, habe ich die Salole mehrwerthiger Phenole (des Resorcins und des Hydrochinons) der analogen Behandlung unterworfen. Würde bei diesen Verbindungen die Reaction in demselben Sinne verlaufen, so wäre damit eine neue Darstellungsweise der Oxyxanthone resp. der Dixanthone gegeben.

Das

Disalicyl-Resorcine,  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})]_2$ ,

stellte ich nach der Patentvorschrift von F. von Heyden und M. Nencki<sup>2)</sup> dar, indem ich 1 Mol. Resorcine und 2 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid auf 120° erhitzte. Nach der Extraction des glasartig erstarrten Reactionproductes mit siedendem Alkohol wurden die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle behufs Reinigung unter Zuhilfenahme von Thierkohle noch einmal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Die erhaltenen weissen Nadeln schmolzen bei 111° und gaben bei der Analyse Zahlen, die für die vollständige Reinheit der Verbindung sprachen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$  Proc.: C 68.57, H 4.00; gef. Proc.: C 68.59 H 4.02.

Das Disalicylresorcine entsteht übrigens nach meinen Erfahrungen auch beim Erhitzen von molecularen Mengen Resorcine und Salicylsäure, so dass jedenfalls das in der erwähnten Patentvorschrift beschriebene Monosalicylresorcine erst von dem gleichzeitig entstehenden Disalicylat getrennt werden muss und deshalb schwieriger in reinem Zustande zu erhalten ist.

Um nun die gedachte Umlagerung zu bewirken, habe ich das Disalicylresorcine einige Stunden lang in einer aufwärts gerichteten Retorte erhitzt und alsdann die dickflüssig gewordene Masse der Destillation unterworfen. Beim Ausziehen des Destillationsproductes mit siedendem Alkohol ging der grösste Theil in Lösung. Ungelöst blieb ein Körper, der aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 256°

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 478.

<sup>2)</sup> D. R.-P. No. 43713 vom 22. Juli 1887.

krystallisirte und durch die grünliche Fluorescenz seiner mit concentrirter Schwefelsäure bewirkten Lösung mit dem von Kostanecki und Seidmann<sup>1)</sup> beschriebenen Dixanthon identificirt werden konnte.

Der alkoholische Auszug wurde eingeeengt und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Es entstand ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag, während das Filtrat nur schwach gelb erschien und in sehr verdünnter Lösung eine bläuliche Fluorescenz zeigte. Durch Zusatz von Säure fiel aus der Lösung ein flockiger Körper aus, der aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirte. Alle Eigenschaften dieser Verbindung liessen keinen Zweifel übrig, dass hier das von Kostanecki und Nessler<sup>2)</sup> beschriebene 3-Oxyxanthon vorlag. Zum Ueberfluss wurde noch die Acetylverbindung dargestellt, die den von Kostanecki und Rutishauser<sup>3)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 157—158° besass.

Die Untersuchung des oben erwähnten, gelben Niederschlages ergab, dass er, wie zu erwarten war, hauptsächlich aus dem Natriumsalze des 1-Oxyxanthons bestand. Daneben habe ich nur noch Xanthon aufgefunden. Das 1-Oxyxanthon wurde zur vollständigen Reinigung durch wiederholtes Auskochen des Niederschlages mit Natronlauge und viel Wasser in Lösung gebracht, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Bei der Destillation des Disalicylresorcins entstehen also dieselben xanthonartigen Körper, die bei der Destillation der Salicylsäure mit Resorcin und Essigsäureanhydrid aufgefunden worden sind. Die Ausbeuten sind nach beiden Methoden fast gleich, indessen kann man bei der oben beschriebenen Darstellungsweise etwas grössere Mengen in Arbeit nehmen.

Alle Versuche, durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln die Ausbeute zu erhöhen, blieben bis jetzt erfolglos. Dieselbe Erfahrung haben auch Graebe und Früh<sup>4)</sup> bei der Darstellung des Xanthons aus dem Salol gemacht.

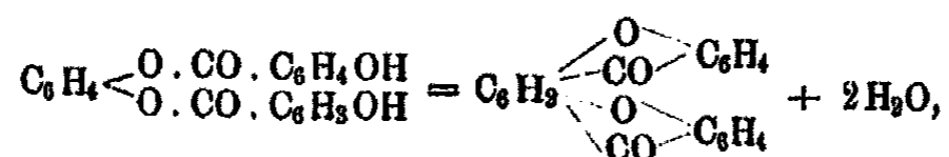
Die Umlagerung des Salols geht, aber viel leichter von statten als die des Disalicylresorcins. Eine Erklärung hierfür lässt sich sehr wohl geben. Die Umwandlung der letztgenannten Verbindung in xanthonartige Körper ist in der That mit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Dieselbe Reaction, welche sich bei Ueberführung des Salols in das Xanthon nur einmal vollzieht, tritt bei einem Theile des Disalicylresorcins unter Bildung des Dixanthons zweimal ein:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1655.

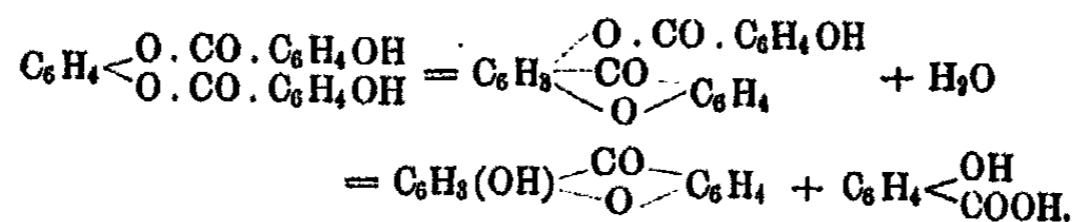
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1984.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1649.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 254, 282.



Ein anderer Theil der Substanz erfährt die beim Salol beobachtete Umlagerung allerdings nur einmal, aber die intermediär gebildeten Salicylverbindungen der Monooxyxanthone werden gleichzeitig durch das Reactionswasser verseift.



Noch ungünstiger verläuft die Destillation des Disalicyl-Hydrochinons.

Disalicyl-Hydrochinon,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}))_2$ .

Diese Verbindung entsteht ausserordentlich glatt, wenn man die Schmelze von 1 Mol. Hydrochinon und 2 Mol. Salicylsäure bei einer Temperatur von  $120^\circ$  mit Phosphoroxychlorid behandelt. Es bilden sich hier keine gefärbten Nebenproducte wie dies bei der Darstellung des Disalicylresorcins der Fall ist. Beim einmaligen Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man weisse Nadeln, die bei  $148^\circ$  schmelzen.

Analysen: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$  Proc.: C 68.57, H 4.00; gef. Proc.: C 68.21, H 3.97.

Bei der Destillation des Disalicyl-Hydrochinons bildete sich 2-Oxyxanthon neben Xanthon. Die Trennung geschah mittels verdünntem Alkali, in dem das 2-Oxyxanthon leicht löslich ist. Dasselbe konnte durch directen Vergleich mit dem aus Salicylsäure, Hydrochinon und Essigsäureanhydrid gewonnenen 2-Oxyxanthon leicht identificirt werden. Die Ausbeuten sind bei beiden Methoden ungefähr gleich. Die Bildung eines Dixanthons habe ich nicht beobachtet.

Um zu erfahren, ob die beschriebene Darstellungsweise der Oxyxanthone auch für die Gewinnung der Oxy-Phenonaphtoxanthone zweckmässig ist, habe ich aus Resorcin und einer Salicylsäure der Naphtalinreihe, der bei  $216^\circ$  schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure, das Salol dargestellt und dasselbe der Destillation unterworfen.

Das

Dinaphtsalicyl-Resorcin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH}))_2$

habe ich erhalten, indem ich 2 Mol.  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure und 1 Mol. Resorcin mit Phosphoroxychlorid auf  $110^\circ$  erhitze. Es krystallisirt in Nadeln, die bei  $232^\circ$ — $233^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{18}O_6$  Proc.: C 74.66, H 4.00; gef. Proc.: C 74.20, H 4.07.

Die trockne Destillation dieser Verbindung ergab ein gelbliches Destillat, welches mit Natronlauge behandelt ein intensiv gelb gefärbtes und in Wasser unlösliches Natronsalz lieferte, was entschieden für das Vorliegen eines Oxyphenonaphtoxanthons spricht. Die Reindarstellung des freien Oxyphenonaphtoxanthons ist aber hier mit denselben Schwierigkeiten verbunden, denen Kostanecki<sup>1)</sup> bei der Darstellung des Oxyphenonaphtoxanthons aus  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure begegnete. Bei beiden Methoden entsteht als Nebenproduct das  $\gamma$ -Dinaphtoxanthon<sup>2)</sup>, das sich nur durch häufiges und mit Verlusten verbundenes Umkrystallisiren aus dem Oxyphenonaphtoxanthon entfernen lässt.

Offenbar verdankt das Letztere seine Entstehung dem Umstande, dass die bei der theilweisen Verseifung des Dinaphtsalicylresorcins abgespaltene  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure sich für sich in statu nascendi zum  $\gamma$ -Dinaphtoxanthon condensirt. Dass die Salicylsäure bei der trocknen Destillation geringe Mengen von Xanthon liefert, hat schon Klepl<sup>3)</sup> gezeigt; ich habe mich noch überzeugt, dass auch die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt  $216^\circ$  bei der trocknen Destillation die Xanthoncondensation erfährt, indem ich das  $\gamma$ -Dinaphtoxanthon in dem Destillate nachgewiesen habe. Beide Versuche zeigen, wie grosse Tendenz die Salicylsäuren haben, sich zu Xanthon zu condensiren; es fehlt uns aber zur Zeit an Methoden, die geeignet wären, den quantitativen Verlauf dieser Reaction zu bewirken.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1645.

<sup>2)</sup> Ein Zusammenhang zwischen beiden Methoden lässt sich theoretisch sehr leicht herstellen, wenn man annimmt, dass bei der Paarung der Salicylsäuren mit den Phenolen zu Oxyxanthonen (durch Destillation mit Essigsäureanhydrid) intermediär Salole entstehen. Das in dieser Arbeit wiederholt hervorgehobene Auftreten stets derselben xanthonartigen Körper bei beiden Darstellungsmethoden verleiht dieser Annahme eine gewichtige Stütze.

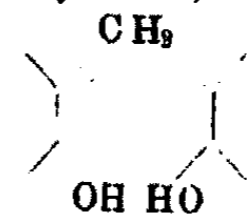
Kostanecki.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 28, 218.

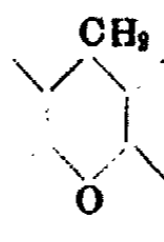
15. Willy Wolff: Ueber ein Dinaphtoxanthen (Methylen-  
dinaphtylenoxyd)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Im Anschluss an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Xanthere und Oxyxanthere habe ich das Studium der Xanthere,  $R \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown O \end{array} R$ , in Angriff genommen, die bisher nur in sehr geringer Anzahl dargestellt worden sind. Auf Grund der zahlreichen Arbeiten über die Einwirkungsproducte des Formaldehyds auf die Phenole ergab sich nun ein Weg, der zu den Xanthenen resp. Oxyxanthenen führen konnte. Der Formaldehyd greift nämlich bei einigen Phenolen in die Orthostellung zu den Hydroxylen ein, so

dass Körper entstehen von der allgemeinen Formel: 

Würde es gelingen, aus den beiden Hydroxylen die Elemente eines Moleküls Wasser abzuspalten, so könnten unter Schliessung des

mittleren Ringes direct Xanthere, , resp. Oxyxanthere entstehen.

Ich habe zunächst die Einwirkung des Formaldehyds auf  $\beta$ -Naphthol studirt, da man aus der analogen Reaction zwischen Paraldehyd oder Benzaldehyd auf  $\beta$ -Naphthol die Bildung eines Dinaphtoxanthens erwarten konnte. Dieselbe Reaction ist nun vor ganz Kurzem auch von Hosäus<sup>2)</sup> und Abel<sup>3)</sup> bearbeitet worden. Beide erhielten als Reactionsproduct das Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan. Die Versuche von Hosäus, durch Wasserabspaltung zu einem Dinaphtoxanthen zu gelangen, blieben erfolglos. Hr. Abel erwähnt keine Anhydrisirungsversuche, indem er der Ansicht ist, dass die Methylengruppe sich nicht in Orthostellung zu den Hydroxylen befindet, da man wahrscheinlich unter diesen Umständen eine innere Anhydridbildung erhalten würde, wie sie Claisen<sup>4)</sup> bei der Condensation von  $\beta$ -Naphthol mit Aldehyden nachgewiesen hat. Wie weiter unten gezeigt werden

<sup>1)</sup> cf. die vorhergehende Mittheilung von E. Dreher und St. v. Kostanecki.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 3214.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3478.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 287, 261.

soll, gelingt es sehr leicht, das Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan in sein Anhydrid, das Dinaphtoxanthen, überzuführen. Hierdurch ist die in Frage gestellte Orthostellung der genannten Gruppen bewiesen. Zugleich ersieht man, dass der Formaldehyd analog dem Paraldehyd auf das  $\beta$ -Naphthol einwirkt. Der einzige Unterschied zwischen beiden Reactionen ist nur der, dass beim Formaldehyd eine Dioxyverbindung, beim Paraldehyd aber das Anhydrid der entsprechenden Dioxyverbindung entsteht. Die beiden Hydroxyle sind durch den Einfluss der Aethylidengruppe offenbar mehr als durch die Methylengruppe prädisponirt, Wasser abzuspalten, denn unter ganz denselben Bedingungen habe ich aus dem Formaldehyd das Dioxydinaphtylmethan, aus Paraldehyd aber das Methylidinaphtoxanthen erhalten. Ich lasse nun kurz meine Darstellungsweise folgen, da sie etwas anders als die von Hosäus und Abel benutzte ist.

Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan,  $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$ .

Fügt man zu 3.8 Theilen  $\beta$ -Naphthol 20 Theile verdünnte Salzsäure (5:1), so viel Alkohol, dass eben Lösung erfolgt, und endlich 1 Theil Formaldehydlösung (40 pCt.), so scheiden sich schon in der Kälte nach längerem Stehen grössere, weisse, seidenglänzende Nadeln ab, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Dieselben besitzen alle von Hosäus und Abel geschilderten Eigenschaften, nur den Schmelzpunkt habe ich nicht bei  $188^\circ$ — $189^\circ$ , sondern bei  $194^\circ$  gefunden.

Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Proc.: C 84.00, H 5.33; gef. Proc.: C 83.88, H 5.03.

Das Diacetyldioxydinaphtylmethan habe ich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Zur Analyse wurde es aus Eisessig umkrystallisirt.

Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4$  Proc. C 78.1, H 5.2; gef. Proc.: C 77.85, H 5.34.

Es bildet weisse Nadeln, die bei  $211^\circ$  schmelzen.

Wenn man  $\beta$ -Naphthol in Alkohol löst, die berechnete Menge Paraldehyd und dann Salzsäure bis zur beginnenden Trübung zufügt, so erhält man nicht, wie erwartet werden könnte, das dem Dioxydinaphtylmethan entsprechende Dioxydinaphtyläthan, sondern sein Anhydrid, das Methylidinaphtoxanthen, welches Claisen dargestellt hat, indem er  $\beta$ -Naphthol, Paraldehyd und etwas Eisessig im Rohr auf  $200^\circ$  erhitzte. Das von mir erhaltene, aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol sehr schön krystallisirende Product wurde durch seinen Schmelzpunkt ( $173^\circ$ ) und die übrigen Eigenschaften, sowie auch durch die Analyse mit dem Claisen'schen Präparate identificirt. Die Reaction verläuft quantitativ.

Ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{O}$  Proc.: C 89.18, H 5.40; gef. Proc.: C 88.80, H 5.43.

Dinaphtoxanthen,  $\text{CH}_2\langle\text{C}_{10}\text{H}_6\rangle\text{O}$ .

Um das Dinaphtoxanthen durch Wasserabspaltung aus dem Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan herzustellen, hielt ich eine Mischung von 20 g

der letzteren Substanz, 250 g Toluol und 5.4 g Phosphoroxychlorid im Oelbade so lange auf der Temperatur von 110°, bis ein Entweichen von Salzsäuredämpfen nicht mehr wahrzunehmen und vollständige Lösung eingetreten war. Die Toluollösung, welche dabei eine rothe Farbe annimmt, kann nun durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und etwas eingedampft werden, worauf beim Erkalten rein weisse, derbe Prismen, die meist zu Büscheln gruppirt sind, auskrystallisiren. Oder man giesst die gefärbte Toluollösung direct in starken Alkohol, wodurch das Reactionsproduct sofort krystallinisch in Form von feinen, weissen Nadeln ausgeschieden wird. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Dinaphtoxanthen ist sehr leicht löslich in Toluol, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Alkohol, in Aether wie auch in Wasser und Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe und starker, prachtvoll hellgrüner Fluorescenz. Es schmilzt bei 199°.

Ber. für  $C_{21}H_{14}O$  Proc.: C 89.36, H 4.96; gef. Proc.: C 89.02, H 4.99.

**Tetraoxydinaphtylmethan,  $CH_2(C_{10}H_6(OH)_2)_2$ .**

4.2 Theile (2.7)-Dioxynaphtalin werden in verdünnter Salzsäure (5:1) gelöst und zu der erkalteten Lösung wird 1 Theil Formaldehydlösung (40 pCt.) zugefügt. Der entstehende krystallinische, grauweisse Niederschlag, der sich nach einigen Stunden gut abgesetzt hat, wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln, die in Toluol und Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und auch mit Alkalien eine farblose Lösung geben. Die Substanz bräunt sich bei 230° und schmilzt bei 252° unter stürmischer Zersetzung.

Ber. für  $C_{21}H_{16}O_4$  Proc.: C 75.89, H 4.82; gef. Proc.: C 75.71, H 4.75.

Eine sehr schöne Reaction giebt das Tetraoxydinaphtylmethan mit concentrirter Schwefelsäure, welche dasselbe zunächst mit gelber Farbe löst. Die Lösung röthet sich aber sehr bald durch Sauerstoffaufnahme und nimmt bei fortschreitender Oxydation eine tiefrothe Nüance an. Die veränderte Substanz wird durch Wasserzusatz aus dieser Lösung in blauen Flocken ausgeschieden.

**Tetraacetyltetraoxydinaphtylmethan,  $(C_{10}H_6(OCOCH_3)_2)_2$ .**

Nach den bekannten Methoden erhielt ich aus dem Tetraoxydinaphtylmethan eine Acetylverbindung, die aus Eisessig in glänzend weissen, festen Nadeln krystallisirte und durch die Analyse als das Tetraacetylderivat charakterisirt wurde. Es ist in Alkohol unlöslich und schmilzt bei 249.5°.

Ber. für  $C_{29}H_{24}O_8$  Proc.: C 69.60, H 4.8; gef. Proc.: C 69.76, H 4.79.



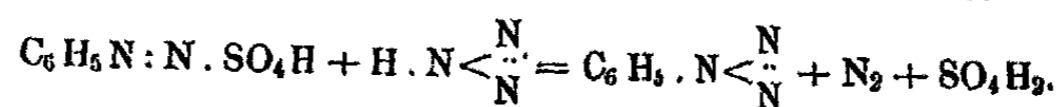
Durch Einwirkung von Phosphorochlorid auf das Tetraoxydinaphtylmethan oder von Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht ein blauer amorpher Körper. Mit weiteren Versuchen, ein Dioxyxanthen zu erhalten, bin ich beschäftigt.

Bern, Universitätslaboratorium.

16. E. Noelting und O. Michel: Direkte Ueberführung von Aminen in Diazoimide mittels Stickstoffwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]  
(Eingangen am 9. Januar.)

Fügt man zur schwefelsauren Lösung einer Diazoverbindung, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, eine Lösung von Stickstoffnatrium oder Stickstoffwasserstoffsäure, so findet momentan Stickstoffentwicklung statt und das der angewandten Base entsprechende Azimid scheidet sich aus. Wir haben gefunden, dass die Reaction glatt nach folgender Gleichung verläuft: z. B. im Falle des Anilins:



Wir haben diese Reaction auf folgende Amine angewandt:

1. Anilin. 6.2 g Anilin wurden in ca. 50 ccm Wasser suspendirt, 25 g concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und bis zur Lösung des Anilinsulfats erwärmt; die Lösung wird dann unter Umrühren abgekühlt, wobei sich ein Theil des Anilinsulfats fein vertheilt abscheidet, die durch Eisstücke abgekühlte Flüssigkeit diazotirt und zu der Diazolösung alsdann die Lösung von 4.4 g Stickstoffnatrium in Wasser tropfenweise zugesetzt. Sofort nach Zugabe der ersten Tropfen der Stickstoffnatriumlösung entwickelt sich Stickstoff und die Flüssigkeit nimmt den für das Diazobenzolimid charakteristischen Geruch an. Ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde nachdem alles zugegeben, hörte die Entwicklung auf und in der Flüssigkeit schwimmt das gebildete Diazobenzolimid als hellgelbes Oel. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, zur Entfernung etwa gebildeter Spuren von Phenol. Die Ausbeute an Diazobenzolimid war befriedigend. — Bei den ersten Versuchen hatten wir, nach Gattermann, Kupferpulver zugesetzt; es ist aber unnöthig.

2. Orthonitroanilin. Dasselbe verhält sich ganz analog wie Anilin.

Versetzt man die saure Lösung von *o*-Nitrodiazobenzolsulfat mit einer Lösung von Stickstoffnatrium, so findet Stickstoffentwicklung

statt und das entstehende *o*-Nitrodiazobenzolimid scheidet sich sofort als krystallisierter weisser Niederschlag ab. Die Ausbeute ist theoretisch.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product zeigte die früher <sup>1)</sup> für dasselbe angegebenen Eigenschaften. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

Ber. für  $C_6H_4N_4O_2$  Proc.: N 34.14; gef. Proc.: N 34.18.

3. Metanitroanilin und Paranitroanilin. Beide zeigen genau dasselbe Verhalten wie Orthonitroanilin. Die Ausbeuten sind ebenfalls theoretisch zu nennen.

Identificirt wurden die Azoimide durch ihre Eigenschaften, Schmelzpunkte und durch die Stickstoffbestimmung, wofür letzteres folgendes Ergebnis lieferte:

Ber. für  $C_6H_4N_4O_2$ : *m*-Nitrodiazobenzolimid Proc. N: 34.14, *p*-Nitrodiazobenzolimid 34.14; gef. Proc.: N 34.15, N 34.10.

1, 2, 4-Binitroanilin. Auch diese Base lässt sich nach dieser Methode glatt in das entsprechende Azoimid überführen, und zwar ist es uns gelungen, das Azoimid auf diesem Wege rein und krystallisirt darzustellen, was nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht gelingt<sup>2)</sup>.

Gearbeitet wurde wie folgt:

3.7 g Binitroanilin wurden wie früher<sup>3)</sup> angegeben, diazotirt und zur filtrirten Diazolösung 1.3 g Stickstoffnatrium, in Wasser gelöst, zugesetzt. Das Diazoimid scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ab. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Diazoimid wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Binitrodiazobenzolimid stellt weisse, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln dar, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 65° unter Zersetzung.

Ber. für  $C_6H_3N_5O_3$  Proc.: N 33.49; gef. Proc.: N 33.39.

5. Sulfanilsäure. Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Diazosulfanilsäure Stickstoffwasserstoffsäure, so findet momentan Stickstoffentwicklung statt und die Lösung enthält Diazobenzolimidsulfosäure, welche durch Zusatz von Phenylhydrazin als Phenylhydrazinsalz  $HO_3S \cdot C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} N \\ \vdots \\ N \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5NHNH_2 + H_2O$ <sup>4)</sup> isolirt werden kann.

Wenn man Stickstoffwasserstoffsäure zur Verfügung hat, so ist diese Methode (oder die in der folgenden Abhandlung beschriebene, mit Hydrazin) entschieden die bequemste zur Darstellung von aromatischen Azoimiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3340.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3339.

<sup>4)</sup> Griess, diese Berichte 20, 1529.

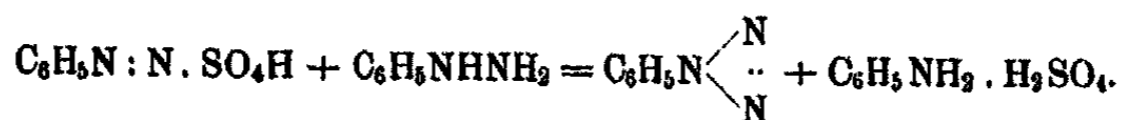
17. E. Noelting und O. Michel: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazine.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

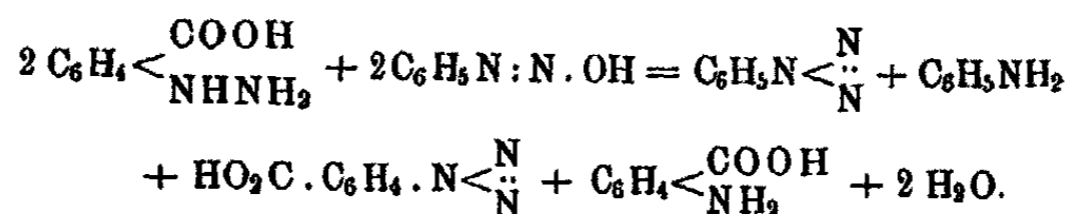
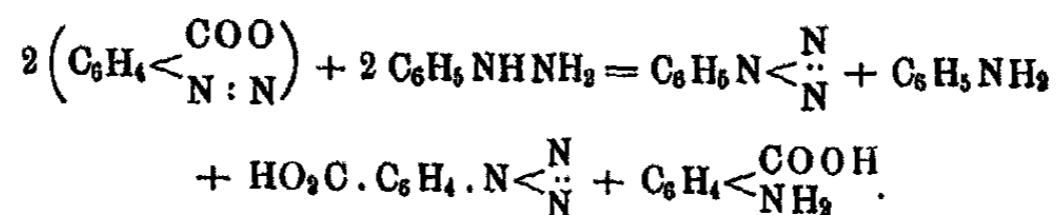
(Eingegangen am 9. Januar.)

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazine ist bis jetzt nur wenig studirt worden.

E. Fischer<sup>1)</sup> erhielt beim Versetzen einer Phenylhydrazinsalzlösung mit einem Diazobenzolsalz: Diazobenzolimid und Anilin:



P. Griess studirte die Einwirkung von Diazo-*m*-Amidobenzoësäure auf Phenylhydrazin und andererseits die Einwirkung von Diazobenzol auf *m*-Hydrazinbenzoësäure<sup>2)</sup>. Er fand, dass in beiden Fällen die Reactionsproducte dieselben sind:



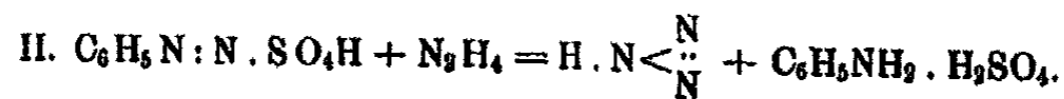
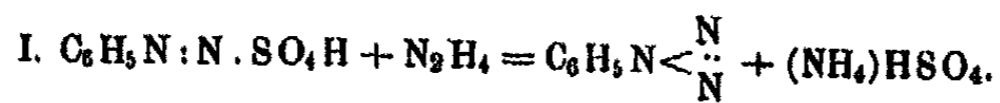
Später<sup>3)</sup> untersuchte Griess die Einwirkungsproducte von Diazosulfanilsäure und Diazonaphtionsäure auf Phenylhydrazin einerseits und von Diazobenzol auf *p*-Hydrazinbenzolsulfosäure andererseits, und fand, dass dieselben hier ganz analoge sind wie im Falle der *m*-Diazobenzoësäure, indem sich nämlich immer sowohl das der Diazoverbindung, wie auch das dem Hydrazin entsprechende Azoimid bildet.

Es war von besonderem Interesse, auch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf das typische Hydrazin zu untersuchen. Wenn dieselbe analog den Griess'schen Reactionen verlief, so müsste man mit Diazobenzolchlorid z. B. einerseits Diazobenzolimid und Ammoniak, andererseits Stickstoffwasserstoffsäure und Anilin erhalten:

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 10, 1334; Ann. d. Chem. 190, 94.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1659.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1528.



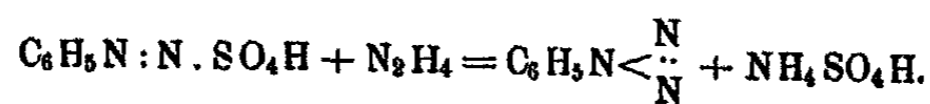
Der Versuch zeigte, dass eine Umsetzung nach Gleichung II nicht eintritt.

#### 1. Einwirkung von Diazobenzolsulfat auf Hydrazin.

8.7 g Hydrazinsulfat wurden in ca. 100 ccm Wasser suspendiert, 12.2 ccm 32procentiger Natronlauge zugesetzt, und bis zur Lösung des Hydrazinsulfats erwärmt. Hierauf wurde die Lösung abgekühlt und mit Eisstücken versetzt. Andererseits wurden 6.2 ccm Anilin in schwefelsaurer Lösung diazotirt und die Diazobenzolsulfatlösung zur ersten Lösung, welche vorher mit der nöthigen Menge Natriumacetat zur Abatampfung der Mineralsäure versetzt worden war, zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich und riecht sofort nach Diazobenzolimid; letzteres scheidet sich nach und nach als hellgelbes Oel ab. Zuletzt findet auch etwas Stickstoffentwicklung statt. Nach ca. zweistündigem Stehen in der Kälte wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Dampf überdestillirt. Es geht zuerst das sehr leicht flüchtige Diazobenzolimid über. Die hierauf übergehende Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak. Das Destillat wurde nun mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, zur Entfernung des Ammoniaks. Die ätherische Lösung lieferte nach Trocknen und Abdampfen das gebildete Diazobenzolimid.

Anilin war im Destillat nicht vorhanden und in dem alkalischen Rückstande liess sich keine Stickstoffwasserstoffsäure auffinden.

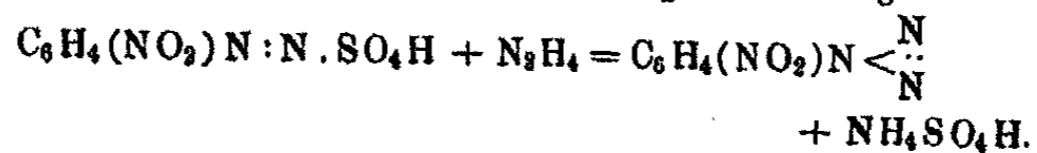
Hieraus lässt sich folgern, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Es müssen aber jedenfalls noch Nebenreactionen stattfinden, und zwar aus folgenden Gründen. Erstens hat sich beim Mischen der beiden Flüssigkeiten Stickstoff entwickelt. Ferner ist die Ausbeute an Diazobenzolimid bedeutend geringer als sie sich nach obiger Gleichung berechnet (2.5 g statt 7.9 g). Weiter ist zu bemerken, dass beim Uebertreiben des Diazobenzolimids mit Wasserdampf, nachdem alles Ammoniak übergegangen war, ein fester, weisser, krystallinischer Körper übergeht, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt. Da die Ausbeute an letzterem Körper ebenfalls nur gering ist, so konnten wir dessen Natur noch nicht vollkommen aufklären. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

## 2. Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrodiazobenzolsulfat auf Hydrazin.

In diesen Fällen verläuft die Reaction glatt wie folgt:



Beim *p*-Nitrodiazobenzolsulfat z. B. wurde wie folgt gearbeitet:

2.8 g *p*-Nitranilin wurden in schwefelsaurer Lösung diazotirt und die Diazolösung in eine Lösung von 2.6 g Hydrazinsulfat, 3.2 ccm 32procentiger Natronlauge und ca. 75 ccm Wasser filtrirt, welche durch hineingeworfene Eisstücke abgekühlt war. Die letztere Lösung enthielt ferner genügende Menge Natriumacetat zur Abstumpfung der Schwefelsäure der Diazoverbindung.

Es scheidet sich ein hellgelber voluminöser Niederschlag ab. Derselbe wurde nach einigem Stehen abfiltrirt und getrocknet. Sein Gewicht betrug 3 g.

Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und durch seine Krystallform, seinen charakteristischen Geruch, Schmelzpunkt, sowie Stickstoffbestimmung (gefunden 34.16 pCt. N, berechnet 34.14 pCt.) als *p*-Nitrodiazobenzolimid identificirt.

Die Ausbeute ist, wie man sieht, nahezu theoretisch.

Die vom Paranitrodiazobenzolimid abfiltrirte Flüssigkeit entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak.

Die Reaction ist somit glatt nach der oben angegebenen Gleichung verlaufen.

Ganz analog wie beim *p*-Nitrodiazobenzolsulfat wurde im Falle des *m*- und *o*-Nitrodiazobenzolsulfats gearbeitet.

Letztere verhalten sich ganz ebenso; in beiden Fällen ist die Ausbeute an Diazoimid ebenfalls beinahe theoretisch.

Die erhaltenen Azoimide zeigten die Eigenschaften der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindungen. Die Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$  Proc: *m*-Nitrodiazobenzolimid N 34.14, *o*-Nitrodiazobenzolimid N 34.14; gef. Proc: *m*-Nitrodiazobenzolimid N 34.09, *o*-Nitrodiazobenzolimid N 34.23.

In keinem Falle konnten Nitranilin und Stickstoffwasserstoff aufgefunden werden.

## 3. Einwirkung von 1, 2, 4-Binitrodiazobenzolsulfat auf Hydrazin.

Auch bei dieser Reaction erhält man glatt das Azoimid neben Ammoniak. Diese Methode erlaubt ebenfalls das 1, 2, 4-Binitrodiazo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3328.

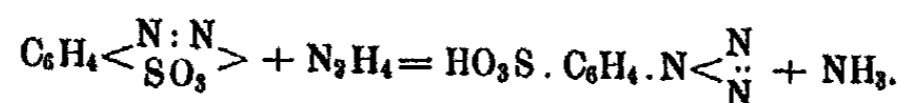
benzolimid rein und krystallinisch zu erhalten, was seiner Zeit (loc. cit.) mit dem Perbromid nicht gelungen war.

Gearbeitet wurde ganz analog wie bei *p*-Nitrodiazobenzolsulfat angegeben (s. o.). Das erhaltene Azoimid zeigte den richtigen Schmelzpunkt (vergl. die vorhergehende Abhandlung) und ergab folgendes Analysenresultat:

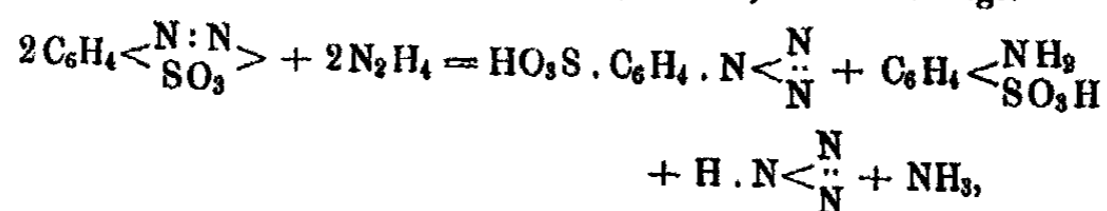
Ber. für  $C_6H_3N_3O_4$  Proc.: N 33.49; gef. Proc.: N 33.50.

#### 4. Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Hydrazin.

Die Reaction verläuft auch hier wie bei den Nitraminen, d. h. nach folgender Gleichung:



Würde die Reaction analog der Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Phenylhydrazin verlaufen (Griess) d. h. wie folgt:



so hätte sich neben der Diazobenzolimidsulfosäure Sulfanilsäure und Stickstoffwasserstoffsäure bilden müssen. Beide konnten jedoch nicht aufgefunden werden.

Gearbeitet wurde wie folgt:

2.6 g Hydrazinsulfat wurden in ca. 30 ccm Wasser suspendirt und nach Zusatz von 3.2 ccm 32 procentiger Natronlauge erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Hydrazinsulfats. Zu der erkalteten, mit Eis versetzten Lösung wurden 3.7 g Diazobenzolsulfosäure in ca. 20 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Es findet etwas Stickstoffentwicklung statt. Die Flüssigkeit bleibt klar und färbt sich schwach gelb. Nach ca.  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen wurden 2 g Phenylhydrazin zugegeben und umgerührt; es scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer, voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde nach einiger Zeit abfiltrirt. Aus den Mutterlaugen konnte durch Concentration und Zusatz von verdünnter Natronlauge in der Kälte noch mehr desselben Körpers abgeschieden werden. Es ist diese Verbindung das von Griess<sup>1)</sup> dargestellte Phenylhydrazinsalz der Diazobenzolimidsulfosäure. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Verbindung ergab folgendes Analysenresultat (lufttrocken).

Gef. Proc.:  $H_2O$  6.05, N 23.75; ber. für  $HO_3S \cdot C_6H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle \cdot C_6H_5 \cdot NHNH_2$   
+  $H_2O$  Proc.:  $H_2O$  6.14, N 23.88.

<sup>1)</sup> Griess, diese Berichte 20, 1529.

Die alkalischen Mutterlaugen der letzten Fractionen dieser Substanz entwickeln beim Erhitzen Ammoniak.

Wir haben ferner die Untersuchung der Einwirkungsproducte von diazotirten Nitraminen auf Phenylhydrazin und substituirte Phenylhydrazine begonnen. Das Studium derselben scheint zu interessanten Resultaten zu führen. Ueber dieselben wird demnächst berichtet werden.

18. Emil Fischer: Ueber den Amidoacetaldehyd  
(Aethanalamin.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 9. Januar.)

Während in der aromatischen Gruppe eine grössere Zahl von Amidoldehyden dargestellt sind, ist in der aliphatischen Reihe ausser dem Glucosamin, welches sich wie eine Amidohexose verhält, nur der kürzlich von Wolffstein<sup>1)</sup> aufgefundene  $\gamma$ -Amidovaleraldehyd bekannt. Um den einfachsten Vertreter dieser merkwürdigen Körperklasse zu gewinnen, habe ich die Spaltung des seit mehreren Jahren bekannten Amidoacetals<sup>2)</sup>,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , durch Säuren benutzt.

Dass die Verbindung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beide Aethylgruppen als Alkohol abspaltet und eine braungefärbte Lösung liefert, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, ist schon von Wolff beobachtet worden. Aber es gelang ihm nicht, den Nachweis zu führen, dass dabei Amidoldehyd gebildet wird; vielmehr beobachtete er die Bildung einer leicht flüchtigen Base, deren Zusammensetzung nicht mit voller Sicherheit festgestellt wurde.

Für die Gewinnung des Aldehyds aus seinem Acetal sind in der That besonders günstige Bedingungen erforderlich.

Löst man das reine Acetal in der 18fachen Menge  $\frac{1}{2}$  Normal-Salzsäure, so dass die Flüssigkeit 0.3 pCt. freie Säure enthält und erwärmt dann auf dem Wasserbade, so erlangt dieselbe sehr bald die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung in der Wärme zu reduciren. Nach ungefähr 30 Minuten hat die Reduktionskraft ihr Maximum erreicht (etwa das 5fache Volumen Fehling'scher Lösung) und die Flüssigkeit enthält dann eine reichliche Menge des Amidoldehyds, wovon

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2777.

<sup>2)</sup> Wohl, diese Berichte 21, 616 und Wolff, ebenda 21, 1431.

man sich durch die später beschriebene Probe mit Phenylhydrazin überzeugen kann.

Aber bevor die Spaltung des Acetals vollständig ist, beginnt schon die Zersetzung des Aldehyds und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Unterbricht man deshalb die Operation und verdampft im Vacuum bei einer Temperatur von  $40^{\circ}$ , so bleibt ein schwach dunkel gefärbter Syrup, welcher neben wenig unverändertem Amidoacetal und etwas Ammoniak den Amidoaldehyd als Hydrochlorat enthält. Auf diesem Wege gelingt es aber nicht, ein reines Präparat zu gewinnen.

Viel glatter und sicherer verläuft der Process bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung von concentrirter Salzsäure; nur muss in diesem Falle das Eintragen der Base in die Säure unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln geschehen.

#### Darstellung des salzsauren Amidoaldehyds.

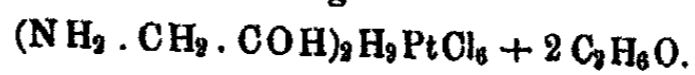
3 Theile reines Amidoacetal werden zunächst mit 1 Theil Wasser verdünnt und die abgekühlte Mischung tropfenweise in 18 Theile Salzsäure (vom spec. Gew. 1.19), welche in einer Kältemischung gekühlt ist, eingetragen. Die farblose Flüssigkeit bleibt bei Zimmertemperatur 4—5 Stunden stehen, bis eine Probe derselben beim Kochen die 16fache Menge Fehling'scher Lösung vollständig reducirt. Verdampft man jetzt im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur  $40^{\circ}$  nicht übersteigt, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher beim längeren Aufbewahren im Vacuum über Aetskalk, die überschüssige Salzsäure verliert und zu einem zähen Gummi eintrocknet. Dieses Product ist frei von Ammoniak und Amidoacetal und soweit seine Eigenschaften ein Urtheil gestatten, enthält es neben etwas Wasser nur das Hydrochlorat des Amidoaldehyds. Das Salz ist in Wasser so leicht löslich, dass es an feuchter Luft zerfließt. Fast ebenso leicht wird es von absolutem Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung durch Aether wieder als Syrup gefällt. Krystallisirt habe ich es bisher nicht erhalten. Aehnliche Eigenschaften besitzt das bromwasserstoffsäure Salz, welches ganz in der gleichen Weise durch Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 dargestellt wurde.

Für die Analyse wurde deshalb das schön krystallisirende Chloroplatinat benutzt. Um dasselbe zu bereiten, löst man das Hydrochlorat in nicht zu viel absolutem Alkohol und fügt eine 40procentige alkoholische Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss hinzu. Bei genügender Concentration beginnt bald die Abscheidung von gelben mikroskopisch kleinen Nadeln, welche vielfach sternförmig verwachsen sind. Die Krystallisation wird durch starke Abkühlung beschleunigt.



Das Salz wurde abfiltrirt, zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

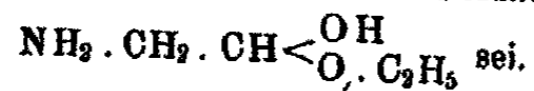
Es hat die Zusammensetzung:



Gef. Proc.: C 15.1, H 3.9, N 4.7, Pt 31.6, Cl 34.5; ber. Proc.: C 15.5, H 3.9, N 4.5, Pt 31.4, Cl 34.4.

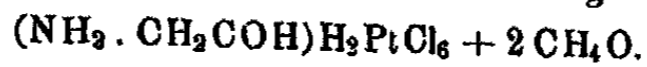
Leider lässt sich der Krystallalkohol nicht direct bestimmen; denn das Salz verliert erst bei 80–90° an Gewicht, erfährt dabei aber, ohne seine Farbe zu ändern, schon eine tiefgreifende Zersetzung. Man kann sich davon durch Lösen in kaltem Wasser, wobei ein unlöslicher Rückstand bleibt, überzeugen.

Es lag deshalb der Verdacht nahe, dass die beiden Moleküle Alkohol nicht als Krystallalkohol zu betrachten seien, dass das Salz überhaupt kein Derivat des Amidoaldehyds, sondern seines Alkoholates



Das letztere würde ja ebenfalls aus dem Amidoacetal durch partielle Spaltung mit der Salzsäure entstehen können. Diesen Einwand habe ich auf zweierlei Weise zu widerlegen gesucht. Zunächst wurde das für die Bereitung des Platinsalzes verwandte Hydrochlorat durch Kochen mit Wasser in der später beschriebenen Weise vollständig zerstört und das Destillat auf Alkohol geprüft. Das Resultat war negativ.

Ferner wurde eine neue Probe des Chloroplatinats in einer Lösung von reinem Methylalkohol dargestellt. Das Salz fiel hier noch schöner in mikroskopisch kleinen, scheinbar regelmässigen, sechseckigen gelben Tafeln aus und dies Product besass nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung:



Gef. Proc.: C 12.1, H 3.4, Pt 33.1, Cl 36.1; ber. Proc.: C 12.1, H 3.4, Pt 32.9, Cl 36.1.

Beide Platinsalze sind in kaltem Wasser sehr leicht und auch in heissem Methylalkohol in erheblicher Menge löslich. In welcher Art der darin enthaltene Alkohol gebunden ist, bleibt allerdings auch jetzt noch zweifelhaft. Aber das Product, welches aus dem Amidoacetal durch die starke Salzsäure entsteht, enthält sicher kein Aethyl mehr und ist mithin als Amidoaldehyd zu betrachten.

Der Amidoaldehyd ist so leicht veränderlich, dass es bisher nicht gelang, ihn aus dem Hydrochlorat zu isoliren.

Versetzt man die kalte verdünnte wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so bleibt sie farblos. Aber beim Erwärmen färbt sie sich erst gelb, dann braun, während Ammoniak entweicht.

Wird eine ziemlich concentrirte, ganz kalte Lösung mit Barythydrat im Ueberschuss versetzt, so fällt nach einiger Zeit eine Gallerte aus, die in warmem Wasser wieder löslich ist.

Wie schon erwähnt, reducirt die alkalische Flüssigkeit auch sehr stark die Fehling'sche Lösung. Ebenso empfindlich ist der Aldehyd begreiflicherweise gegen ammoniakalische Silberlösung. Durch alle diese Reactionen erinnert die Verbindung lebhaft an die Zuckerarten und speciell an das Glucosamin. Von dem letzteren unterscheidet sie sich aber durch die geringe Beständigkeit des Hydrochlorats.

Wird die wässrige Lösung des letzteren gekocht, so färbt sie sich nach wenigen Minuten erst gelb, und später dunkelbraun. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade bleibt dann eine fast schwarze Masse zurück, welche Salmiak enthält und nun in heissem Wasser nur theilweise mit brauner Farbe sich auflöst. Der dabei bleibende Rückstand zeigt grosse Aehnlichkeit mit den sog. Huminsubstanzen, welche aus den Zuckerarten durch Mineralsäuren entstehen.

Von den zahlreichen Metamorphosen des Amidoaldehyds habe ich vorläufig nur die Verwandlung in Amidoessigsäure und in das Phenylsazon des Glyoxals untersucht. Die erstere vollzieht sich bei der Einwirkung von Brom.

Lässt man die schwach salzsaure etwa 5 procentige Lösung des Aldehyds mit überschüssigem Brom 2 Tage anfänglich bei 0°, später bei gewöhnlicher Temperatur stehen und vertreibt dann das unveränderte Brom durch längeres Einleiten von Kohlensäure, so resultirt eine fast farblose Flüssigkeit. Dieselbe wurde mit angeschlammtem Bleicarbonat neutralisirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach abermaligem Filtriren der Rest der Salzsäure und der Bromwasserstoffsäure durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd entfernt. Die Flüssigkeit färbte sich im Laufe dieser Operationen dunkel; sie wurde deshalb nach Entfernung der geringen Menge gelösten Silbers mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit frisch gefälltem Kupferoxyd gekocht. Aus der stark concentrirten tiefblauen Lösung fiel auf Zusatz von wenig Alkohol das Kupfersalz der Amidoessigsäure aus und wurde durch Umkrystallisiren aus wenig warmen Wasser gereinigt. Die Ausbeute liess viel zu wünschen übrig; denn sie betrug nicht mehr als 10 pCt. der Theorie.

Bildung des Glyoxalphenylsazons. Dieselbe erfolgt beim Erwärmen des Amidoaldehyds mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin und entspricht durchaus der von Tiemann<sup>1)</sup> beobachteten Verwandlung des Glucosamins in Phenylglucosazon.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 50.

Für die Ausführung der Reaction verwendet man eine 5 bis 10 procentige wässrige Lösung des salzsauren Aldehyds, welche mit so viel Natriumacetat versetzt ist, dass sicher alle Salzsäure an Natrium gebunden wird. Dann fügt man einen Ueberschuss von Phenylhydrazin und wenn nöthig noch etwas Essigsäure hinzu und erwärmt im Wasserbade auf 50°. Das Osazon wird so viel reiner, als bei höherer Temperatur. Die Abscheidung desselben erfolgt nach einigen Stunden und erreicht erst nach mehrtägigem Erhitzen ihr Ende. Die Amidogruppe des Aldehyds wird bei dem Vorgang als Ammoniak abgelöst und im Uebrigen entspricht derselbe der Bildung der Osazone aus den Zuckerarten.

Das Osazon, welches in glänzenden, dunkelgelb gefärbten Blättchen ausgefallen war, wurde filtrirt, mit kaltem Wasser dann mit wenig Aether gewaschen und schliesslich mehrmals aus warmem Aether umkrystallisirt. Das reingelbe Product besass den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Glyoxalphenylosazons<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der Verbindung, welcher früher zu 169–170° angegeben wurde, (diese Berichte 17, 575) wird durch geringe Beimengungen, welche das Resultat der Analyse nicht beeinflussen, erheblich erniedrigt. Bei einem Präparate, welches aus Glyoxal zum Vergleich dargestellt war, fand ich denselben anfänglich ebenfalls bei 169°, aber nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 177° (corrigirt 179°). Durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung lässt sich das Osazon leicht in schön ausgebildeten Krystallen gewinnen. Herr Dr. F. Rinne hatte die Güte, dieselben im mineralogischen Institut der hiesigen Universität zu messen und theilte mir darüber Folgendes mit.

»Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.8638 : 1 : 1.9029$   
 $\beta = 72^\circ 36' 37''$ .

Beobachtete Formen:  $c = o P (001)$ ;  $m = \alpha P (110)$   $r = -P \bar{\alpha} (101)$ ;  
 $o = -P (111)$ ;  $b = \alpha P \infty (010)$ .

Tafelförmig nach  $o P (001)$ . Gewöhnlich sind nur die Flächen  $\alpha$ ,  $m$ ,  $r$  vorhanden.  $o$  ist selten.  $b$  wurde nur ein Mal mit zwei ungleich grossen Flächen beobachtet.

$\alpha P (110) : \alpha P (1\bar{1}0) = 101^\circ 0'$   
 $\infty P (110) : o P (001) = 103^\circ 20'$   
 $\alpha P (110) : -P \bar{\alpha} (101) = 136^\circ 8'$

Combinations-Kantenwinkel:

$-P \bar{\alpha} (101) : o P (001) = 127^\circ 54' - 128^\circ 33'$  gemessen.  
 Mittel  $128^\circ 14'$ . Berechnet  $128^\circ 16' 9''$ .  
 $-P (111) : o P (001) = 120^\circ 17'$  gemessen. Berechnet  $120^\circ 50' 12'$ .

Spaltbarkeit nach  $o P (001)$ .

Die Ebene der optischen Axen geht  $-P \bar{\alpha} (101)$  fast genau

Da das Amidoacetal unter denselben Bedingungen nach 20 Stunden noch keine nachweisbare Menge des Osazons liefert, so kann die Reaction neben der Probe mit Fehling'scher Lösung benutzt werden, um den Amidoaldehyd in ziemlich verdünnter und durch andere Producte stark verunreinigter Lösung zu erkennen.

Die vorliegende Methode, welche zur Auffindung des Amidoaldehyds geführt hat, kann zweifellos in mannigfaltiger Weise variirt werden. Ich beabsichtige, dieselbe auf eine grössere Anzahl von Derivaten des Amidoacetals und des Chloracetals anzuwenden. Vom Diacetalamin giebt schon Wolff an, dass es sich gegen verdünnte Schwefelsäure ebenso verhält wie das Amidoacetal. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass die Verbindung auch durch starke Salzsäure leicht gespalten wird und dabei ein Product liefert, welches Fehling'sche Lösung stark reducirt. Ferner dürfte der Amidoaldehyd selbst als eine Combination der beiden reactionsfähigsten Gruppen der organischen Verbindungen, welche sich in unmittelbarer Nähe zu einander befinden, ein geeignetes Material für Synthesen sein.

Wie weit derselbe ein physiologisches Interesse beanspruchen darf, lässt sich zur Zeit noch nicht übersehen.

Endlich ist der Amidoaldehyd das letzte Glied in der Reihe der Aetherivate, welche durch Combination der Alkohol-, Aldehyd-, Amido- und Säuregruppe construiert werden können.

Man gebraucht für diese 10 Producte augenblicklich eine Reihe von Namen, welche über die Beziehungen derselben zu einander wenig aussagen.

Ich benutze deshalb die folgende Zusammenstellung, um die Vortheile der auf dem internationalen Congress zu Genf verabredeten, neuen Nomenclatur zu zeigen <sup>1)</sup>. Zu dem Zwecke ist unter der Formel und dem alten Namen der Verbindung der neue in Klammer angeführt.

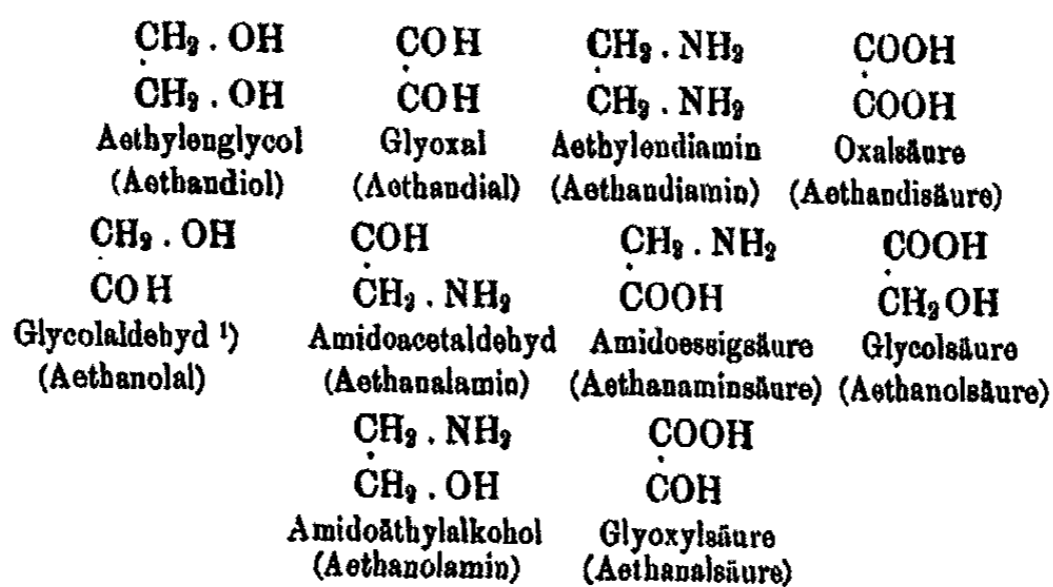
parallel. Dispersion  $G > v$ . Die Krystalle sind deutlich pleochroitisch.<sup>a</sup>

Schliesslich benutze ich die Gelegenheit, um eine neue Bildungsweise des Osazons aus dem Chloracetal mitzuthemen.

Erhitzt man dasselbe mit der 3fachen Menge Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 130°, so bildet sich insbesondere beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag, welcher ein Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und Glyoxalphenylosazon ist. Der Entstehung des Letzteren geht offenbar die Bildung eines Zwischenproductes voraus, auf welches ich vielleicht später zurückkommen werde.

<sup>1)</sup> Die Redaction wird die Beschlüsse des Genfer Congresses in einer besonderen Mittheilung darlegen, welche in einem der nächsten Hefte erscheinen soll.

Ferd. Tiemann.



Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach, welcher mich bei obigen Versuchen unterstützt hat, besten Dank.

19. W. Marckwald und Al. Ellinger: Ueber ein Derivat des Amidoacetals.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Aus den Salzen der Amidoketone lassen sich die freien Basen im Allgemeinen nicht abscheiden, sondern dieselben gehen im Entstehungszustande, wie zahlreiche Untersuchungen gelehrt haben, unter Wasserabspaltung und Verlust von Wasserstoff in Condensationspro-

ducte über, die nach der allgemeinen Formel  $\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CR} \\ \text{CR}=\text{CH} \end{array} \text{N}$  con-

stituirt sind. Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse, dem nach V. Meyer und Erich Braun<sup>2)</sup> der Name Aldin, nach L. Wolff<sup>3)</sup> der Name Pyrazin zukommt, ist bisher mit Sicherheit nicht erhalten worden. Bei der Destillation von Amidoacetal mit Oxalsäure erhielt L. Wolff<sup>4)</sup> ein Product, in welchem er diesen Körper vermuthete, ohne dass er indessen die Identität nachzuweisen vermochte. Behandelt man Amidoacetal mit Säuren, wodurch das Acetal gespalten wird, und macht man die Lösung nunmehr alkalisch, so lässt sich aus dem Reactionsproduct ebensowenig das zu erwartende Aldin gewinnen.

Eine der Aldincondensation ganz analoge Reaction vollzieht sich nun glatt und leicht, wenn man von einem Säurederivat des Amido-

<sup>1)</sup> E. Fischer und Landsteiner, diese Berichte 25, 2549.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 19.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 425.

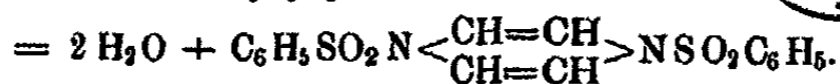
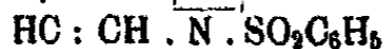
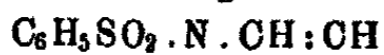
<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 1481.

acetale ausgeht. Schüttelt man diese Base in wässriger alkoholischer Lösung mit Benzolsulfochlorid, so erhält man ein Oel, welches offenbar das Benzolsulfoamidoacetal  $C_6H_5SO_2NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$  darstellt. Da es nicht unzersetzbar flüchtig war, so wurde auf eine Reindarstellung zur Analyse verzichtet. Wenn man das Oel mit concentrirter Salzsäure in der Kälte schüttelt und schliesslich zur Beendigung der Reaction noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wird Alkohol abgespalten und das Oel verwandelt sich in eine feste Masse. Nach dem nöthigenfalls wiederholten Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man das Reactionsproduct in weissen, bei  $163^\circ$  schmelzenden Krystallen, die sich in Wasser nicht, in den meisten übrigen Lösungsmitteln in der Kälte sehr schwer, in der Hitze etwas leichter lösen. Man konnte zunächst vermuthen, dass die neue Verbindung aus dem Benzolsulfoamidoacetal durch einfache Hydrolyse entstanden war und also den zugehörigen Aldehyd darstellte. Allein die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung zeigten, dass der Körper aus dem intermediär gebildeten Benzolsulfamidoaldehyd durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen des Aldehyds entstanden war.

Ber. für  $C_{16}H_{14}S_2N_2O_4$  Proc.: C 53.04, H 3.87, N 7.73, S 17.68; Gefunden Proc.: C 52.75, 53.45, H 4.25, 4.34, N 7.46, S 16.96.

Moleculargewicht<sup>1)</sup>: Ber. 362; Gef. 351, 384.

Die Condensation konnte nicht wohl anders verlaufen sein, als dass der Benzolsulfoamidoaldehyd in der Form des ungesättigten Alkohols nach folgendem Schema reagirt hatte:



Die Verbindung war alsdann als Dibenzolsulfodihydroaldin anzusprechen.

Da Versuche, die Benzolsulfogruppen abzuspalten, nicht gelangen, ohne dass gleichzeitig eine völlige Zersetzung des stickstoffhaltigen Ringes eintrat, so musste der Nachweis dafür, dass der Verbindung die obige Constitution zukam, auf anderem Wege erbracht werden. Man konnte hoffen durch Reduction derselben zum Dibenzolsulfo-diäthylendiamin  $C_6H_5SO_2N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 : CH_2 \\ CH_2 : CH_2 \end{array} \right\rangle NSO_2C_6H_5$  zu gelangen,

<sup>1)</sup> Die Moleculargewichtsbestimmungen mussten wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführt werden und sind daher etwas abweichend.

das aus Diäthylendiamin und Benzolsulfochlorid entsteht. Zu dem Behufe wurden 2 g der Verbindung in 90 g siedendem Amylalkohol gelöst und in die Lösung 3.5 g metallisches Natrium eingebracht. Nach beendeter Reaction wurde die Lösung mit Wasser geschüttelt und die beiden Flüssigkeitsschichten getrennt. Da eine Probe des Amylalkohols sich fast ohne Rückstand verflüchtigte, so konnte das Dibenzolsulfodiäthylendiamin nicht entstanden sein, welches sich in der amyalkoholischen Lösung hätte vorfinden müssen. Es blieb aber noch die Möglichkeit, dass die Benzolsulfogruppen abgespalten waren, indem sich freies Diäthylendiamin gebildet hatte. Daher wurde in der wässrigen Lösung nach dieser Base gesucht und dieselbe auch aufgefunden. Bei der Destillation der Lösung ging eine alkalisch reagirende Flüssigkeit über, die den Geruch des Diäthylendiamins besass.

Das Thermometer stieg anfangs langsam von 100—130°, dann schnell bis gegen 180°. Das Destillat gab mit Jodwismuthjodkalium den charakteristischen, scharlachrothen, krystallinischen Niederschlag, mit Platinchlorid aus verdünnter Lösung die vierseitigen, gelben Blättchen ganz so, wie sie A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> beschreibt. Zur Identificirung wurde endlich noch die Dibenzoylverbindung durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlange dargestellt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 190—191° schmolz. Das Platinsalz wurde analysirt und gab:

Ber. für  $C_4H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$  Proc: 39.27; gef. Proc.: 39.22.

Zur technischen Gewinnung des Diäthylendiamins (Piperazins) ist der vorstehend skizzirte Weg durchaus ungeeignet.

#### 20. L. Knorr: Notiz über die Pyrazolinreaction.

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

(Eingegangen am 2. Januar.)

Pyrazolinbasen, welche vom Phenylhydrazin abstammen, zeigen eine charakteristische Reaction, auf welche ich früher wiederholt aufmerksam gemacht habe.

Sie verwandeln sich in saurer Lösung unter dem Einfluss oxydirender Mittel, wie Chromsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid, Wasserstoffsperoxyd u. s. w. in fuchsinrothe bis blaue Farbstoffe.

»Diese »Pyrazolinreaction« gestattet die Erkennung sehr geringer Mengen der betreffenden Pyrazoline.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3301.

Die Reaction wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man eine Spur<sup>1)</sup> der Base in ziemlich starker Schwefelsäure auflöst und zu dieser Lösung einen Tropfen Natriumnitrit- oder Natriumdibromatlösung zufügt.

Die Reaction lässt sich bekanntlich auch gut zur Erkennung der vom Phenylhydrazin abstammenden Pyrazole verwerthen, da diese sich leicht durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Pyrazoline überführen lassen.

Die Ausführung dieser »Pyrazolreaction« geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Ein Pröbchen der Pyrazolbase wird im Reagirglas in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium geworfen.

Nach der Auflösung des Metalls verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol, sammelt die Pyrazolinbase durch Ausäthern und nimmt mit dem Aetherrückstand die oben beschriebene Pyrazolinreaction vor.

Diese einfache Reaction lässt an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig.

Sie leistet daher bei den Arbeiten in der Pyrazolreihe ganz vorzügliche Dienste.

Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Reaction und die Natur der Pyrazolinfarbstoffe zu ermitteln.

Es hat sich bis jetzt Folgendes ergeben:

1. Die Pyrazolreaction scheint allgemein anwendbar zur Erkennung der sauerstofffreien Pyrazolbasen, die sich vom Phenylhydrazin ableiten, also bei den Derivaten des 1-Phenylpyrazols.

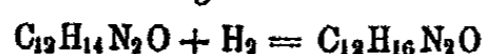
2. Die Pyrazolone, welche vom Phenylhydrazin abstammen, zeigen die Reaction nur ausnahmsweise.

1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Antipyrin z. B. zeigen sie nicht, dagegen tritt sie in ausgezeichneter Weise ein beim 1-Phenyl-3-4-Tri-methylpyrazolon<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Oxydirt man die Pyrazoline in concentrirteren Lösungen, so erhält man meist Niederschläge von schmutzigem Aussehen.

<sup>2)</sup> Das Phenyltrimethylpyrazolon wird bei der Reduction mit Natrium und Alkohol nicht in eine sauerstofffreie Pyrazolinbase verwandelt.

Es entsteht nach der Gleichung

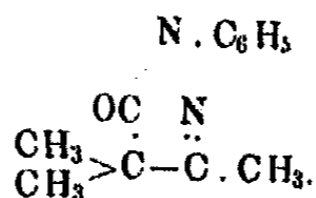


ein Reductionsproduct, das sich oxydirenden Mitteln gegenüber wie ein Pyrazolin verhält.

Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

Die Bildung dieses Reductionsproductes hat, wie mir Hr. Dr. Von gerichten mittheilt, auch Hr. Dr. Merling in den Laboratorien der Farbwerke in Höchst beobachtet.





3. Gänzlich versagt die Pyrazolreaction bei allen Pyrazolen, welche sich aus dem Hydrazinhydrat gewinnen lassen, selbst wenn sie im Pyrazolkern durch Benzolreste substituirt sind.

Es sind solche Pyrazole in grösserer Zahl in meinem Laboratorium dargestellt und in dieser Hinsicht untersucht worden.

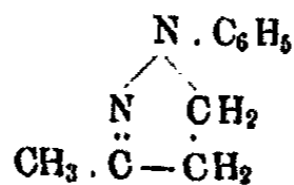
Das Pyrazol selbst und seine Homologen, das Phenylmethylpyrazol<sup>1)</sup> (dargestellt aus Benzoylacetone und Hydrazinhydrat), das 3-5-Diphenylpyrazol (dargestellt aus Dibenzoylmethan und Diamid) und eine Reihe weiterer aus dem Diamid dargestellter Pyrazole, sie alle zeigen die Pyrazolreaction nicht.

Es scheint demnach, dass das Eintreten der Reaction von der Anwesenheit des Benzolrestes in der Stellung 1 bedingt ist.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Grenzfelder bin ich bemüht, die unbeständigen Pyrazolinfarbstoffe zu isoliren, um ihre Natur aufzuklären. Unsere Untersuchungen haben bis jetzt folgendes Resultat ergeben:

Die fraglichen Farbstoffe scheinen Salze von Basen zu sein, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen.

So zum Beispiel gewinnt man leicht aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolin

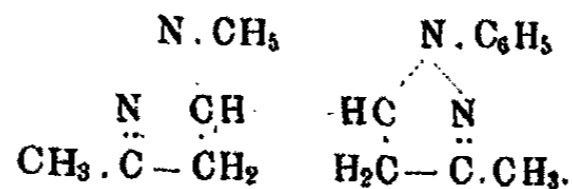


durch vorsichtige Oxydation eine Base vom Schmelzpunkt 275—278°, welche aus Eisessig in charakteristischen silberglänzenden Blättchen krystallisirt und sich in Mineralsäuren mit fuchsinrother Farbe auflöst.

Die Salze der Base dissociiren leicht. Auf Zusatz von viel Wasser verschwindet die rothe Farbe und erscheint wieder beim Zufügen concentrirter Säure.

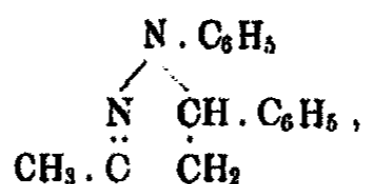
Es erklärt sich so die oft beobachtete Unbeständigkeit der Pyrazolinfarbstoffe.

Die Base besitzt wahrscheinlich folgende Constitution:



<sup>1)</sup> Ueber diese Base und ihre Derivate wird Hr. Sjollemas an anderem Orte Mittheilung machen.

Es spricht dafür der Umstand, dass die gleiche Verbindung auch bei der Oxydation des 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazolins,



gewonnen wird.

In diesem Falle erfolgt die Verkettung der Pyrazolinkerne unter Eliminierung des in der Stellung 5 fixierten Benzolrestes.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4$  Proc.: C 75.42, H 6.92, N 17.67; gef. Proc.: C 75.24, H 6.87, N 17.89.

Wir hoffen bald weitere Mittheilungen über diese eigenthümliche Klasse der Pyrazolinfarbstoffe machen zu können.

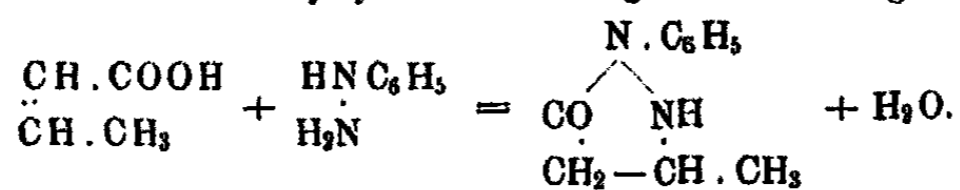
## 21. L. Knorr und P. Duden: Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

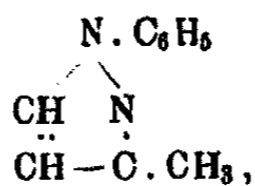
(Eingegangen am 2. Januar.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die Krotonsäure mit Phenylhydrazin nach folgender Gleichung reagirt:



Das erhaltene Kondensationsprodukt<sup>2)</sup> wurde als 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon aufgefasst, da es sich durch Oxydationsmittel glatt in das bekannte 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon überführen liess.

Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid in der Wärme entsteht aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon das 1-Phenyl-3-methylpyrazol



welches Knorr zuerst bei der Destillation des 1-Phenyl-3-methyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 75.

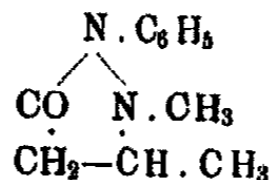
<sup>2)</sup> Diese Verbindung ist auch, wie uns Hr. Dr. Vongerichten mittheilt, in den Laboratorien der Farbwerke zu Höchst von Hrn. Dr. Merling dargestellt und von Hrn. Dr. Stolz weiter bearbeitet worden.

5-pyrazolons über Zinkstaub<sup>1)</sup> und später Andreocci aus dem gleichen Pyrazolon mit Phosphorpentasulfid erhalten hat.

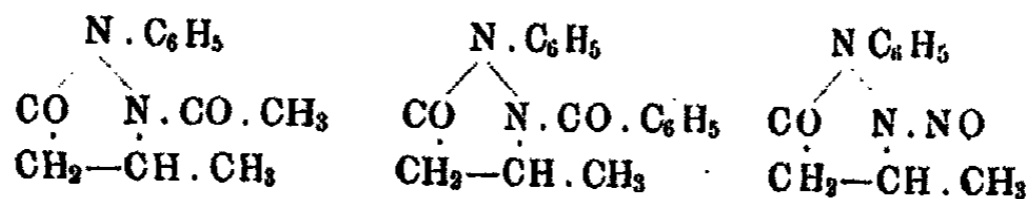
Ueber die Konstitution des Pyrazolidons aus Krotonsäure kann somit kein Zweifel bestehen.

Auch sein Verhalten steht in vollkommenem Einklang mit der oben angeführten Formel. Es erweist sich durch seine Reactionen als eine secundäre Base.

Wir haben in unserer ersten Mittheilung gezeigt, dass es durch Methylierung in das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolidon (Dihydroantipyrin)

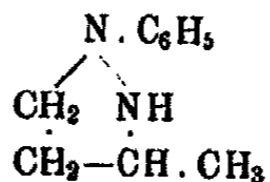


übergeführt werden kann. Seither haben wir auch ein Acetyl- und Benzoylderivat sowie das Nitrosamin des Phenylmethylpyrazolidons gewonnen:



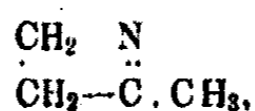
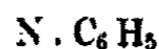
Vom 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon unterscheidet sich das Pyrazolidon aus Krotonsäure charakteristisch durch den Mangel des sauren Charakters, durch seine stark reducirenden Eigenschaften und durch sein Verhalten bei der Reduction mit Natrium und Alkohol.

Während wir aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolon und ebenso aus dem Antipyrin nach dieser Methode bis jetzt keine Reducionsproducte gewinnen konnten, wird das Phenylmethylpyrazolidon in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht reducirt, wie schon daraus hervorgeht, dass es nicht direct, wohl aber nach der Reduction die Pyrazolinreaction zeigt. Wir konnten nachweisen, dass der Sauerstoff des Pyrazolidons bei der Reduction eliminirt wird, indem das sehr unbeständige Phenylmethylpyrazolidin



entsteht, das wir in reinem Zustand nicht gewinnen konnten. Es geht sehr leicht durch Oxydation über in das Phenylmethylpyrazolin

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 201.



das wir zum Vergleich auch aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol (Schmp. 39°) darstellten.

#### Experimentelles.

##### 1-Phenyl-2-acetyl-3-methyl-5-pyrazolidon,

gewonnen durch Kochen des Pyrazolidons mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, stellt aus Wasser umkrystallisirt Nadelchen vom Schmelzpunkt 126° dar, die sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O_2$  Proc.: N 12.86; gef. Proc.: 12.93.

Durch den Eintritt der Acetylgruppe sind die reducirenden Eigenschaften der Muttersubstanz ebenso wie beim Dihydroantipyrin verloren gegangen.

##### 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolidon,

nach der Methode von Schotten-Baumann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Pyrazolidon dargestellt, krystallisirt aus Weingeist oder verdünntem Eisessig in rautenförmigen Blättchen vom Schmelzpunkt 162°, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether sind.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2O_2$  Proc.: C 72.86, H 5.72; gef. Proc.: C 72.34, H 5.78.

##### 1-Phenyl-2-nitroso-3-methyl-5-pyrazolidon.

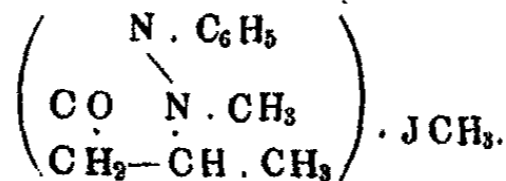
Man erhält dieses Nitrosamin als hellgelbes erstarrendes Oel, wenn man auf die kalte salzsaure Lösung des Pyrazolidons Natriumnitrit in äquivalenter Menge einwirken lässt. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Eisessig von 40—50° lässt sich die Substanz in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 54—55° gewinnen. Sie ist äusserst zersetzlich und wird durch gelinde Reducionsmittel in's Pyrazolidon zurück verwandelt. Beim Aufbewahren über concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich bald dunkel und verwandelt sich in harzige Zersetzungsproducte, aus denen 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon (Schmelzpunkt 128°) und ein aus Ligroin in rothen Prismen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 111—112° isolirt werden können.

Die Liebermann'sche Reaction zeigt das Nitrosamin in ausgezeichneter Weise. Die Analyse der sehr zersetzlichen Substanz lieferte nur annähernde Werthe:

Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3O_2$  Proc.: C 58.54, H 5.37, N 20.48; gef. Proc.: C 58.40, 59.59, H 4.22, 5.54, N 20.19.

Die Existenz des Nitrosamins vom Phenylmethylpyrazolidon liess uns vermuthen, dass das Phenyl-dimethylpyrazolidon (Dihydroantipyrin) im Stande sein werde, ein Jodmethylat zu bilden, was das Antipyrin nicht vermag. Der Versuch hat unsere Vermuthung bestätigt.

1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolidonjodmethylat,



Hydroantipyrin und Jodmethyl wurden im Rohr mehrere Stunden auf etwa  $130^\circ$  erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether das Jodmethylat abgeschieden. Es wurde zur Analyse aus Wasser umkristallisirt.

Ber. für  $C_{13}H_{17}N_3OJ$  Proc.: N 8.73; gef. Proc.: N 8.9.

Die Verbindung zersetzt sich bei ca.  $310^\circ$  ohne vorher zu schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, und wird durch Silberoxyd in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt.

Reduction des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidons mit Natrium und Alkohol.

J. Tafel<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass Methylpyrrolidon durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Methylpyrrolidin übergeführt werden kann. Knorr und Klotz konnten in gleicher Weise aus Oxylepidin, Carbostyryl u. s. w. den Sauerstoff eliminiren und hydrirte Chinolinbasen gewinnen.

Diese Methode versagt bei den Pyrazolonderivaten. Weder aus dem 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon noch aus Antipyrin konnten wir bis jetzt den Sauerstoff in dieser Weise eliminiren. Mit grösster Leichtigkeit geht dagegen die Reduction des Phenylmethylpyrazolidons vor sich.

50 g Pyrazolidon wurden in alkoholischer Lösung zu 50 g Natriumdraht auf einmal zugefügt. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abgetrieben und das ausgeschiedene Oel mit Aether gesammelt. Es wurden so etwa 22 g eines Basengemenges erhalten, das die Pyrazolinreaction zeigt und stark reduzirende Eigenschaften besitzt. Quecksilberoxyd wird von der ätherischen Lösung desselben schon in der Kälte stark reduzirt.

Pyrazoline zeigen nur schwach reduzirende Eigenschaften und auch das Pyrazolidon wird durch Quecksilberoxyd erst in der Wärme

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 250.

angegriffen. Wir glauben deshalb die Anwesenheit des Phenylmethylpyrazolidins in dem Basengemenge annehmen zu dürfen. Neben diesem sind wohl Phenylmethylpyrazolin, geringe Mengen von Anilin und unverändertes Phenylmethylpyrazolidon in dem Reductionsproduct vorhanden.

Eine Trennung der Basen durch fractionirte Destillation war bei den uns zu Gebote stehenden Substanzmengen unausführbar. Bei einem Druck von 150 mm ging die Hauptmenge des Oeles zwischen 220 und 250° über. Die 3 Fractionen von

150—220°    220—225°    225—260°

wurden der Analyse unterworfen:

Gef. I (150—220°) Proc.: C 72.4, H 8.2; II (220—225°) Proc.: C 72.5, 72.9, H 8.0, 8.0, N 15.84; III (225—260°) Proc.: C 70.6, H 8.2.

Ber. für Phenylmethylpyrazolidin Proc.: C 74.1, H 8.6, N 17.3; Phenylmethylpyrazolin Proc.: C 75.0, H 7.5, N 17.5; Phenylmethylpyrazolidon Proc.: C 68.2, H 6.8, N 16.0; Anilin Proc.: C 77.4, H 7.5, N 15.0.

Um die Pyrazolinbasen vom Pyrazolidon zu trennen, wurde das Basengemenge mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein Oel über, das nach einiger Zeit zu feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 72—74° erstarrte.

Die Analyse der aus Ligroin umkrystallisirten Substanz zeigte, dass Phenylmethylpyrazolin vorlag.

Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2$  Proc.: C 75.0, H 7.5, N 17.5; gef. Proc.: C 74.9, H 7.4, N 17.5.

Wir müssen es unentschieden lassen, ob das Pyrazolin schon in dem Basengemenge vorhanden war, oder ganz oder zum Theil aus dem Phenylmethylpyrazolidin durch nachträgliche Oxydation entstanden ist.

Das Phenylmethylpyrazolin stellt eine schwache Base dar, deren Salze durch Wasser dissociiren, die deshalb aus schwach saurer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben werden kann und weder durch Quecksilberoxyd, noch durch Fehling'sche Lösung oxydirt wird.

Um die Base sicher als 1-Phenyl-3-methylpyrazolin identificiren zu können, stellten wir sie auch durch Reduction des 1-Phenyl-3-methylpyrazols dar.

Dieses Pyrazol ist von Knorr<sup>1)</sup> bei der Destillation des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons mit Zinkstaub, von Andreocci<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Knorr's 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhalten worden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 201.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 648c.

### 1-Phenyl-3-methylpyrazolin aus Phenylmethylpyrazol.

Das Pyrazolin wurde nach der Methode dargestellt, die Knorr früher<sup>1)</sup> für die Gewinnung der Pyrazoline aus Pyrazolen angegeben hat.

Aus Ligroin umkrystallisirt, schmilzt die Base bei 72—74° und siedet unter einem Druck von 757 mm bei 289° (korr.) Sie ist mit dem oben beschriebenen Pyrazolin zweifellos identisch.

In reinem Zustand reduzirt die Base Quecksilberoxyd und Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber zeigt die rohe Base reduzierende Eigenschaften, sodass wir annehmen müssen, dass bei der Reduction des Pyrazols mit Natrium und Alkohol etwas Pyrazolidin neben Pyrazolin gebildet wird. Wir beabsichtigen diese Beobachtung weiter zu verfolgen.

### Condensation von Phenylhydrazin mit Isokrotonsäure.

Um zu entscheiden, ob die räumliche Configuration der ungesättigten Säuren bei der Condensation derselben mit Hydrazinen den Verlauf der Reaction wesentlich beeinflusst, haben wir auch die ölige Isokrotonsäure, welche nach den bekannten Methoden möglichst von fester Krotonsäure befreit worden war, mit Phenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen reagiren lassen, wie sie für die Condensation von Krotonsäure mit Phenylhydrazin in unserer ersten Mittheilung beschrieben wurden.

Das Resultat war das gleiche wie bei Anwendung der festen Krotonsäure. Es wurde auch hier das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon vom Schmelzpunkt 84° gewonnen, allerdings mit erheblich geringerer Ausbeute.

Es lässt sich aus diesem Resultat nicht erkennen, ob die räumliche Configuration der ungesättigten Säuren den Verlauf der Pyrazolidonbildung beeinflusst, da nach neueren Versuchen von Johannes Adolph Wislicenus<sup>2)</sup> die ölige Krotonsäure (sogenannte Isokrotonsäure) wahrscheinlich eine flüssige Molecularverbindung der beiden geometrisch-isomeren Modificationen ist.

Die Untersuchung des Phenylmethylpyrazolidons wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 316.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation Leipzig 1892.

22. L. Knorr und P. Duden: Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen.

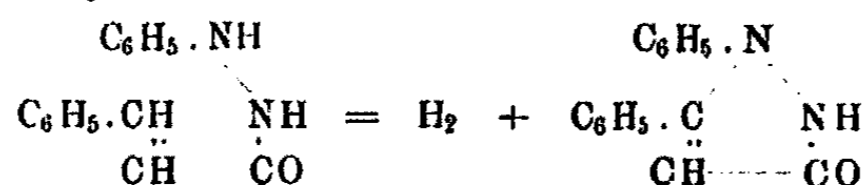
(III. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 2. Januar.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> hat der eine von uns eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}N_2O$  und dem Schmelzpunkt  $251^\circ$  beschrieben, welche bei der Destillation des Zimmtsäurehydrazids neben Zersetzungsproducten erhalten wird<sup>2)</sup>.

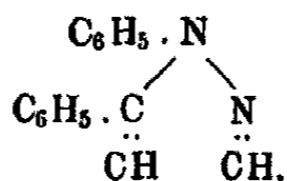
Die Umwandlung des Zimmtsäurehydrazids wurde in folgender Weise interpretirt:



und die Verbindung  $C_{15}H_{12}N_2O$  dementsprechend als 1.5-Diphenyl-3-pyrazolon bezeichnet.

Die nähere Untersuchung der Substanz hat die Richtigkeit dieser Auffassung erwiesen.

Wir konnten durch Erhitzen der Verbindung mit Phosphorpentasulfid nach der Methode von Andreocci<sup>3)</sup> den Sauerstoff eliminiren und erhielten das 1.5-Diphenylpyrazol<sup>4)</sup>:



Experimentelles.

Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das 1.5-Diphenyl-3-pyrazolon.

Ein inniges Gemisch von Diphenylpyrazolon mit der doppelten Menge Phosphorpentasulfid wurde im Oelbad längere Zeit auf  $220^\circ$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1107.

<sup>2)</sup> Diese Darstellungsmethode liefert recht geringe Ausbeuten. Wir haben uns indess bis jetzt vergeblich bemüht, die Methode zu verbessern. Es ist auffallend, dass sich Phenylhydrazin mit Zimmtsäure so ungleich schwieriger condensirt als mit Krotonsäure. Wir vermuthen, dass die räumlichen Configurationen dieser Säuren den Unterschied bedingen, und es würde deshalb interessant sein, auch das Verhalten der stereoisomeren Isozimmtsäure gegen Phenylhydrazin kennen zu lernen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 648.

<sup>4)</sup> Siehe die folgende Mittheilung.



erhitzt. Nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung nachliess, wurde die Reaktionsmasse gepulvert, mit Sodalösung übergossen und die Pyrazolbase mit Wasserdampf abgetrieben. Sie stellt ein schwach gelblich gefärbtes Öl dar, das nach längerem Stehen zu Krystallen vom Schmelzpunkt 54—55° erstarrt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2$  Proc.: N 12.73; gef. Proc.: N 12.92.

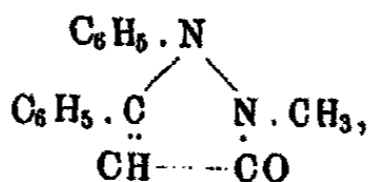
Ein Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 55° ist erhalten worden von Knorr und Laubmann<sup>1)</sup> aus einer Diphenylpyrazoldicarbonsäure, von Beyer und Claisen<sup>2)</sup> aus Benzoylbrenztraubensäure und von Claisen und Fischer<sup>3)</sup> aus dem Hydrazon des Benzoylaldehyds. Wir werden in der folgenden Abhandlung zeigen, dass diese Substanz das 1.5-Diphenylpyrazol darstellt.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf das 1.5-Diphenyl-3-pyrazolon.

1.5-Diphenyl-3-pyrazolon wurde mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 100—120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Abtreiben des Jodmethyls in heisser schwefeliger Säure gelöst und die Lösung durch Natronlauge gefällt. Es schied sich ein Öl ab, das nach dem Sammeln mit Chloroform erstarrte und aus Wasser umkrystallisiert Blättchen vom Schmelzpunkt 139° darstellt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O$  Proc.: C 76.8, H 5.6, N 11.2; gef. Proc.: C 76.99, H 5.73, N 11.13.

Nach dem Resultat der Analyse ist die Substanz als 1.5-Diphenyl-2-methyl-3-pyrazolon,



aufzufassen.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Sie kann aus Wasser und Toluol gut umkrystallisiert werden. Sie ist viel stärker basisch als das Diphenylpyrazolon und löst sich deshalb auch in verdünnten Mineralsäuren.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181°.

Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Kaliumbichromatlösung kirschroth.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 176.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2187.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1138.

Ausser dem 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon sind noch zwei isomere Diphenylpyrazolone bekannt.

Das 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon ist von Knorr und Klotz<sup>1)</sup> aus Benzoylessigester gewonnen worden.

Das 1,4-Diphenyl-5-pyrazolon hat W. Wislicenus<sup>2)</sup> aus Phenylformylessigester erhalten.

	1,5-Diphenyl-3-pyrazolon	1,3-Diphenyl-5-pyrazolon	1,4-Diphenyl-5-pyrazolon
Schmelzpunkt:	251°	Knorr u. Klotz, 187°	W. Wislicenus, 195—196°
	kaum basisch	liefert mit Säuren gut charakterisirte Salze.	kaum basisch
Schmp. des entsprechenden Antipyrins	139°	150°	—
Schmp. des entsprechenden Pyrazols	55°	84°	—

**28. L. Knorr und P. Duden: Ueber die Isomerie der Diphenylpyrazole und der aus Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazolderivate.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 2. Januar.)

In der vorhergehenden Mittheilung haben wir gezeigt, dass das Pyrazolderivat, das aus Zimmtsäurehydrazid<sup>3)</sup> früher von Knorr erhalten und als 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon aufgefasst worden ist, zu einem Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 55° reducirt werden kann, welches dementsprechend als 1,5-Diphenylpyrazol aufzufassen wäre.

Das gleiche Diphenylpyrazol ist früher bereits auf drei verschiedenen Wegen gewonnen worden:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2545.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2933.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1107.

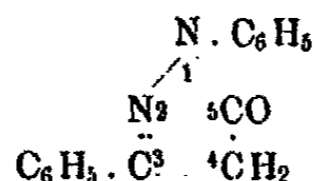
C. Beyer und Claisen<sup>1)</sup> erhielten es aus Benzoylbrenztraubensäure,

Claisen und Fischer<sup>2)</sup> aus Benzoylaldehyd,

Knorr und Laubmann<sup>3)</sup> aus einer Diphenylpyrazoldicarbonsäure.

Während Claisen geneigt ist, die Verbindung als 1,5-Diphenylpyrazol zu betrachten, glaubten Knorr und Laubmann sie als 1,3-Diphenylpyrazol auffassen zu müssen, weil sie reducirt ein Pyrazolin liefert, das die blaue Fluorescenz des von Laubmann<sup>4)</sup> aus dem Zimmtaldehydhydrazon gewonnenen 1,5-Diphenylpyrazolins nicht zeigt.

Um diese Zweifel zu beseitigen, haben wir die vorliegenden Litteraturangaben experimentell kontrollirt und zum Vergleich auch das 1,3-Diphenylpyrazol aus dem 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon,



von Knorr und Klotz<sup>5)</sup> dargestellt.

Es hat sich Folgendes dabei ergeben:

1. Die oben erwähnten Pyrazoline sind entgegen der früheren Angabe von Knorr und Laubmann identisch. Beide Präparate schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren an demselben Thermometer bei 136—137°. Die blaue Fluorescenz der Lösungen des von Laubmann aus Zimmtaldehyd gewonnenen Pyrazolins ist durch eine geringe Verunreinigung bedingt und verschwindet beim öfters wiederholten Umkrystallisiren des Präparates.

2. Das 1,3-Diphenylpyrazol aus dem 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon von Knorr und Klotz ist durchaus verschieden von dem fraglichen Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 55°. Es schmilzt bei 84° und liefert ein Pyrazolin vom Schmelzpunkt 104° (unscharf), dessen Lösungen blaue Fluorescenz zeigen.

Es kann somit über die Constitution der beiden Diphenylpyrazole kein Zweifel mehr sein.

Folgende Tabelle gewährt einen Ueberblick über die physikalischen Constanten und die Darstellungsmethoden der jetzt bekannten Diphenylpyrazole:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1096.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1138.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 176.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 1212.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 2545.

<p>1,5-Diphenylpyrazol, Schmp. 55<sup>o</sup>. Sdp. 337<sup>o</sup> bei 736 mm Druck (corr.) erhalten:</p> <p>1) aus Zimmtsäure, 2) aus Benzoylbrenztraubensäure, 3) aus Benzoylaldehyd, 4) aus 1,5-Diphenylpyrazol-3,4-dicarbon-säure<sup>1)</sup> (aus Benzoylacetessigester), 5) aus Phenacylacetessigester<sup>2)</sup>.</p> <p>1,5-Diphenylpyrazolin, Schmp. 136—137<sup>o</sup> erhalten:</p> <p>1) aus dem 1,5-Diphenylpyrazol durch Reduc-tion mit Natrium und Alkohol, 2) aus dem Hydrazon des Zimmtaldehyds.</p>	<p>1,3-Diphenyl-pyrazol<sup>3)</sup>, Schmp. 84<sup>o</sup>. Sdp. 341—342<sup>o</sup> bei 270 mm Druck (corr.) erhalten:</p> <p>1) aus Benzoylessig-ester<sup>2)</sup>, 2) aus 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbon-säure<sup>3)</sup> (aus Benzalacetessigester), 3) aus Benzoylaldehyd<sup>3)</sup>.</p> <p>1,3-Diphenylpyrazolin<sup>3)</sup>, Schmp. 104<sup>o</sup> (unscharf) erhalten: aus dem 1,3-Diphenyl-pyrazol verschiedener Herkunft durch Reduc-tion mit Natrium und Alkohol.</p>	<p>3,5-Diphenylpyra-zol<sup>3)</sup>, Schmp. 200<sup>o</sup> Sdp. 347<sup>o</sup> bei 155 mm Druck (corr.) erhalten: aus Dibenzoylmethan und Hydrazinhydrat.</p>
--	---	--

<sup>1)</sup> Diese Dicarbonsäure wurde erhalten durch Oxydation der Diphenyl-methylcarbonsäure, deren Ester bei der Condensation des Benzoylacetessig-esters mit Phenylhydrazin entsteht. Es ergibt sich daraus mit Sicherheit, dass, entgegen meiner früheren Annahme, die ich hiernit zurücknehme, die aus Benzoylacetessigester gewonnenen Pyrazolderivate Abkömmlinge des 1,5-Diphenylpyrazols, und die aus Benzalacetessigester gewonnenen isomeren Verbindungen demnach Abkömmlinge des 1,3-Diphenylpyrazols sind.

Es wird dies bestätigt durch die Thatsache, dass das Diphenylmethyl-pyrazolin, das vom Benzoylacetessigester herkommt, mit dem 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazolin identisch ist, das direct aus dem Hydrazon des Benzal-acetons gewonnen wird. Beide Präparate schmelzen gleichzeitig bei 109 bis 114<sup>o</sup> und liefern in saurer Lösung oxydirt einen fuchsinrothen Pyrazolinfarbstoff.

Das aus Benzalaceton gewonnene Präparat unterscheidet sich von dem aus Benzoylacetessigester erhaltenen allerdings durch die blaue Fluorescenz seiner Lösungen. Ich habe deshalb früher die Substanzen für isomer ge-halten. Bei wiederholtem Umkrystallisiren verschwindet indess die Fluorescenz, welche demnach offenbar durch die Verunreinigung mit Spuren des isomeren 1,3-Diphenylmethylpyrazolins bedingt ist.

Knorr.

<sup>2)</sup> Bischler, diese Berichte 25, 3143.

<sup>3)</sup> Siehe experimentellen Theil.

*Experimentelles.*

## 1,3-Diphenylpyrazol.

## 1. Darstellung aus 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon.

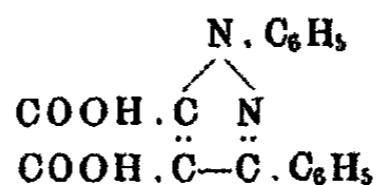
27 g Pyrazolon wurden mit 60 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und das Gemisch im Oelbad mehrere Stunden auf etwa 200° erwärmt.

Das Reactionsproduct stellte einen dunkelgefärbten harten Kuchen dar, der zerkleinert und mit verdünnter Sodalösung aufgenommen wurde. Das gebildete Diphenylpyrazol wurde aus der Lösung mit Wasserdampf abgetrieben und erstarrte im Destillat sofort zu glänzenden weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 84°, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin analysenrein waren.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}N_2$  Proc.: C 81.8, H 5.45; gef. Proc.: 81.79, 5.65.

## 2. Darstellung aus der 1, 3-Diphenylpyrazol-4, 5-Dicarbon-säure.

Diese 1, 3-Diphenylpyrazol-4, 5-dicarbon-säure



erhielten wir bei der Oxydation der Diphenylmethylpyrazolcarbon-säure, deren Ester von Knorr und Blank bei der Condensation von Benzalacetessigester mit Phenylhydrazin gewonnen worden ist.

7 g dieser Säure wurden in 50 g 10procentiger Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von 14 g Kaliumpermanganat in 140 g Wasser allmählich versetzt. Die Entfärbung der Lösung trat erst nach längerem Kochen ein. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung fällten wir die Dicarbon-säure durch verdünnte Schwefelsäure aus. Sie wurde durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Zersetzungspunkt 190°. Analyse der getrockneten Säure:

Ber. für  $C_{17}H_{12}N_2O_4$  Proc.: N 9.1; gef. Proc.: 9.2.

## Neutrales Baryumsalz der Dicarbon-säure.

Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung der Dicarbon-säure-Chlorbaryumlösung hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit Nadelchen ab, welche bei 110° getrocknet die Zusammensetzung  $C_{17}H_{10}N_2O_4Ba$  besitzen.

Ber. für  $C_{17}H_{10}N_2O_4Ba$  Proc.: Ba 30.86; gef. Proc.: 30.69.

Beim Erhitzen auf 200—250° verliert die Dicarbon-säure 2 Moleküle Kohlensäure<sup>1)</sup> und verwandelt sich in das 1, 3-Diphenylpyrazol,

<sup>1)</sup> Als Zwischenproduct scheint eine Monocarbonsäure zu entstehen, deren Isolirung nicht schwierig sein dürfte. Erhitzt man ein Probchen der Dicarbon-

das bei 270 mm Druck von 341—342° übergang (Th. g. i. D.) und in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte.

Die Base wird zweckmässig aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisirt. Sie stellt Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85° dar.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_2$  Proc.: N 12.73; gef. Proc.: 12.77.

### 3. Darstellung aus Benzoylaldehyd.

Claisen und Fischer<sup>1)</sup> erhielten bei der Condensation des Benzoylaldehyds mit Phenylhydrazin das Diphenylpyrazol vom Schmelzpunkt 55°.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches konnten wir nur die Bildung des isomeren 1,3-Diphenylpyrazols vom Schmelzpunkt 84° beobachten. Die Ursache dieses Widerspruchs wissen wir nicht anzugeben. Es scheint, dass der Benzoylaldehyd mit dem Phenylhydrazin je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise zu reagiren vermag.

Der nach Claisen's Vorschrift aus dem Natriumsalz frisch bereitete Aldehyd wurde in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin vermischt. Aus der Lösung schied sich nach längerem Stehen eine Substanz in Nadelchen in reichlicher Menge ab, welche nach dem Trocknen der Destillation unterworfen wurde. Das Destillat wurde zur Reinigung nochmals mit Wasserdampf übergetrieben. Es schieden sich dabei schon im Kühler die charakteristischen Kryställchen des 1,3-Diphenylpyrazols vom Schmelzpunkt 84° ab.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_2$  Proc.: N 12.73; gef. Proc.: 12.69.

### 1,3-Diphenylpyrazolin.

Das 1,3-Diphenylpyrazol wurde mit Natrium und Alkohol in der bekannten Weise reducirt. Es resultirte ein Oel, aus dem sich allmählich Kryställchen vom Schmelzpunkt 104° abschieden. Die Substanz zeigt in ätherischer Lösung eine blaue Fluorescenz und gibt die bekannte Reaction der Pyrazoline.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2$  Proc.: C 81.08, H 6.3; gef. Proc.: C 81.2, 5.97.

### 3,5-Diphenylpyrazol.

Zum Vergleich mit den beiden beschriebenen Diphenylpyrazolen haben wir auch das 3,5-Diphenylpyrazol aus Dibenzoylmethan und Hydrazinhydrat dargestellt.

säure auf 190°, so schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureabgabe. Kühlt man nun, wenn die Kohlensäureentwicklung nachlässt, so erstarrt die Schmelze, schmilzt dann bei erneutem Erhitzen wieder gegen 192°, und giebt bei ca. 250° nochmals lebhaft Kohlensäure ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1138.

Äquivalente Mengen beider Verbindungen werden in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach kurzem Aufkochen erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallagma. Nach dem Absaugen der Krystalle kann aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasserzusatz noch eine kleine Menge derselben Verbindung abgeschieden werden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Diphenylpyrazol destillirt bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt. Um den Siedepunkt bestimmen zu können, destillirten wir es bei einem Druck von 155 mm. Es ging bei 336° über (347° Th. g. i. D.). Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch. Schmelzpunkt 200° (unscharf).

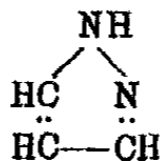
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2$  Proc.: C 81.8, H 5.45, N 12.73; gef. Proc.: C 81.6, H 5.7, N 12.9.

Für das 3,5-Diphenylpyrazol sind zwei Concurrenzformeln denkbar:



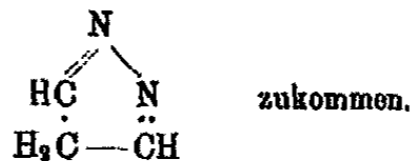
Die Pyrazolinreaction zeigt die Verbindung nicht.

<sup>1)</sup> Die allgemein für das Pyrazol übliche Formel



ist experimentell nicht sicher erwiesen.

Sie kommt dem Pyrazolkern zweifellos in allen den Pyrazolderivaten zu, welche sich von primären Hydrazinen ableiten. Dem Pyrazol selbst könnte sehr wohl die symmetrische Formel



Diese Constitutionsfrage des Pyrazols dürfte sich experimentell lösen lassen durch den Nachweis der Identität oder Isomerie der 3-Pyrazolderivate mit den entsprechenden 5-Pyrazolderivaten.

Ist z. B. das 3-Phenylpyrazol verschieden vom 5-Phenylpyrazol, so kommt dem Pyrazol zweifellos die unsymmetrische Formel zu. In der symmetrischen Form sind die Stellen 3 und 5 gleichwerthig.

Ich bin gemeinsam mit Hrn. Wenglein damit beschäftigt, diese Frage experimentell zu untersuchen.

Knorr.

24. Paul Duden: Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen.

(IV. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

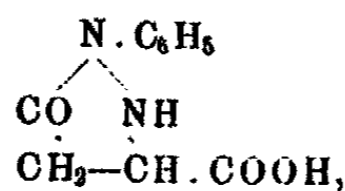
(Eingegangen am 2. Januar).

In den vorhergehenden Mittheilungen<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand haben L. Knorr und ich an dem Beispiel der Zimmtsäure und der Krotonsäure gezeigt, dass Phenylhydrazin mit den Säuren der allgemeinen Formel  $R \cdot CH:CH \cdot COOH$  unter Bildung von Pyrazolabkömmlingen zu reagiren vermag.

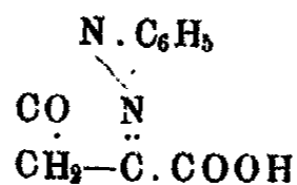
Um auch an einigen zweibasischen Säuren, welche dieser Formel entsprechen, die Anwendbarkeit dieser Reaction zu untersuchen, habe ich nach derselben Richtung hin Versuche mit Malein- und Fumarsäure angestellt, die in der That zu Pyrazolabkömmlingen führten. Gleichzeitig hoffte ich bei diesen Versuchen den Einfluss der räumlichen Configuration des Moleküls auf die Neigung zur Pyrazolbildung genauer feststellen zu können.

Die bei der Zimmtsäure und der Krotonsäure gemachten Erfahrungen schienen dafür zu sprechen, dass die axialsymmetrischen Formen der ungesättigten Säuren sich mit Phenylhydrazin weniger leicht zum Ring zusammenschliessen, als die entsprechenden plansymmetrischen Verbindungen. Demgemäss sollte die Condensation mit Maleinsäure leichter und glatter verlaufen als mit Fumarsäure. Nach dieser Seite hin hat indess das Experiment kein entscheidendes Resultat gebracht. Vielmehr ist bei beiden Säuren die Neigung zur Pyrazolbildung so gross, dass diese schon beim Kochen der wässrigen Lösungen der Säuren mit einem Molekül Phenylhydrazin erfolgt.

Das Condensationsproduct ist als die 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure aufzufassen, von der Formel



da es durch Oxydationsmittel in die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure



übergeführt werden kann, welche von W. Wislicenus<sup>2)</sup> aus Oxal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 759, und dieses Heft.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 3225.



essigester und von Buchner<sup>1)</sup> aus der Acetylendicarbonsäure gewonnen worden ist.

Die Reaction verläuft mithin nach folgender Gleichung:



und es geht demnach die Condensation zwischen Malein- resp. Fumarsäure und Phenylhydrazin in demselben Sinne vor sich wie zwischen der Krotonsäure und Phenylhydrazin. Zunächst wird die Aethylenbindung der Säuren durch die Anlagerung des Hydrazins gelöst und dann durch Wasserabspaltung zwischen dem Carboxyl und dem Anilinrest des Phenylhydrazins der Ring geschlossen.

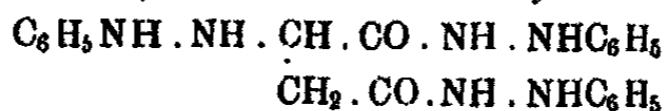
Versucht man diese Condensation in Eisessiglösung vorzunehmen, so wird keine Pyrazolidoncarbonsäure erhalten. Die Fumarsäure wird bei dem Versuche unverändert zurückgewonnen, während Maleinsäure das bereits von Hötte<sup>2)</sup> aus Maleinsäureanhydrid erhaltene Maleinphenylhydrazin  $C_7H_7 \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ \diagup \\ CO \end{matrix} N \cdot NHC_6H_5$  vom Schmelzpunkt 260—261° liefert.

Ganz anders verläuft ferner die Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Fumar- und Maleinsäure.

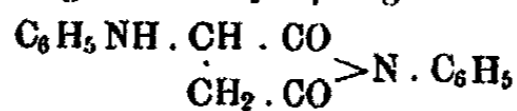
Das entstehende Condensationsproduct wird aus 1 Molekül Säure und 3 Molekülen Phenylhydrazin nach folgender Gleichung gebildet:



Es ist wohl als Hydrazinbernsteinsäuredihydrazid



aufzufassen, da es bei der Behandlung mit Salzsäure im Rohr 2 Moleküle Phenylhydrazin abspaltet und unter gleichzeitiger Anhydridbildung die 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-Carbonsäure liefert. Seine Entstehung erinnert an die Bildung des Phenylasparaginils<sup>3)</sup>



aus Maleinsäure<sup>4)</sup> und Anilin.

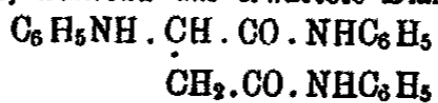
Schliesslich wurden noch einige höhere Glieder der Acrylsäurereihe, die Oel- und die Elaidinsäure der Einwirkung von Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2930.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 35, 296.

<sup>3)</sup> Anschütz, Ann. d. Chem. 239, 152.

<sup>4)</sup> Auch Fumarsäure liefert nach einem Controlversuch mit überschüssigem Anilin denselben Körper, während das erwartete Dianilid



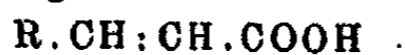
(Piutti, Gazz. chim. 14, 474) dabei nicht gebildet zu werden scheint.

hydrazin unterworfen, um auch an ihnen die Möglichkeit der Pyrazolbildung zu untersuchen.

Für beide Säuren ist die Constitutionsfrage noch nicht mit aller Sicherheit entschieden, insbesondere noch nicht einwurfsfrei festgestellt, welche Kohlenstoffe mit einander doppelt gebunden sind.

Es ist mir bei beiden Säuren nicht gelungen, Pyrazolderivate zu erhalten.

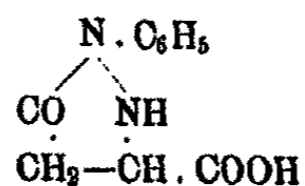
Dieses negative Resultat macht es wahrscheinlich, dass die beiden Säuren nicht nach der allgemeinen Formel



constituirt sind.

#### Experimentelles.

1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure,



Die Pyrazolidoncarbonsäure entsteht, wie oben erwähnt, bei längerem Kochen einer wässrigen Lösung von saurem maleinsauren oder fumarsauren Phenylhydrazin. Da indess ein erheblicher Teil der Säuren dieser Reaction durch die gleichzeitige Bildung von Dihydrazid entzogen wird, eignet sich zur Gewinnung der Pyrazolidoncarbonsäure besser folgendes Verfahren:

Aequivalente Mengen Maleinsäure und Phenylhydrazin werden im Oelbad zusammen erwärmt. Bei ca. 110° tritt lebhafte Reaction ein unter Entwicklung von Wasserdampf, gleichzeitig entweicht etwas Kohlensäure, die die Masse blasig auftreibt. Die Temperatur wird bis etwa 125° gesteigert und die Reaction möglichst rasch zu Ende geführt, da sonst ein grosser Theil verharzt. Das erhaltene Product ist ein brauner, fadenziehender Syrup, der beim Anreiben mit Alkohol grösstentheils erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper rein. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der angewandten Maleinsäure:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O_3$  Proc.: C 58.25, H 4.85, N 13.59; gef. Proc.: C 58.45, H 4.72, N 13.26, 13.53.

Die Säure schmilzt bei 201–212°, unter theilweiser Zersetzung und Kohlensäureabspaltung. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, reichlicher in heissem und erscheint daraus beim Erkalten in derben, concentrisch angeordneten Nadeln. Die wässrige Lösung reagirt sauer.

Sie ist eine einbasische Säure.

0.9276 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 10.0 ccm  $\frac{1}{9}$  Normal-Natronlauge = 0.1115 g Natrium.

Analys: Ber. auf 1 Atom Na: 0.1055 g; gef.: 0.1115 g.

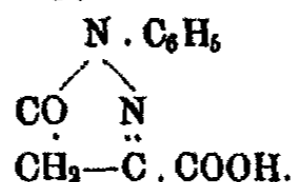
Das Natriumsalz hinterbleibt beim Eindampfen der neutralisirten Lösung als Syrup, der im Exsiccator erstarrt und an der Luft wieder zerfliesst.

Das Silbersalz erhält man durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als weissen flockigen Niederschlag, der beim Versuch, ihn aus Wasser umzukristallisiren, unter Bildung eines Silberpiegels reducirt wird.

Die Pyrazolidoncarbonsäure reducirt die meisten gebräuchlichen Oxydationsmittel, wie Fehling'sche Lösung, Quecksilberoxyd, Eisenchlorid. Durch letzteres wird es bei vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz in der Kälte zu einem blauen, wasserlöslichen, chloroformunlöslichen Farbstoff oxydirt, während überschüssiges, heisses Eisenchlorid ein chloroformlösliches Blau in Flocken abscheidet.

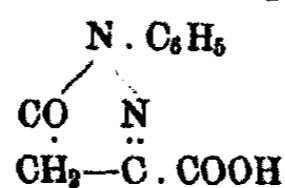
Durch die berechnete Menge Eisenchlorid wird die Pyrazolidoncarbonsäure oxydirt zur

1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure,



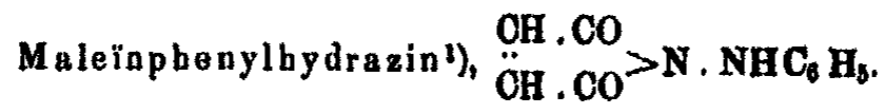
1 Molekül Pyrazolidoncarbonsäure wird in kochender wässriger Lösung allmählich mit 2 Molekülen Eisenchlorid versetzt. Jeder einfallende Tropfen ruft Dunkelfärbung hervor, die anfangs rasch, gegen Ende nur langsam verschwindet, während gleichzeitig sich etwas Pyrazolblau ausscheidet.

Aus der heiss filtrirten Lösung kommt das Oxydationsproduct beim Erkalten in undeutlichen kleinen Nadelchen, die nach nochmaligem Umkristallisiren aus heissem Wasser rein und scharf ausgebildet sind. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie gegen 265° unter Zersetzung, langsam erhitzt färben sie sich schon gegen 240° dunkler. Die Identität der so erhaltenen Säure mit Wislicenus' 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure aus Oxalessigester<sup>1)</sup>



wurde durch die Bildung des charakteristischen wasserlöslichen, chloroformunlöslichen Pyrazolblaus und des gut krystallisirenden Silbersalzes ausser Zweifel gestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 3225.

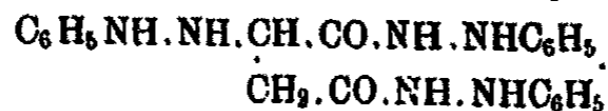


Mehrständiges Erhitzen von Maleinsäure und Phenylhydrazin in Eisessiglösung liefert in guter Ausbeute das Maleinphenylhydrazin:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ , Proc.: N 14.89; gef. Proc.: 14.89.

Der Körper kommt aus Alkohol in glänzenden schwach gelb gefärbten Blättchen, die unter vorheriger Dunkelfärbung bei 260—261° schmelzen. Er zeigt die Bülow'sche Hydrazidreaction nicht.

Phenylhydrazinbernsteinsäuredihydrazid,



Ein Gemisch von 1 Mol. Fumar- oder Maleinsäure mit 3 Mol. Phenylhydrazin wird im Oelbad zusammen erwärmt. Zunächst tritt unter starker Erhitzung Salzbildung ein, wobei der Kolbeninhalt fast völlig fest wird.

Gegen 120° wird die Masse unter lebhafter Wasserdampfentwicklung wieder flüssig, während gleichzeitig etwas Kohlensäure entweicht. Die Temperatur wird allmählich bis etwa 140° gesteigert, bis eine Probe beim Reiben mit dem Glasstab grösstentheils erstarrt. Bei Anwendung kleinerer Mengen ist die Reaction in etwa einer halben Stunde beendet.

Der erhaltene Syrup wird mit heissem Alkohol durchgerieben, und die krystallinisch gewordene Masse aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt.

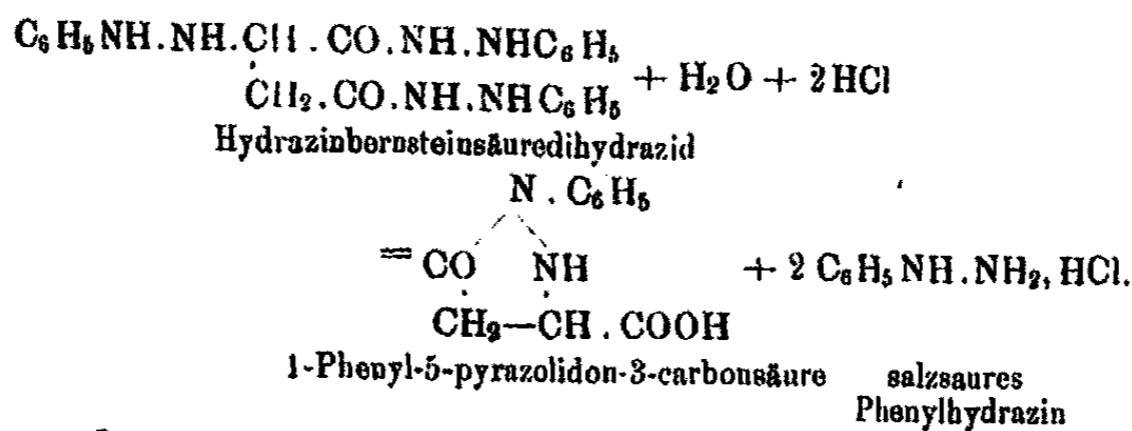
Nach 2maligem Umkrystallisiren ist das Product analysenrein.

Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. vom Gewicht der angewandten Säure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ , Proc.: C 65.35, H 5.97, N 20.79; gef. Proc.: C 64.97, 65.21, H 5.92, 6.22, N 20.6, 20.73, 20.87.

Schmp. 199—200°. Der Körper ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol auch in der Siedehitze ziemlich schwer löslich. Er krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen unregelmässig mit einander verwachsenen Nadelchen. Er giebt als Säurehydrazid ausgezeichnet die Hydrazidreaction, als symmetrisch substituirtes Hydrazin reducirt er Fehling'sche Lösung bei längerem Stehen schwer in der Kälte, leicht bei gelindem Erwärmen. Starke Alkalien und Säuren lösen ihn unter Aufspaltung. Quantitativ erfolgt diese Spaltung bei mehrständigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100°. Sie verläuft nach folgender Gleichung:

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 35, 296.



Das gebildete salzsaure Phenylhydrazin, das die Flüssigkeit vollständig erfüllt, wird abgesaugt und aus dem Filtrat die Pyrazolidon-carbonsäure durch Wasserzusatz gefällt.

7 g Hydrazinbornsteinsäure lieferten bei dieser Behandlung 5.0 g salzsaures Phenylhydrazin und 2.9 g Phenylpyrazolidoncarbonsäure. Aus obiger Gleichung berechnen sich 5.0 g salzsaures Phenylhydrazin und 3.9 g Phenylpyrazolidoncarbonsäure.

Sie zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 201—202°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  Proc.: C 58.25, H 4.85, N 13.59; gef. Proc.: C 58.15, H 5.20, N 13.44, 13.42, 13.51.

Durch die Ueberführung in Pyrazoloncarbonsäure und die Blaubildung mit überschüssigem Eisenchlorid konnte sie mit Sicherheit als 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure identificirt werden.

#### Oelsäurehydrazid.

Aequivalente Mengen Oelsäure und Phenylhydrazin werden zusammen im Oelbad erhitzt. Bei 145° beginnt die Wasserabspaltung, die nach kurzer Zeit beendet ist. Der erhaltene Syrup erstarrt nur langsam und unvollkommen zu Krystallen, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein sind.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: N 7.52; gef. Proc.: N 7.27.

Schmp. 72—73°. Verdünnte Säuren lassen den Körper unverändert, durch concentrirte wird er gespalten. Mit conc. Schwefelsäure und Bichromat giebt er die Hydrazidreaction.

#### Elaidinsäurehydrazid

wird in analoger Weise, aber mit besserer Ausbeute aus Elaidinsäure und Phenylhydrazin erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 77.43, H 10.75, N 7.52; gef. Proc.: C 77.24, H 10.60, N 7.91, 7.53.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, weniger leicht in Aether; sie krystallisirt daraus in kleinen warzenförmig vereinigten Nadelchen vom Schmp. 98—99°, die die Hydrazidreaction zeigen.

Durch starke Salzsäure im Rohr bei 100° wird sie glatt in Säure und Phenylhydrazin aufgespalten.

25. B. Jaffé: Laboratoriums-Apparat zur Ausführung von Destillationen mit überhitzten Wasserdämpfen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die überhitzten Wasserdämpfe finden in der Grossindustrie bekanntlich ausgedehnte Verwendung. — Die für die Erzeugung und Anwendung derselben construirten Apparate functioniren in jeder Beziehung sicher und gut, und die Temperaturen lassen sich leicht reguliren, sodass ihre Verwendung für den Grossbetrieb keinerlei Schwierigkeiten bietet.

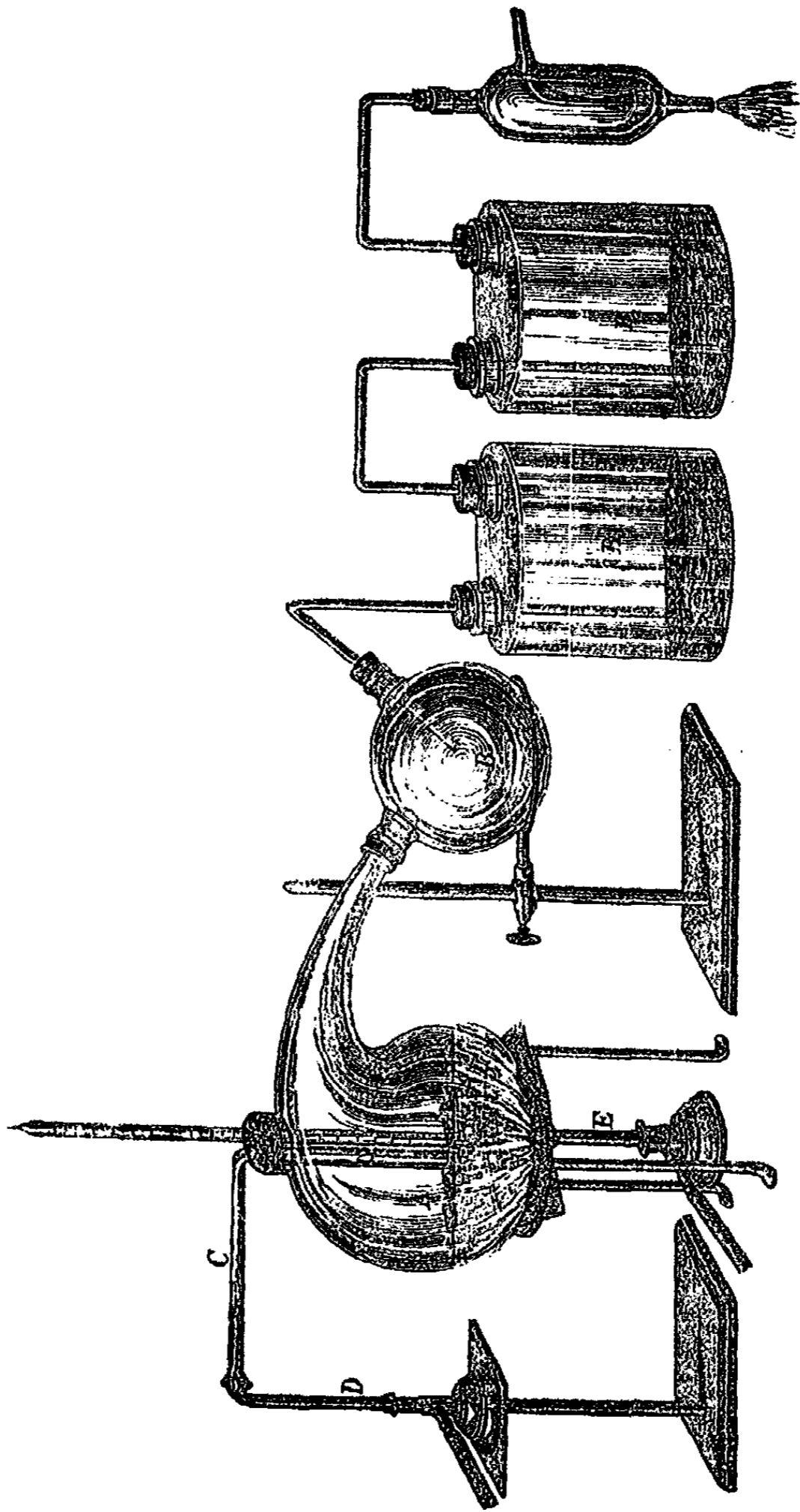
Anders liegt es mit der Construction von Apparaten zur Erzeugung überhitzter Wasserdämpfe für das Laboratorium. Ist schon die Ueberhitzung nicht leicht zu erzielen, so liegt eine fernere Schwierigkeit in der Verbindung der Apparate, die ja unter Ausschluss verbrennbarer Substanzen geschehen muss. Die Apparate werden durch die starren Verbindungen leicht zerbrechlich, und ihre Handhabung ist daher eine unbequeme; sie werden ferner durch den in ihnen erzeugten Dampfdruck leicht undicht, und es ist endlich nicht leicht die Temperatur zu reguliren. In Rücksicht auf diese Schwierigkeiten ist sicher mancher beabsichtigte Versuch unterblieben.

Ich habe nun für den gedachten Zweck einen Apparat construiert, der sich durch grosse Einfachheit auszeichnet, und dessen Handhabung keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

*A* ist eine tubulirte Retorte, die mit mehreren Condensations-Vorlagen *B*, *B*<sub>1</sub>, *B*<sub>2</sub>, deren Form, Anzahl und eventuelle Kühlung der Natur des zu destillirenden Körpers angepasst werden können, verbunden ist. — Die erste oder die ersten Vorlagen sind leer, die hinteren sind mit wenig Wasser gefüllt. Die letzte Vorlage steht in Verbindung mit einer Wasserluftpumpe. In den Tubulus der Retorte ist ausser dem Thermometer ein offenes 3—4 mm weites Kupferrohr (*C*) vermittelst eines durchbohrten runden Stücks Asbestplatte, wie solche in der Technik für Verpackungen vielfach Anwendung findet, eingesetzt. Der ganze Tubulus wird daun gut mit Lehm verschmiert.

Das Rohr *C* reicht entweder bis in die Flüssigkeit und wird in diesem Falle zweckmässig durch ein übergestülptes Glasrohr vor der directen Berührung mit der Flüssigkeit zur Vermeidung von Verbrennungen geschützt, oder, was sich für viele Zwecke noch mehr empfiehlt, man lässt das Rohr nur bis zum Flüssigkeitsspiegel reichen.

Vor das offene Ende des Rohrs *C* stellt man einen Bunsenschen Brenner (*D*). Wird nun der Brenner angezündet und die Luftpumpe in Gang gesetzt, so werden die Verbrennungsproducte des Gases gemischt mit atmosphärischer Luft eingesogen und bewirken die Destillation der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit.



Des zweiten Brenners (E) bedient man sich wesentlich nur zu Beginn der Operation, um die Flüssigkeit schneller auf die Destillations-Temperatur zu bringen, obgleich dies auch ohne Erwärmung von aussen gelingt.

Man destillirt so ja allerdings nicht mit reinem Wasserdampf, sondern die übrigen Verbrennungsproducte des Leuchtgases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  etc. und atmosphärische Luft werden gleichzeitig durch die zu destillirende Flüssigkeit gesogen, für viele Zwecke ist dies jedoch ohne Bedeutung. Ich habe Glycerin, Paraffin, Stearinsäure und ähnliche Substanzen so destillirt, und die Destillate liessen nichts zu wünschen übrig.

Für die Zwecke aber, für die es darauf ankommt, reinen Wasserdampf in Anwendung zu bringen, wird man sich anstatt der Leuchtgasflamme einer Wasserstoffflamme bedienen können.

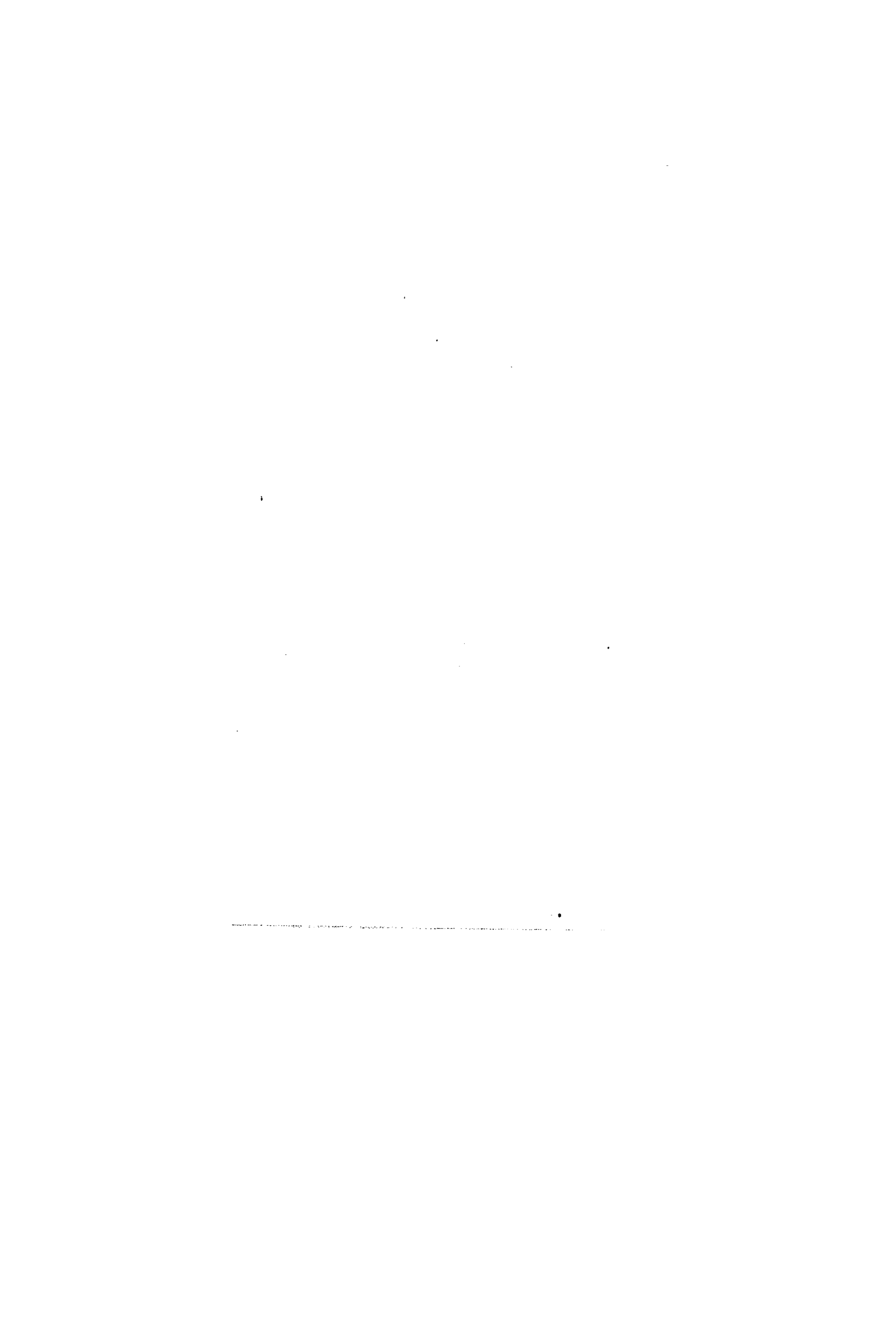
Die Regulirung der Temperatur kann man durch die Stärke des Wasserstromes der Luftpumpe, durch die Höhe der Leuchtgasflamme und durch die Länge des Metallrohres mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Der Apparat ist deshalb auch für Laboratorien, denen ein Dampfkessel nicht zur Verfügung steht, für gewöhnliche Dampf-Destillationen verwendbar.

Sehr geeignet ist der Apparat für Bestimmungen des Glycerin-gehalts von Rohglycerinen, für die ich denselben seit längerer Zeit mit sehr gutem Erfolge anwende. Bei gut geleiteter Destillation ist das Resultat ein für die Technik ausreichend sicheres, und die Differenz zweier mit demselben Material ausgeführten Operationen beträgt nicht mehr als 0.1 pCt.

Da der Process der technischen Glycerin-Destillation durch diese Bestimmungsmethode im kleinen Maassstabe ausgeführt wird, erhält man ein Resultat, das der im Grossbetriebe zu erwartenden Ausbeute ziemlich genau entspricht, und unterscheidet sich die Methode daher vortheilhaft von den bisher in Anwendung gewesenen Bestimmungsmethoden, bei denen Analysen-Resultat und erzielte Ausbeute oft sehr bedeutend von einander abwichen.





Sitzung vom 23. Januar 1893.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern wurden proclamirt die Herren:

Apitsch, H.,	}	Erlangen;
Diesser, G.,		
Berlin, O.,		
Dormeir, S.,		
Denkmann, Friedr.,		
Hofmann-Minus, W.,		
Kübel, E.,		
Fritzweiler, H.,		
Lücker, K.,		
Bouda, K.,		
Kretschmer, F.,	}	Heidelberg;
Bigelow, W. D.,		
Düsterbehn, F.,		
Fertsch, Dr. F. C.,		
Freyer, F.,		
Lischke, W.,	}	Strassburg i. E.;
Schaar-Rosenberg, F.,		
Heber, E.,		
Cohn, P.,		
Jaffé, M.,		
Silberstein, A.,	}	Mass.;
Köhl, W.,		
Wolff, A.,		
Lesser, R.,		
Brooke, A.,		
Weil, S.,	}	Ky.;
Geboen, G.,		
Lorenzen, F.,		
Gaylord, W. K.,		
Jameson, A. H.,		
Jorbes, J. B.,	}	Louisville, Ky.;
Barkerville, Ch.,		

Rose, Fr., Berlin;  
 Normann, R., Berlin;  
 Atwater, W. O., Middletown, Con.;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Allen, Louis S.,  
 Plöckstr. 85, } Heidelberg (durch L. Gattermann  
 Bone, A. William, } und J. Fränkel);  
 Schlossberg 3,  
 König, Dr. Heinar., Dufourstr. 15, Leipzig (durch A. Wed-  
 dige und A. Stewart);  
 Guenther, Alfred, Martinstr. 11, Bonn (durch R. An-  
 schütz und J. Bredt);  
 Garelli, Dr. Felix, Inst. Aldini Valeriani, Bologna (durch  
 G. Ciamician und A. Angeli);  
 Heder, Bernh., Langestr. 14, } Rostock i. M. (durch A. Micha-  
 Ascher, Theod., Langestr. 25, } elis und G. Schroeter);  
 Dewitz, E., }  
 Dralle, E., } Arcisstr. 1, München (durch  
 Wildtätter, Rich., } E. Bamberger und H. Rupe);  
 Slawjansk, Desbout Constantin, Charkower Gouv.  
 Russland (durch J. Bogomoletz und A. Faworsky);  
 Fischer, Dr. Paul, Milwaukee, }  
 Wcs., U. S. A., } (durch M. Schöpff und  
 Thauss, Dr. Alfred, Andreas- } O. Scherler);  
 str. 65, Berlin O,  
 Wells, James G., 26a St. Paulsstr. W., Burton on Trent  
 (durch G. H. Morris und J. F. Holtz);  
 Dreyfuss, J., }  
 Platt, H., } Chemie-Schule, Mülhausen i. E. (durch  
 Schaale, Fr., } E. Noelting und O. Michel);  
 Derlon, Hans, Sternwartenstr. 27, Leipzig (durch R. Beh-  
 rend und M. Guthzeit);  
 Cerkez, Stephan G., Chemie-Schule, Genf (durch O. Graebe  
 und A. Philips).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

704. Meyer, Lothar. Grundzüge der theoretischen Chemie. 2. Auflage.  
 Leipzig 1893.

Der Vorsitzende:  
 H. Landolt.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

## 26. I. Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

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

Da alle bis jetzt gemachten Versuche von V. Meyer, Rilliet, Würster, Gal, Pfungst, Kissel, Werner und Götting, die complicirteren fetten Nitroverbindungen aus einfacheren darzustellen erfolglos blieben, so prüfte ich noch eine Methode, um zu jenen zu gelangen. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen ging ich von einfacheren Brom- oder Chlornitroverbindungen aus und ersetzte mittels Zinkalkyl das Haloïd durch Alkyl. So bildet sich z. B. aus Chlorpikrin und Zinkäthyl gemäss der Gleichung:  $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$  tertiäres Nitroheptan. Gleichzeitig mit dieser findet noch eine ganze Reihe von Reactionen statt, bei welchen das Haloïd der Haloïdnitroverbindungen theils durch Alkyl theils durch Wasserstoff oder nur durch letzteren allein ersetzt wird. Beispielsweise bildet sich nach den Gleichungen 1.  $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HNO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$ ; 2.  $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + 2\text{C}_2\text{H}_4$  und 3.  $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CH}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + 3\text{C}_2\text{H}_4$  secundäres Nitropentan, primäres Nitropropan und Nitromethan. Aehnliches findet auch bei der Reaction mit Zinkmethyl statt, nur mit dem Unterschiede, dass dabei keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen und die Ersetzung des Haloïds mittels Wasserstoff in zwei Phasen verläuft. So bildet sich z. B. aus secundärem Bromnitropropan und Zinkmethyl ausser tertiärem Nitrobutan nach der Gleichung:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBrNO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br}$ , noch secundäres Nitropropan (1 Phase):  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBrNO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ZnCH}_3)\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Br}$ ; (2. Phase):  $\text{CH}_3\text{C}(\text{ZnCH}_3)\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$ .

Die von mir erhaltenen Resultate sind sehr leicht erklärlich, wenn die unter dem Namen »fette Nitroverbindungen« bekannten Substanzen wahre Nitroverbindungen, wie es V. Meyer meint, sind; geht man aber von den den Nitroverbindungen von Geuther, Götting, Kissel, Alexejew und Thomson gegebenen Formeln aus, so sind in vielen Fällen die von mir gefundenen Thatsachen unerklärlich.

Die Versuche waren so eingerichtet: man giesst in den mit Kohlensäure gefüllten, 1—2 Liter fassenden Kolben die Zinkverbindung und dann ganz trockenen absoluten Aether ein, und zu dieser ätherischen Lösung fügt man die Haloïdnitroverbindung als solche oder ihre ätherische Lösung zu; den Kolben kühlt man mit Eis-

wasser ab und schüttelt ihn von Zeit zu Zeit. Der Kolben ist mittels Kork mit eingesetztem Tropftrichter zum Zugiessen der Haloidnitroverbindungen und mit Quecksilberventil, das zum Ableiten der Gase dient, geschlossen. Auf jedes Haloidatom der Haloidnitroverbindungen nimmt man immer etwas mehr als eine Molekel der zinkorganischen Verbindung. Den Kolben lässt man einige Tage zuerst unter Abkühlen, nachher bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Gasausscheidung aufhört oder der Kolbeninhalt beim Umschütteln nicht mehr raucht; dann zerlegt man das Product mit Wasser, indem man den Kolbeninhalt in kleinen Portionen sehr vorsichtig in Eiswasser unter fortwährendem starkem Umschütteln eingiesst; dabei entweichen brennbare Gase und Zinkhydroxyd scheidet sich aus. Darauf destillirt man die flüchtigen Reactionsproducte mit Wasserdampf über und schüttelt das aus zwei Schichten — ätherischer und wässriger — bestehende Destillat mit Salzsäure, nimmt die ätherische Schicht ab und untersucht sie weiter.

Die in der wässrigen Lösung befindlichen salzsauren Salze der durch die Einwirkung der zinkorganischen Verbindungen auf Nitroverbindungen gebildeten organischen Basen wurden nicht untersucht.

#### Einwirkung von Zinkmethyl auf Monobromnitroäthan ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrNO}_2$ ).

(Synthese des sec. Nitropropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{CH}_3$ .)

Man fügt allmählich der Lösung von 70 g Zinkmethyl in 110 g Aether die von 100 g Monobromnitroäthan in 30 g Aether zu, dabei färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb und nach zwei Stunden fängt ein schwachleuchtend brennbares Gas an zu entweichen; dann kühlt man den Kolben ab. Das Gas enthält keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Nach fünf Tagen zerlegt man den Kolbeninhalt mit Wasser und verfährt weiter wie oben angegeben. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt.

Das Destillat wurde in folgenden Portionen gesammelt: 1. bis  $40^\circ$ , 2.  $40-115^\circ$ , 3.  $115-125^\circ$ , 4.  $125-140^\circ$ , 5.  $140-146^\circ$  und 6.  $146-150^\circ$ . Die erste bestand aus Aether, die letzte aus nicht in Reaction getretenem Monobromnitroäthan (ca. 35 g); die übrigen waren ausser der bei  $115-125^\circ$  siedenden — (15 g) sehr klein. Die bei  $115$  bis  $125^\circ$  siedende Portion liess sich durch einige Destillationen in drei Theile theilen: 1. bis  $117^\circ$ , 2.  $117-120^\circ$  und 3. höher als  $120^\circ$  siedender. Der bei  $117-120^\circ$  siedende Theil stellte reines sec. Nitropropan vor; es enthielt 40.51 pCt. C, 7.92 pCt. H und 16.05 pCt. N; berechnet für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ : 40.44, 7.86 und 15.73 pCt.

Sein Moleculargewicht nach Raoul-Beckmann in Essigsäure bestimmt ist 93, berechnet für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ : 89. Sein spec. Gewicht bei  $0^\circ$  ist 1.024.

Bei Reduction mittels Zink und Schwefelsäure bildet es ein Amin, dessen Chlorplatinat 37.22 pCt. Pt enthält; berechnet für  $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ : 36.93 pCt.

Beim Schütteln mit Kalilösung löst sich die Substanz und die alkalische Lösung giebt Pseudonitrol-Reaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmilzt gleich wie das aus nach V. Meyer's Methode dargestelltem secundären Nitropropan erhaltene Propylpseudonitrol bei  $76^\circ$ .

Mit Brom schied die alkalische Lösung ein schweres, ätzend riechendes, in Alkalien unlösliches, bei  $151 - 153^\circ$  bei 712 mm siedendes Oel aus, das 47.20 pCt. Br enthielt; berechnet für  $C_3H_6BrNO_2$ : 47.62 pCt.

Sein Moleculargewicht nach Raoul-Beckmann in Benzol bestimmt ist 164; berechnet für  $C_3H_6BrNO_2$ : 168.

Specifisches Gewicht des sec. Bromnitropropan bei  $0^\circ$  ist 1.6562.

Ausser sec. Nitropropan kann bei dieser Reaction unter Ersetzung des Haloïds mit Wasserstoff noch Nitroäthan sich bilden; ich habe dasselbe hier nicht isolirt, weil es nur in unbeträchtlicher Menge entstanden war, doch gelang mir dies gelegentlich der Synthesen von anderen Nitroverbindungen, wo neben der Ersetzung des Haloïds durch Alkyl auch eine Ersetzung des Haloïds durch Wasserstoff stattfindet.

#### Einwirkung von Zinkäthyl auf Monobromnitroäthan ( $CH_3.CH.Br.NO_2$ ).

(Synthese des sec. Nitrobutans,  $CH_3.CHNO_2.C_2H_5$ .)

Man fügt zur Lösung von 40 g Zinkäthyl in 60 g Aether tropfenweise unter Abkühlen 40 g Monobromnitroäthan; dabei färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich sehr wenig von einem weissen amorphen Niederschlage aus. Nach fünftägigem Stehen zerlegt man den Kolbeninhalt mit Wasser. Die wie oben dargestellte ätherische Flüssigkeit theilte sich beim Fractioniren in folgende Portionen: 1. bis  $80^\circ$ , 2.  $80 - 120^\circ$ , 3.  $120 - 139^\circ$ , 4.  $139 - 145^\circ$  und 5.  $145 - 150^\circ$ ; die erste Portion siedete nach wiederholter Destillation bis  $40^\circ$  und stellte reinen Aether vor; die zweite und dritte waren sehr klein; die vierte wog 5 g und die fünfte 3 g; die beiden letzteren rochen sehr ätzend nach Bromnitroäthan, aus welchem die bei  $145 - 150^\circ$  siedende Portion fast völlig bestand, die bei  $139 - 145^\circ$  siedende enthielt aber noch sec. Nitrobutan. Schüttelt man diese Portion mit Kalilösung, so geht sofort das in Alkalien leichter lösliche Monobromnitroäthan in Lösung (was durch Verschwinden des ätzenden Geruches zu bemerken ist), das sec. Nitrobutan aber bleibt noch unangegriffen; der ungelöste Theil, mit Calciumchlorid getrocknet, siedete bei  $138 - 139^\circ$  bei 747 mm; er enthielt 47.09 pCt. C, 8.83 pCt. H und 13.48 pCt. N;

berechnet für  $C_4H_9NO_2$ : 46.6, 8.73 und 13.59 pCt. Sein spec. Gewicht bei  $0^\circ$  ist 0.9877.

Beim Reduciren mittels Zinn und Salzsäure bildete sich ein Amin, dessen Chlorplatinat 35.26 pCt. Pt enthielt; berechnet für  $(C_4H_9NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ : 35.07 pCt.

Die Substanz löst sich in Alkalien und die alkalische Lösung giebt Pseudonitrolreaction; das dabei erhaltene Pseudonitrol schmilzt wie Butylpseudonitrol bei  $58^\circ$ .

Die sehr kleine bis  $120^\circ$  siedende Portion der Reactions-Producte konnte Nitroäthan enthalten; in der That gab ihre Lösung in Aetzkali Nitrolsäurereaction.

Also bilden sich bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Monobromnitroäthan sec. Nitrobutan und Nitroäthan.

#### Tertiäre Nitroverbindungen.

Ein besonderes Interesse boten die Reactionen der Haloïdnitroverbindungen dar, welche eine tertiäre Nitrogruppe:  $C \cdot NO_2$  wie sec. Bromnitropropan  $CH_3 \cdot CBrNO_2 \cdot CH_3$ , Dibromnitroäthan  $CH_3 \cdot CBr_2NO_2$  und Chlorpikrin  $CCl_3NO_2$  enthalten. Bei solchen Reactionen mussten sich tertiäre Nitroverbindungen bilden. In der That gelang mir die Darstellung von tertiärem Nitrobutan, Nitropentan, eines Nitrohexans und Nitroheptans.

Synthese des tertiären Nitrobutans ( $C(CH_3)_3 \cdot NO_2$ ).

Man kann tertiäres Nitrobutan aus drei Substanzen darstellen: 1. aus sec. Bromnitropropan, 2. aus Dibromnitroäthan und 3. aus Chlorpikrin.

1. Darstellung von tert. Nitrobutan aus sec. Bromnitropropan mittels Zinkmethyl war von mir schon früher in diesen Berichten (24, 973) beschrieben.

2. Einwirkung von Zinkmethyl auf Dibromnitroäthan ( $CH_3 \cdot CBr_2NO_2$ ).

(Synthese des tert. Nitrobutans,  $C(CH_3)_3NO_2$ , und sec. Nitropropans,  $CH_3 \cdot CHNO_2 \cdot CH_3$ .)

Man fügt unter Abkühlen mit Eiswasser zur Lösung von 66 g Zinkmethyl in 120 g Aether anfangs in kleinen, dann in grösseren Portionen eine Lösung von 70 g Dibromnitroäthan in 130 g Aether. Nach einigen Stunden erschien auf dem Boden des Kolbens ein voluminöser weisser Niederschlag, während sich ein Gas entwickelte; als nach vier Tagen eine Gasausscheidung nicht mehr zu bemerken war, wurde abgekühlt. Nach zwei Wochen wurde der noch rauchende Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt und wie oben weiter bearbeitet. Die dabei erhaltene ätherische Flüssigkeit trennte sich beim Fractioniren in folgende Portionen: 1. bis  $50^\circ$ , 2.  $50-110^\circ$ , 3.  $110-120^\circ$ , 4.  $120-125^\circ$ , 5.  $125-130^\circ$ , 6.  $130-145^\circ$  und 7. höher

als 145°. Die erste Portion bestand im Wesentlichen aus Aether; die zweite war sehr klein; die sechste und siebente waren ein Gemenge von nicht in Reaction getretenem Dibromnitroäthan mit tert. Nitrobutan; von den übrigen war die vierte die grösste, sie wog 8 g. Bei der gemeinsamen Behandlung der vierten und fünften mit Kalilösung blieb eine kleine Flüssigkeitsmenge ungelöst, die mit Calciumchlorid getrocknet bei 125 — 127° siedete und mit dem in vorigem Versuche dargestellten tert. Nitrobutan völlig übereinstimmte. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrte sie bei der Abkühlung mit kaltem Wasser zu einer bei 23—24° schmelzenden Masse. Ihrer geringen Menge wegen konnte ich sie nicht von der unbedeutlichen Beimischung, die ihre Erstarrung bei gewöhnlicher Temperatur verhinderte, befreien. Ich analysirte deshalb direct die bei 125—127° siedende Flüssigkeit; sie enthielt: 47.03 pCt. C, 9.07 pCt. H und 13.97 pCt. N; berechnet für  $C_4H_9NO_2$ : 46.6, 8.73 und 13.59 pCt. Bei der Reduction mittels Zinn und Salzsäure lieferte sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 34.76 pCt. Pt enthält; berechnet für  $(C_4H_9NH_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$ : 35.07 pCt.

Die vom tert. Nitrobutan getrennte alkalische Lösung schied mit Brom ein schweres, bei 153 $\frac{1}{2}$  — 154° siedendes Oel aus, das 47.30 pCt. Br enthielt; berechnet für  $C_3H_6BrNO_2$ : 47.62 pCt. Die alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz wie Propylpseudonitrol bei 76°. In den Reactionenproducten befand sich also auch sec. Nitropropan. Zur Prüfung auf Nitroäthan wurden einige bei 110 — 120° überdestillirte Tropfen des Reactionenproductes in Kalilösung gelöst. Diese alkalische Lösung gab die Nitrolsäurereaction.

Bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Dibromnitroäthan bilden sich hiernach tert. Nitrobutan, sec. Nitropropan und Nitroäthan.

### 3. Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpikrin.

Man fügt auf ein Mal zur Lösung von 150 g Zinkmethyl in 150 g Aether eine Lösung von 80 g Chlorpikrin in 40 g Aether unter Abkühlen mit Eiswasser; die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb und nach einer halben Stunde begann sich ein Gas zu entwickeln; die Gasabscheidung dauerte eine ganze Woche. Die Gase enthielten keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Nach zwei und einhalb Monaten wurde der Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt und die ätherische, wie oben dargestellte Flüssigkeit gab bei Destillation folgende Portionen: 1. bis 50°, 2. 50—100°, 3. 100—120° und 4. 120—130°. Alle Portionen waren, mit Ausnahme der ersten aus Aether bestehenden und vierten bei 120 — 130° siedenden, sehr klein. Die letztere wog 4 g und siedete grösstentheils bei 125 bis 127°; sie wurde mit Kalilösung behandelt, die ungelöst gebliebene Menge (3 g) von der alkalischen Lösung getrennt, erstarrte beim Ab-



kühlen mit Eis; die erstarrte Masse, von der sie durchtränkenden Flüssigkeit befreit, schmolz bei 23°; sie enthielt 46.09 pCt. C, 8.53 pCt. H und 14.02 pCt. N; berechnet für  $C_4H_9NO_2$ : 46.6, 8.73 und 13.59 pCt.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure gab sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 34.52 pCt. Pt enthielt; berechnet für  $(C_4H_9NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ : 35.07 pCt.

Das bei dieser Reaction gebildete tert. Nitrobutan war mit dem oben erwähnten völlig identisch. Andere dabei gebildete Nitroverbindungen habe ich nicht untersucht.

Synthese des tert. Nitropentans,  $(CH_3)_2CNO_2 \cdot C_3H_7$ .

Man kann auf zwei Wegen zum tert. Nitropentan gelangen:

1. mittels Zinkäthyl aus sec. Bromnitropropan,  $(CH_3)_2CBrNO_2$ , und
2. mittels Zinkmethyl aus sec. Bromnitrobutan,  $CH_3 \cdot CBrNO_2 \cdot C_3H_7$ .

1. Einwirkung von Zinkäthyl auf sec. Bromnitropropan.

Man fügt zur Lösung von 34 g Zinkäthyl in der gleichen Menge Aether tropfenweise, doch nicht zu langsam, eine Lösung von 28 g sec. Bromnitropropan in der gleichen Menge Aether unter Abkühlen mit kaltem Wasser; dabei schied sich ein Gas aus, das sich, durch Brom geleitet, in ein schweres, bei 131—133° siedendes Oel verwandelt, welches sich mit angenehmem süßlichen Geruch und Geschmack unzweifelhaft als Aethylenbromid erwies.

Nach zwei Wochen wurde das Product mit Wasser zerlegt und die ätherische wie oben dargestellte Flüssigkeit fractionirt. Die bei 120—124° (6 g) und bei 130—140° siedenden (3 g) Fractionen des Destillats wurden mit starker Kalilösung geschüttelt und der ungelöst gebliebene Theil, mit Calciumchlorid getrocknet, bei 145—152° überdestillirt. Nach zwei Destillationen erhielt ich eine bei 149—151° (ca. 2 g) und eine bei 151—152° (1 g) siedende Flüssigkeit. Die erstere enthielt 51.22 pCt. C, 9.67 pCt. H und 12.34 pCt. N; berechnet für  $C_5H_{11}NO_2$ : 51.28, 9.41 und 11.96 pCt. Ihre Dampfdichte nach V. Meyer in Aethylbenzoatdämpfen bestimmt ergab 3.95 (auf Luft); berechnet für  $C_5H_{11}NO_2$ : 4.05. Sie lieferte mit Zinn und Salzsäure reducirt ein Amin, dessen Chlorplatinat 33.53 pCt. Pt enthielt; berechnet für  $(C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ : 33.31 pCt.

Unzweifelhaft ist die erhaltene Substanz ein tert. Nitropentan; vom primären Nitropentan von V. Meyer und Stüber und von secundärem von mir, unterscheidet es sich durch den niedrigeren Siedepunkt, das spec. Gewicht, seine Unfähigkeit in Alkalien sich zu lösen und eine Reaction mit salpetriger Säure und Brom zu geben.

Tertiäres Nitropentan stellt eine farblose, bewegliche, bei 149—151° bei 748 mm siedende Flüssigkeit vor, mit säuerlichem, dem

des tert. Nitrobutans ähnlichen Geruch und ätzendem Geschmack; ihre Dämpfe reizen die Augen; ihr spec. Gewicht bei 0° ist 0.9783.

Die vom tert. Nitropentan getrennte alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz bei 76° wie Propylpseudonitrol.

Mit Brom schied die alkalische Lösung ein schweres bei 152—155° siedendes, in Alkalien unlösliches Oel aus, das 47.28 pCt. Br enthielt; berechnet für  $C_3H_5BrNO_2$ : 47.62 pCt. Es befindet sich folglich in den Reactions-Producten auch sec. Nitropropan und es bilden sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf sec. Bromnitropropan tert. Nitropentan und sec. Nitropropan.

## 2. Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitrobutan.

Man fügt die Lösung von 33 g Bromnitrobutan in 20 g Aether auf ein Mal zur Lösung von 34 g Zinkmethyl (zufällig war ein grosser Ueberschuss genommen) in 45 g Aether; dabei färbt sich die Flüssigkeit ohne Gasausscheidung gelb. Nach dreimonatlichem Stehen wurde der stark rauchende Kolbeninhalt vorsichtig mit Eiswasser zerlegt und die, wie oben dargestellte, ätherische Flüssigkeit fractionirt. Die bei 135—150° siedende Portion (12 g) hinterliess nach der Behandlung mit starker Kalilösung ca. 5 g ungelöst, die mit Calciumchlorid getrocknet bei 146—150° siedeten; nach drei Destillationen wurden hieraus etwa je 2 g bei 149—151° und bei 151—152° bei 748 mm siedende Theile gewonnen. Ihre Analyse gab keine guten Zahlen, und da ich aus Mangel an Material die Substanz nicht weiter zu reinigen vermochte, begnügte ich mich mit ihrer Reduction. Sie lieferte hierbei ein Amin, dessen Chlorplatinat 19.87 pCt. C, 4.77 pCt. H, 5.29 pCt. N und 33.33 pCt. Pt enthielt; berechnet für  $(C_4H_{11}NH_2HCl)_2PtCl_4$ : 20.54, 4.79, 4.79 und 33.31 pCt.

Dieses tert. Nitropentan ist dem Geruch, Geschmack und Aussehen nach ganz dem bei der vorigen Reaction gebildeten ähnlich und verhält sich zu Aetzkali, Brom und salpetriger Säure ganz indifferent.

Die oben dargestellte alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz bei 58° wie Butylpseudonitrol.

Mit Brom schied die alkalische Flüssigkeit ein schweres, bei ca. 175° unter Zersetzung siedendes Oel aus, das mit Wasserdampf überdestillirt 44.29 pCt. Br enthielt; berechnet für  $C_4H_9BrNO_2$ : 43.95 pCt.

In den Reactionsproducten befindet sich folglich auch sec. Nitrobutan.

Also bilden sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitrobutan tert. Nitropentan und sec. Nitrobutan.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromnitroäthan  
( $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2\text{NO}_2$ ).

(Synthese von tert. Nitrohexan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CNO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , und  
sec. Nitrobutan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .)

Zur Lösung von 125 g Zinkäthyl in 75 g Aether wurde tropfenweise eine Lösung von 80 g Dibromnitroäthan in 40 g Aether zugefügt; jeder Tropfen veranlasste ein Zischen und es entwickelte sich ein ungesättigtes Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas. Das Zugiessen dauerte zehn Stunden, während welcher Zeit der Kolben mit Eiswasser abgekühlt wurde. Nach neun Tagen wurde der Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt und die wie oben dargestellte ätherische Flüssigkeit fractionirt. Aus dem bei  $135-145^\circ$  siedenden Theile des Destillats erhielt ich durch Fractioniren eine bei  $138-140^\circ$  bei 750 mm siedende Fraction, die 45.13 pCt. C, 8.60 pCt. H und 13.54 pCt. N enthielt; berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ : 46.6, 8.73 und 13.59 pCt.

Die Analysenzahlen stimmen zwar nicht völlig mit den für Nitrobutan berechneten überein, kommen ihnen aber sehr nahe. Alle Versuche die Substanz zu reinigen haben nicht zum gewünschten Resultate geführt. Ihre Eigenschaften und Reactionen lassen indessen keinen Zweifel aufkommen, dass sie sec. Nitrobutan ist. Sie ist farblos, riecht wie sec. Nitrobutan und löst sich in Kalilösung fast ohne Rückstand. Ihre alkalische Lösung lieferte mit Brom ein schweres, bei  $173-175^\circ$  bei 750 mm unter unbeträchtlicher Zersetzung siedendes Oel, das mit Wasserdampf überdestillirt 44.05 pCt. Br enthielt; berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{BrNO}_2$ : 43.95 pCt.

Secundäres Bromnitrobutan ist eine fast farblose Flüssigkeit vom spec. Gewichte bei  $0^\circ$  1.5364, mit ätzendem Geruch, doch viel weniger ätzendem als bei den einfacheren Homologen; in Alkalien ist es unlöslich.

Dieselbe alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction, das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz bei  $58^\circ$  wie Butylpseudonitrol. Das bei der Reduction erhaltene Amin ergab ein Chlorplatinat mit 35.31 pCt. Pt; berechnet für  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ : 35.07 pCt.

Ausser sec. Nitrobutan bildet sich bei dieser Reaction noch tert. Nitrohexan. Bei einem Versuche, bei welchem die Reactionproducte keinen ätzenden Geruch besaßen, also kein unverändertes Dibromnitrobutan enthielten, wurden sie mit starker Kalilösung bearbeitet, die dabei ungelöst gebliebene Schicht mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Nach einigen Destillationen schied sich eine bei  $170-172^\circ$  bei 749 mm siedende Portion aus; sie enthielt 55.19 pCt. C, 9.78 pCt. H und 10.47 pCt. N; berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ : 54.96, 9.92 und 10.68 pCt.

Ihre Dampfdichte, nach V. Meyer in Aethylbenzoat-Dämpfen bestimmt, ist 4.49 (auf Luft); berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ : 4.53.

Bei der Reduction lieferte sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 32,09 pCt. Pt enthält; berechnet für  $(C_6H_{13}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ : 31,85 pCt.

Tertiäres Nitrohexan ist eine farblose bewegliche, ziemlich angenehm riechende, bei  $170-172^\circ$  bei 749 mm siedende Flüssigkeit mit ätzend-brennendem Geschmack, vom spec. Gewicht 0,9775 bei  $0^\circ$ . Es löst sich gar nicht in Aetzkali und giebt mit Brom und salpetriger Säure keine Reaction; es ähnelt also in seinen Eigenschaften dem tertiären Nitrobutan und Nitropentan; seiner Bildung aus Dibromnitroäthan nach muss es Methyläthylnitromethan,  $CH_3 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot NO_2$ , sein.

Einige Tropfen der zwischen  $80-135^\circ$  überdestillirten Fraction wurden auf Nitroäthan geprüft. Ihre Lösung in Aetzkali gab Nitrosäurereaction.

Also bilden sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromnitroäthan: tert. Nitrohexan, sec. Nitrobutan und Nitroäthan.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorpikrin,  $CCl_3NO_2$ .

(Synthese von tert. Nitroheptan,  $C(C_2H_5)_3NO_2$ , sec. Nitropentan,  $CHNO_2 \cdot (C_2H_5)_3$ , und primär. Nitropropan,  $CH_2NO_2 \cdot C_2H_5$ .)

Man fügt unter Abkühlen mit Eiswasser sehr vorsichtig tropfenweise zur Lösung von 294 g Zinkäthyl in 180 g Aether eine Lösung von 125 g Chlorpikrin in 130 g Aether. Beim Zugiessen der Lösungen, was einen ganzen Tag dauerte, färbte sich die Flüssigkeit schwach gelbgrün unter Ausscheidung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes enthaltenden Gases, in welchem Aethylen nachgewiesen wurde. Nach einer Woche wurde der Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt. Aus der wie oben dargestellten ätherischen Flüssigkeit wurde die oberhalb  $160^\circ$  (14 g) siedende Fraction mit starker Kalilösung behandelt, darauf mit schwacher Salzsäure gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt; sie siedete unbeständig. Das Thermometer stieg schnell auf  $185^\circ$  und dann langsam auf  $205^\circ$ . Es gelang mir nicht, hieraus eine analysenreine Substanz darzustellen, doch zeigten ihre Eigenschaften und die Reduction zu Heptylamin unzweifelhaft das Vorliegen von tertiärem Nitroheptan an.

Die bei  $185-190^\circ$  siedende Portion besass ein spec. Gewicht bei  $0^\circ-0,9549$ , das kleinste von allen bis jetzt bekannten für Nitroverbindungen. Sie löst sich nicht in Kalilösung und mit Brom und salpetriger Säure giebt sie keine Derivate. Bei ihrer Reduction lieferte sie ein Amin, dessen salzsaures Salz 23,94 pCt. Cl enthielt; berechnet für  $C_7H_{15}NH_2 \cdot HCl$ : 23,43 pCt. Cl und ein Chlorplatinat mit 25,88 pCt. C, 5,72 pCt. H, 4,75 pCt. N und 30,33 pCt. Pt; berechnet für  $(C_7H_{15}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ : 26,25 pCt. C, 5,62 pCt. H, 4,37 pCt. N und 30,45 pCt. Pt.

Unzweifelhaft ist die dargestellte Substanz ein tertiäres Nitroheptan und seiner Bildung aus Chlorpikrin und Zinkäthyl nach Triäthylnitromethan,  $C(C_2H_5)_3NO_2$ .

Gleichzeitig mit der Bildung von tert. Nitroheptan finden noch drei Reactionen statt, die durch theilweise Ersetzung des Chlors durch Aethylgruppen und Wasserstoff oder durch letzteren allein zur Bildung von sec. Nitropentan,  $CHNO_2 \cdot (C_2H_5)_2$ , prim. Nitropropan,  $CH_2NO_2 \cdot C_2H_5$ , und Nitromethan,  $CH_3NO_2$  führen.

Bearbeitet man die bei 130—160° siedenden Portionen der Reactionproducte mit starker Kalilösung und trennt die alkalische Lösung von ungelöst gebliebenem tert. Nitroheptan, so erhält man eine alkalische Lösung, die Pseudonitrolreaction giebt; die dabei sich ausscheidende halbfeste, grün gefärbte Masse zwischen Papier gepresst und aus warmem Chloroform, in welchem sie sich mit blauer Farbe löst, umkrySTALLISIRT, stellt farblose, prismatische Krystalle vor, die sich bei 63° zu bläuen anfangen und bei 65—66° unter Zersetzung zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen; ähnlich einfacheren Pseudonitrolen löst sich dieses in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, besonders leicht in warmem; in Wasser und Alkohol dagegen ist es unlöslich.

Dieselbe alkalische Lösung schied mit Brom ein schweres Oel aus, das mit Kalilösung vom überschüssigen Brom befreit, darauf, weil es sich bei directer Destillation zersetzte, mit Wasserdampf überdestillirt, mit Calciumchlorid getrocknet und analysirt wurde; es enthält 40.92 pCt. Br und sein Moleculargewicht nach Raoul-Beckmann in Benzollösung bestimmt, ist 194; berechnet für  $C_5H_{10}Br \cdot NO_2$ : 40.81 pCt. Br und Moleculargewicht 196.

Das secundäre Bromnitropentan stellt ein schweres, kaum gelb gefärbtes Oel vor, das in Wasser und Alkalien unlöslich ist, ätzend riecht, aber viel weniger ätzend als seine niederen Homologen; sein spec. Gewicht bei 0° ist 1.4562.

Bei einem Versuche wurde auch aus der bei 150—160° siedenden Portion nach einigen Destillationen eine bei 152—155° bei 746 mm siedende Fraction isolirt, welche sec. Nitropentan vorstellte; sie enthielt 51.13 pCt. C, 9.38 pCt. H und 11.65 pCt. N; ihre Dampfdichte nach V. Meyer in Aethylbenzoldampf bestimmt ist 4.13 (auf Luft); berechnet für  $C_5H_{11}NO_2$ : 51.28 pCt. C, 9.4 pCt. H und 11.96 pCt. N und Dampfdichte 4.05.

Bei der Reduction gab sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 20.26 pCt. C, 4.94 pCt. H. und 33.59 pCt. Pt enthält; berechnet für  $(C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ : 20.54, 4.79 und 33.37 pCt.

Secundäres Nitropentan ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit mit ziemlich angenehmem, etwas an Menthol erinnerndem Geruch, die bei 152—155° bei 746 mm siedet und in Alkalien löslich ist; sein spec. Gewicht bei 0° ist 0.9757; es lieferte ein sehr schwer in Alko-

hol lösliches Natriumderivat. Seine alkalische Lösung bildete mit salpetriger Säure ein bei  $66^{\circ}$  schmelzendes Amylpsendonitrol und mit Brom ein in Alkalien unlösliches Monobromnitropentan. Seiner Bildung aus Chlorpikrin nach ist es Diäthylnitromethan,  $\text{CHNO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Der bei  $120$ — $130^{\circ}$  siedende Theil der Reactionsproducte wurde auf primäres Nitropropan geprüft; er wurde in Kalilösung gelöst und diese Lösung gab Nitrolsäurereaction.

Die bei  $95$ — $105^{\circ}$  siedende Portion der Reactionsproducte wurde auf Nitromethan geprüft. Bei der Destillation schied sie sich in zwei gleiche bei  $96$ — $98^{\circ}$  und bei  $98$ — $99^{\circ}$  siedende Theile; ihrem Siedepunkte nach steht die Substanz dem Nitromethan nahe, doch gab die Analyse von Nitromethan ganz abweichende Zahlen; sie enthält 62.48 pCt. C, 10.60 pCt. H und 6.69 pCt. N; berechnet für  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : 19.67 pCt. C, 4.92 pCt. H und 22.95 pCt. N; auch die Eigenschaften der Substanz sind von denen des Nitromethans verschieden: sie ist leichter als Wasser und in Alkalien nur theilweise löslich. Dabei bleibt der grösste Theil der Substanz von Alkalien unangegriffen. Wahrscheinlich ist es ein Gemisch von Nitromethan und Heptylen (Diäthylmethyläthylen). Die Bildung dieses letzteren ist hier oder direct aus tert. Nitroheptan unter Ausscheidung von salpetriger Säure möglich:  $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_2 - \text{HNO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  oder beim Uebergange von tert. Nitroheptan in Amin und Alkohol und aus diesem unter Ausscheidung von Wasser:  $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH} - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . (Heptylen enthält 85.71 pCt. C und 14.28 pCt. H und siedet bei ca.  $98^{\circ}$ .) Beim Zufügen von Brom findet starke Erhitzung und Entfärbung des Broms statt und beim Zugiessen von Wasser scheidet sich ein schweres Brom enthaltendes Oel (Heptylenbromid) aus.

Fügt man zur Substanz alkoholisches Aetznatron, so scheidet sich ein amorpher weisser, beim Erhitzen verpuffender Niederschlag des Natriumnitromethans aus; schüttelt man die Substanz mit Kalilösung, so erhält man eine alkalische Lösung, welche die Nitrolsäurereaction giebt.

Also bilden sich bei Einwirkung des Zinkäthyls auf Chlorpikrin: tert. Nitroheptan, sec. Nitropentan, prim. Nitropropan und Nitromethan.

Neu-Alexandria (Russland), September 1892.

27. L. Spiegel: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin. III.

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

Nachdem Hr. Anderlini den oben bezeichneten Gegenstand scheinbar verlassen hatte, habe ich über die Producte dieser Reaction zwei Mittheilungen<sup>1)</sup> gemacht und weitere Untersuchungen über dieselben in Aussicht gestellt. Da aber der genannte Herr, wie ich aus seiner neuesten Publication<sup>2)</sup> ersehe, das Thema nichtsdestoweniger wieder aufgenommen hat, so will ich meinerseits auf die weitere Bearbeitung desselben verzichten und nur die inzwischen erhaltenen Resultate, welche teilweise mit denen Anderlini's übereinstimmen, der Oeffentlichkeit übergeben.

Einwirkung von Brom auf das Cantharidazon und sein Hydrat.

Die beiden Körper wurden in siedendem Eisessig gelöst und durch den Kühler allmählich eine Lösung von Brom in Eisessig bis zur dauernden Rothfärbung zugegeben. Aus dem Cantharidazon wurden dann beim Erkalten feine weisse Nadeln erhalten, die sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren liessen und nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 245° (corr.) schmolzen. Ein anderes Product war nicht aufzufinden, auch stimmte die erhaltene Menge mit der theoretischen annähernd überein. Die Brombestimmung ergab scharf für Dibromcantharidazon stimmende Zahlen, nämlich 35.77 und 35.95 pCt., berechnet für  $C_{16}H_{18}O_3N_2 \cdot Br_2$  35.87 pCt.

Bei der Verwendung von Cantharidazonhydrat schieden sich aus der erkalteten Lösung prachtvolle, anscheinend rhombische, Säulchen aus. Dieselben liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol zerlegen in den oben erwähnten Körper vom Schmelzpunkt 245° und einen die Krystallform bedingenden, in schönen, durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Säulchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 194° (corr.), also demselben Schmelzpunkt wie das Cantharidazonhydrat selbst. Letzterer ist leichter löslich in Alkohol als das Dibromcantharidazon und nur durch ziemlich häufiges Umkrystallisiren von letzterem frei zu erhalten. Auf Grund der Brombestimmung ist derselbe als ein Dibromdiacetylcantharidazonhydrat zu bezeichnen, was die früher angegebene Constitution des Cantharidazonhydrats bestätigt. Es wurden gefunden 29.45 pCt. Brom (ber. für  $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4N_2 \cdot Br_2$  29.31 pCt.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1468 u. 2956.

<sup>2)</sup> Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1892, II. Sem. 127.

<sup>3)</sup> Versuche, das Cantharidazonhydrat für sich zu acetyliren, schlugen fehl. Durch Eisessig wie durch Essigsäureanhydrid, auch bei Gegenwart von Natriumacetat, erfolgte keine Einwirkung. Bei Verwendung von Säurechlorid wurde durch die nascirende Salzsäure eine Spaltung bewirkt und reines Cantharidin als Reaktionsproduct erhalten.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf  
Cantharidazon.

Anderlini (loc. cit.) will durch diese Reaction bei Vermeidung von Temperaturerhöhung ein aus Eisessig in gelben Krystallen anschliessendes, bei 320° noch nicht schmelzendes Dinitrocantharidazon erhalten haben. Ich arbeitete mit Eiskühlung und liess die Säure so allmählich zutropfen, dass die Gasentwicklung stets in mässigen Grenzen blieb. Es wurde soviel Salpetersäure zugefügt, bis eine klare rothbraune Lösung entstanden war, diese alsdann auf Eis gegossen und der entstandene hellgelbe Niederschlag abgesaugt. Aus dem Filtrat lässt sich nach genauer Neutralisation mit Natriumcarbonat durch Aether noch eine kleine Menge desselben Products ausschütteln.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Aether, Alkohol, leichter in Eisessig, am besten in Chloroform oder Aceton. Beim Verdunsten der letzteren Lösungsmittel scheidet es sich als Krystallkruste mit allen vorhandenen Unreinlichkeiten ab. Setzt man aber der Lösung das dreifache Volum Alkohol zu, so krystallisiren haarfeine, canariengelbe, seideglänzende Nadelchen heraus. In derselben Form erhält man es auch beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, doch sind dann grosse Mengen des Lösungsmittels erforderlich. Es schmilzt noch nicht bei 320—330°. Die Stickstoffbestimmung nach der volumetrischen Methode ergab 13.59 pCt. Stickstoff, während sich für das Mononitroproduct  $C_{18}H_{17}N_2O_3(NO_2)$  12.69 pCt., für das Dinitroproduct  $C_{16}H_{16}N_2O_3(NO_2)_2$  aber 14.89 pCt. berechnen. Es ist danach anzunehmen, dass hier das Mononitroproduct, vielleicht noch durch etwas Dinitroproduct verunreinigt, vorliegt. Letzteres lässt sich aus den alkoholischen Mutterlaugen nach ziemlich starkem Einengen isoliren. Es krystallisirt in schönen, orangefarbenen Nadeln, die sich bei etwas mehr als 250°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. Die Stickstoffbestimmung ergab 15.40 pCt. Stickstoff (ber. 14.63 pCt.). Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese etwas hohe Zahl durch die Anwesenheit eines oder mehrerer noch höher nitrirter Körper bedingt ist. Die Isolirung derselben in analysirbarem Zustande gelang nicht, es wurden bei weiterem Einengen der Mutterlaugen nur schwach krystallinische dunkelbraune Massen erhalten.

Beide Nitrokörper färben sich in verdünntester Lösung mit Spuren von Alkalien intensiv roth. Die Reaction ist so empfindlich, dass diese Verbindungen sich vielleicht ganz besonders zu Indicatoren bei der Acidimetrie eignen dürften.

Reduction des Nitrocantharidazons.

Anderlini hat das Nitrocantharidazon durch Zink und Essigsäure reducirt und hierbei Cantharidinimid erhalten. Ich gelangte zu demselben Resultat durch Verwendung einer salzsauren Zinnchlorür-



lösung. Wird die Reactionsflüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällt, so bleibt die Hauptmenge des Cantharidinimids im Niederschlage und zwar in Form einer in kaltem Wasser unlöslichen, daher auch in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff schwer angreifbaren, zinnhaltigen Verbindung. Man kann dieselbe aus dem getrockneten Niederschlage durch siedenden Alkohol extrahiren und erhält sie nach fast völligem Verdampfen desselben in dicken breiten Krystallnadeln, die beim Kochen mit Wasser Cantharidinimid abspalten. Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung und Einengen des Rückstandes erhält man das Cantharidinimid in nahezu reinem Zustand. Das daneben entstehende Spaltungsproduct habe ich noch nicht in genügender Reinheit erhalten können, um es als eins der bekannten Phenylendiamine festzustellen und auch dadurch das Nitrocantharidazon als Mononitroproduct zu erweisen.

#### Einwirkung reducirender Mittel auf Cantharidazon.

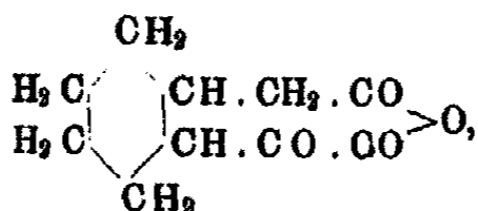
Anderlini (loc. cit.) giebt an, dass Cantharidazon auch der Reduction durch Natrium und Alkohol widerstehe. Ich hatte schon vor längerer Zeit die Reduction mittels Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung versucht, in der Hoffnung, dadurch zu einer pharmaceutisch verwendbaren Base zu gelangen. Es trat aber, ähnlich wie bei der Reduction des Nitrokörpers, eine Spaltung ein und es wurde Cantharidin erhalten. Wurde der Zusatz der Essigsäure so geregelt, dass dieselbe nie zu sehr überwog und die Flüssigkeit schliesslich alkalisch blieb, so fiel, wenn der Zutritt von Kohlensäure durch ein auf den Kühler aufgesetztes längeres Kalihrohr sorgfältig verhindert wurde, reines cantharidinsaures Natron aus.

#### Constitution des Cantharidins.

Während einzelne Theile der Cantharidinformel ziemlich aufgeklärt wurden und namentlich die Keton- und Lactonnatur dieses Körpers mit grosser Sicherheit festgestellt sind, ist meines Wissens bisher eine Constitutionsformel für den gesammten Complex noch nicht aufgestellt worden. Das Verhalten des Cantharidazons bei der Nitrirung kann für ein derartiges Vorgehen einen Anhalt geben. Wie Anderlini und ich gleichermaassen durch die Reduction des entstandenen Körpers constatiren konnten, tritt hierbei keine Nitrogruppe in den Cantharidinrest ein, sondern vielmehr in den Phenylhydrazinrest. Da andererseits die Entstehung des *o*-Xylols und des Cantharens aus Cantharidin auf eine ringförmige Gruppierung eines Theils der Kohlenstoffatome hinweisen, so liegt die Annahme eines völlig hydrirten aromatischen Kerns nahe, da für solche von Liebermann und mir<sup>1)</sup> eine derartige Passivität gegen rauchende Salpetersäure nachgewiesen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 135 u. 779.

ist. Unter dieser Annahme ergibt sich aber ganz zwanglos die allen sonst constatirten Eigenschaften des Cantharidins gerecht werdende Formel:



welche ich hiermit, indem ich meine Arbeiten auf diesem Gebiete schliesse, zur Discussion stellen möchte.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

### 28. R. Nietzki und Rudolf Zehntner: Ueber Benzol- und Toluolazonaphtalin.

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa 7 Jahren haben Nietzki und Goll<sup>1)</sup> aus dem  $\alpha$ -Amidoazonaphtalin durch Elimination der Amidogruppe das  $\alpha$ -Azonaphtalin dargestellt. Da bisher noch keine einfachen Azokörper bekannt waren, welche ausser dem Naphtalin einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe enthalten, haben wir diese aus ihren leicht zugänglichen Amidoderivaten dargestellt, und gestatten uns die Resultate dieser Arbeit der Gesellschaft vorzulegen.

#### Benzol- $\alpha$ -azonaphtalin.

Das von Griess<sup>2)</sup> entdeckte Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin lässt sich, in ähnlicher Weise wie früher beschrieben, in die entsprechende Azoverbindung verwandeln. 1 Theil der Base wurde in 50 Theilen Alkohol gelöst, die Lösung mit 4 Theilen Schwefelsäure versetzt und dann die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirt wässriger Lösung hinzugefügt<sup>3)</sup>.

Zeigt die Lösung nach dem Aufkochen noch die rothviolette Färbung des schwefelsauren Amidoazokörpers, so fügt man so lange

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 297 und 3252.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 137, 60.

<sup>3)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, dass es nach den gemachten Erfahrungen weder nöthig noch zweckmässig ist, die Zersetzung der Diazokörper unter Ausschluss von Wasser mit absolutem Alkohol vorzunehmen. Es scheint sogar, als ob durch Anwendung gänzlich wasserfreier Materialien die häufig beobachtete Bildung von äthylirten Phenolen begünstigt würde.

R. Nietzki.

Natriumnitritlösung hinzu, bis diese bleibend einer gelbbraunen Platz gemacht hat.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen des Restes mit Wasser scheidet sich ein harzartiges Product ab, aus welchem sich durch Krystallisation aus Weingeist das Benzol- $\alpha$ -azonaphtalin in dunkelrothen Krystallblättchen gewinnen lässt. Die Substanz zeigt den auffallend niedrigen Schmelzpunkt von  $63.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_2$  Proc.: C 82.76, H 5.15, N 12.07; gef. Proc.: C 82.52, 82.40, H 5.04, 5.43, N 12.38.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothvioletter Farbe.

Durch alkoholisches Schwefelammonium wird die Substanz leicht in die betreffende Hydrazoverbindung:  $C_6H_5NH.NHC_{10}H_7$  übergeführt.

Dieselbe bildet gelbliche bei  $125^{\circ}$  schmelzende Blättchen und ist an der Luft ausserordentlich leicht oxydirbar.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2$  Proc.: C 82.05, H 5.98, N 11.97; gef. Proc.: C 82.33, H 6.02, N 12.38.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus eine bei  $264^{\circ}$  schmelzende Diacetylverbindung.

#### Diamidophenylnaphtalin.

Aehnlich wie Hydrazobenzol und Hydrazonaphtalin geht das Benzolhydrazonaphtalin bei der Behandlung mit Säuren in eine dem Benzidin analoge Base über. Während aber bei der Umwandlung des  $\alpha$ -Hydrazonaphtalins zwei isomere Basen in annähernd gleichen Quantitäten auftreten, konnte hier nur immer eine Substanz erhalten werden.

Das entstandene Diamidophenylnaphtalin krystallisirt aus Ligroin in kleinen bei  $64^{\circ}$  schmelzenden grauweissen Blättchen. Das Chlorhydrat wird aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure in kleinen farblosen Krystallen abgeschieden. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet entspricht seine Zusammensetzung der Formel:  $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 62.54, H 5.21, N 9.12, Cl 23.13; gef. Proc.: C 62.39, H 5.25, N 8.96, Cl 22.98.

Das Sulfat ist fast so schwer löslich, wie das des Benzidins und fällt aus den Lösungen der übrigen Salze auf Zusatz von Schwefelsäure.

Es wurde ferner das in bei  $285^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirende Diacetylderivat analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_2O_2$  Proc.: C 75.47, H 5.66, N 8.80; gef. Proc.: C 75.12, H 5.96, N 9.04.

Analog dem Benzidin wird das Diamidophenylnaphtalin durch salpetrige Säure in eine Tetrazoverbindung übergeführt, welche sich

mit Naphtionsäure, Salicylsäure, Naphtolsulfosäuren etc. leicht zu Disazofarbstoffen condensirt. Diese stehen etwa in der Mitte zwischen denen des Benzidins und des Naphtidins. Während die Ersteren sich sehr stark, die Letzteren fast gar nicht auf ungebeizter Baumwolle fixiren, zeigen die entsprechenden Phenylnaphtalinfarbstoffe zwar einige Verwandtschaft zur Pflanzenfaser, stehen aber sowohl hierin, als auch in der Reinheit der Nuance den Benzidin- und Tolidinfarbstoffen bedeutend nach.

Ein Versuch, dasselbe durch Kochen der Tetrazoverbindung mit Alkohol in das entsprechende Phenylnaphtalin überzuführen, führte bisher zu keinem positiven Resultat.

*o*-Toluol- $\alpha$ -azonaphtalin.

Dieser Körper lässt sich in gleicher Weise, wie die entsprechende Benzolverbindung, aus *o*-Toluol- $\alpha$ -azonaphtylamin darstellen. Er krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen, bei 52° schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7N_2 \cdot C_7H_7$  Proc.: C 82.93, H 5.69, N 11.38; gef. Proc.: C 82.92, H 5.89, N 11.46.

Die durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium erhaltene Hydroverbindung schmilzt bei 107°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}N_2$  Proc.: C 82.26, H 6.46, N 11.29; gef. Proc.: C 82.15, H 6.31, N 11.49.

Das Acetylderivat schmilzt bei 252°.

Durch Behandeln mit Säuren wird die Hydrazoverbindung in das entsprechende Diamidotolynaphtalin übergeführt.

Diese Base, welche sich auch leicht durch Reduction des Azokörpers mit Zinnchlorid erhalten lässt, schmilzt bei 76°.

Sie bildet ein schwerlösliches Sulfat.

Die Analyse des Chlorhydrats bestätigte die Formel  $H_2N \cdot C_7H_6 \cdot C_{10}H_6NH_2(HCl)_2$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 63.55, H 5.61, N 8.73, Cl 22.12; gef. Proc.: C 63.86, H 5.95, N 8.88, 22.10.

Durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 261° unter partieller Zersetzung schmelzendes Diacetylderivat.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_2O_2$  Proc.: C 75.00, H 6.03, N 8.43; gef. Proc.: C 76.20, H 6.46, N 8.54.

Das Diamidotolynaphtalin wird, wie alle analogen Basen, durch salpetrige Säure leicht in eine Tetrazoverbindung übergeführt. Ueber die aus derselben erhaltenen Disazofarbstoffe lässt sich ungefähr dasselbe sagen, wie über die aus dem Benzolnaphtalinderivat erhaltenen Producte. Ihre Nuance ist bläulich, aber gleichzeitig trüber, als diejenige der Benzidin- und Tolidinfarbstoffe, während ihre Verwandtschaft zur Pflanzenfaser erheblich geringer ist, als bei den Letzteren.

Basel, Universitätslaboratorium.

29. Lassar-Cohn: Zur Kenntniss der Säuren der Rindergalle und ihrer Mengenverhältnisse.

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Wie auf S. 1829 des vorigen Jahrganges dieser Berichte mitgetheilt worden ist, waren die bei der Cholalsäuredarstellung als Nebenproduct erhaltenen Baryumsalze in Natriumsalze übergeführt und deren Lösung wiederum fractionirt mit Baryumchlorid ausgefällt worden, was zur Aufindung der Myristinsäure führte. Aus der auf diesem Wege nicht weiter fällbaren Mutterlauge wurden Mangels einer sonstigen brauchbaren Fractionierungsmethode durch Salzsäurezusatz die noch in ihr vorhandenen organischen Säuren als solche wieder abgeschieden.

Sie stellten ein bräunliches Harz dar, das sich äusserlich in nichts von roher Cholalsäure unterschied. Zu seiner Reinigung wurde es in Eisessig gelöst, aus welchem 40 g kaum gefärbte Krystalle sich abschieden. Die durch Eindampfen auf freiem Feuer concentrirte Mutterlauge lieferte nach 14 Tagen weitere 22 g von ihnen, worauf krystallisierende Producte aus ihr auf diesem Wege nicht mehr erhaltbar waren.

Die Krystalle der so gewonnenen Säure liessen sich aus Aceton sehr gut umkrystallisiren. Sie sind fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Petroläther, werden dagegen in Menge von Phenol aufgenommen, ohne aus diesem wieder auszukrystallisiren.

Aus der Acetonlösung in Krusten erhalten, scheiden sie sich in Einzelkrystallen aus, wenn man dieser Toluol zufügt. Kaltes Aceton löst übrigens 2.152 pCt. der Säure, während die zur Hälfte mit Toluol versetzte Flüssigkeit nur 0.06 pCt. gelöst zu halten vermag. Ihr ganzes Verhalten entspricht in jeder Beziehung dem der von Latschinoff vor einigen Jahren nach einem gänzlich verschiedenen Verfahren in der Galle aufgefundenen Choleinsäure<sup>1)</sup>. Da diese sicher wasserfrei nach ihm nur durch Umkrystallisiren aus Eisessig und nachheriges Trocknen der Krystalle bei etwa 110° im luftleeren Raum erhalten wird, wurde die zur Analyse bestimmte Portion noch dreimal aus dem angegebenen Agens umkrystallisirt und in der angegebenen Art bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Ber. für  $C_{24}H_{40}O_4$  Proc.: C 73.47, H 10.21; gef. Proc.: C 73.67, H 10.00.

Die Choleinsäure verestert auch bei lange fortgesetztem Kochen mit absolutem Alkohol nicht.

Latschinoff hat der von ihm entdeckten Säure die Formel  $C_{26}H_{42}O_4$  gegeben, indem er auch in der Cholalsäure<sup>2)</sup> 25 Kohlenstoffatome annimmt. Letztere hat aber, wie ich gezeigt habe, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1052.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1050.

Formel  $C_{24}H_{40}O_5$  <sup>1)</sup>. Nun hat Mylius<sup>2)</sup> seiner Zeit gefunden, dass die durch Reduction aus der Cholalsäure gewinnbare Desoxycholsäure identisch mit der Säure von Latschinoff ist. Da aber in der Desoxycholsäure als einfachem Reduktionsderivat einer Säure von der Formel  $C_{24}H_{40}O_5$  doch nur 24 Kohlenstoffatome vorhanden sein können, kann auch die mit ihr identische Choleinsäure nur die Formel  $C_{24}H_{40}O_4$  haben. Die Elementaranalysen allein vermögen dies so wenig wie bei der Cholalsäure zu entscheiden (siehe in dieser Beziehung diese Berichte 25, 805 und 806).

Die Choleinsäure, welcher Name, wie ich glaube, für das jetzt aus der Galle direct gewonnene Product dem der Desoxycholsäure vorzuziehen ist, — schon um das der Dehydrocholsäure entsprechende Oxydationsproduct entsprechend bezeichnen zu können, — ist von Latschinoff nach der Hammarsten'schen Methode mittels Chromsäure und Eisessig in die Dehydrocholeinsäure übergeführt worden. Auch diese Verbindung wurde dargestellt und ihr Verhalten ganz den Angaben Latschinoff's entsprechend gefunden. Ihre Formel ist aus den angegebenen Gründen  $C_{24}H_{34}O_4$ . Im Gegensatz zur Dehydrocholsäure verestert auch sie beim Kochen mit Alkohol nicht im geringsten.

Latschinoff theilt mit, dass in den Petersburger Gallen bis 33 pCt. vom Gewichte der Gallensäure an ihr vorkommen, das entspricht (siehe auch weiterhin) ca. 1.6 pCt. vom Gewicht der Galle. Ich habe nach dem dargelegten Verfahren nur 60 g von ihr erhalten, zu denen später aus den vollständig aufgearbeiteten Mutterlaugen noch etwa 25 g hinzukamen, also etwa 85 g im Ganzen. Da das Ausgangsmaterial 100 L Galle betrug, macht das nur 0.085 pCt. aus, und es kann nicht auffallen, dass bei der Schwierigkeit der Trennung der Cholalsäure von der Choleinsäure diese geringe Menge von ihr neben jener übersehen worden ist, so lange man sich nicht der Mühe unterzog, grössere Mengen der bei der Mylius'schen Methode als Nebenproduct abfallenden Baryumsalze zu sammeln und zu untersuchen.

Dieser sehr geringe Gehalt an Choleinsäure ist der zweite sicher constatirte Unterschied in der Zusammensetzung und dem Verhalten der Galle aus verschiedenen Gegenden. Bekanntlich liefern die aus der Tübinger Gegend nach dem Ansäuern und Ueberschichten mit Aether ohne weiteres grosse Mengen krystallisirter Glycocholsäure, was mit anderen Orten entstammenden absolut nicht zu erreichen ist. Wie Emich<sup>3)</sup> dann nachgewiesen hat, hat das seinen Grund darin, dass diese eben nur ausserordentlich wenig Glycocholsäure enthalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 806.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 375.

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chem. 8, 355.

Zur Auffindung sonstiger in der Galle vielleicht noch vorhandener Säuren wurde sodann zur Aufarbeitung der Mutterlauge der Choleinsäure übergegangen.

Sie ward in Natronlauge gelöst und fractionirt mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die 6 so erhaltenen Fällungen wurden vergeblich umzukrystallisiren versucht. Die Eisessiglösung von 1 und 2 hinterliess einen völlig harzigen Rückstand, der schliesslich mit Barytwasser ausgekocht wurde. Das Filtrat gab nach dem Einleiten von Kohlensäure und erneuter Filtration nach dem Eindampfen Krystalle, die sich als cholalsäures Baryum erwiesen, indem der Baryumgehalt darauf stimmte (das bei 120° getrocknete Salz enthielt 14.18 pCt. Baryum statt 14.40 pCt.), und die aus dem Salz freigemachte Säure nach dem Abdampfen mit etwas Alkohol die Blaufärbung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium gab.

Die in dieser Mutterlauge gefundene Cholalsäure verdankt ihren Ursprung der Unmöglichkeit jene grossen Faltenfilter<sup>1)</sup> auszuwaschen, auf denen die fremden Baryumsalze bei der Cholalsäuredarstellung gesammelt worden waren.

Das unlösliche Baryumsalz lieferte beim Zerlegen wiederum nur 3.5 g einer harzigen Säure, die auch bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig nicht krystallisirtes lieferte.

Die Fällungen 3—6 wurden, da sie auch nicht krystallisirten, ebenfalls in Natronlauge gelöst und diese Lösung nach dem Einleiten von Kohlensäure zur Trockne gedampft. Die Extraction des Rückstandes mit Alkohol führte zu einer alkoholischen Lösung der Natriumsalze, welche mit einer alkoholischen Kupferchlorürlösung fractionirt gefällt werden konnte. Die so gewonnenen Säureportionen waren sowohl selbst, als auch in Form ihrer Oxydationsproducte unkrystallisirbar und wogen im Ganzen etwa 90 g.

Aus der Mutterlauge der Kupfersalze wurde die noch vorhandene organische Säure durch Salzsäure ausgefällt, sie wog 64 g. Zu ihrer Lösung bedurfte sie 120 ccm Normalnatronlauge, und die viermalige Zugabe von 30 ccm Normalsäure lieferte 4 Säureportionen. Da sie wiederum nicht zum Krystallisiren zu bringen waren, wurden auch sie nach der Hammarsten'schen Vorschrift mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydirt. 1 und 2 lieferten hierbei Dehydrocholsäure, 3 ergab Dehydrocholeinsäure, während 4 harzig blieb.

Die Dehydrocholsäure wurde identificirt: a) durch den Schmelzpunkt 239°, b) durch Veresterung beim Kochen mit Alkohol und c) durch Analyse des bei 110° getrockneten Baryumsalzes.

Ber. für  $(C_{24}H_{33}O_5)_2Ba$  Proc.: Ba 14.59; gef. Proc.: Ba 14.51.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1830.

Die Dehydrocholsäure wurde ebenfalls durch ihr Baryumsalz identifiziert. Die Feststellung des Schmelzpunktes bietet keine Sicherheit<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $(C_{24}H_{33}O_4)_2Ba + 3H_2O$  Proc.:  $H_2O$  5.61, Ba 14.26; gef. Proc.:  $H_2O$  5.48, Ba 13.77.

Aus diesen Daten folgt, dass die erwähnten 64 g Säure etwa 40 g Cholal- und Choleinsäure und 24 g harzige Säure enthalten hatten. Aus den Kupfersalzen waren 90 g Harz wieder abgeschieden worden, vorher wurden 3.5 g Harz erwähnt. Im Ganzen erwiesen sich also 120 g als unkrystallisierbar, was 0.12 pCt. des Rohmaterials entspricht.

Durchschnittsgehalt der Galle an den einzelnen Säuren.

Unter Zugrundelegung der Ergebnisse der bisherigen Mittheilungen über die Säuren, welche die Galle als durch Salzsäure fällbar nach dem Kochen mit Natronlauge enthält, war es jetzt möglich, deren Durchschnittsgehalt an diesen für die hiesige Gegend zu bestimmen, wenn es gelang, die Menge der Cholalsäure in ihr wenigstens bis auf Zehntelprocente genau festzustellen, da bei den grossen Mengen, die von dieser Säure aus seiner Zeit erwähnten Gründen in den alkoholischen Mutterlauge stecken bleiben, ihre directe Wägung unmöglich gewesen war.

Schon früher<sup>2)</sup> war aus dem Verhalten dieser Mutterlauge geschlossen worden, dass sie fast nur Cholalsäure in Form ihres Aethyl-esters enthalten, weil sie bei der Oxydation nur Dehydrocholsäure-ester lieferten, und jetzt ist es in folgender Weise bewiesen worden.

Nachdem die Mutterlauge auf dem Wasserbade von Alkohol befreit war, wurden 25 g des Residuums durch Kochen mit Natronlauge in Lösung gebracht und diese Lösung nach dem Einleiten von Kohlensäure zur Trockne gedampft. Aus dem so erhaltenen Rückstande ward alsdann das organischsaure Natriumsalz mit Alkohol extrahirt.

Dieses wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in Wasser gelöst und mit je 10 ccm Normalsäure fractionirt gefällt. Die so nach einander erhaltenen 6 Fällungen gaben alle die für die Cholalsäure so charakteristische Jodreaction. Portion VI wurde auch noch zur Dehydrocholsäure oxydirt und diese an ihren Eigenschaften als solche identifizirt. Damit ist die Nichtanwesenheit sonstiger Säuren in diesen Mutterlauge festgestellt.

Nach diesen Erfahrungen lässt sich nun die Cholalsäure mit für unseren Zweck ausreichender Genauigkeit quantitativ in folgender Art bestimmen. 20 ccm Galle werden nach Zugabe von 2 g festem Aetznatron 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1045.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 806.



Flüssigkeit wird nach dem Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne gedampft und mit siedendem 96 procentigem Alkohol an der Pumpe so lange extrahirt, bis im mit Wasser verdünnten Alkohol Salzsäure keine Trübung mehr erzeugt. Der Rückstand, der also hauptsächlich aus pulverigem Natriumcarbonat besteht, giebt dann eine wässrige Lösung, die ebenfalls nach dem Ansäuern sich nicht mehr trübt, ein Beweis, dass die Salze der organischen Säuren, um welche es sich handelt, vollkommen ausgewaschen sein müssen.

Das alkoholische Filtrat, welches im Durchschnitt 100 ccm betragen wird, wird mit der vierfachen Menge Wasser versetzt und ihm eine verdünnte Lösung von 0.5 g Baryumchlorid zugesetzt. Diese veranlasst eine Fällung, welche aus fettsaurem und choleinsäurem Baryum sowie den Baryumverbindungen der Harze besteht. Das Filtrat von diesen wird mit Salzsäure angesäuert und die nun ausfallende Cholalsäure mit Aether ausgeschüttelt. Cholalsäure, die bekanntlich von Aether kaum aufgenommen wird, lässt sich nämlich durch Aetheralkohol solchen Lösungen leicht entziehen, und Alkohol ist ja in der auszuschüttelnden Lösung vorhanden.

Der Rückstand des Aetheralkohols ergibt nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz alsdann die Menge der Cholalsäure<sup>1)</sup>.

Auf diesem Wege wurde in einer frischen Galle am 20. November der Gehalt der Cholalsäure zu 4.86 pCt. bestimmt; 2 Proben einer Galle, die einige Tage später zur Untersuchung kam, ergaben 4.68 pCt. und 4.69 pCt.

Die Berechnung des Gehaltes der Galle an den verschiedenen Säuren ergibt nun folgendes:

100 L Galle hatten 480 g rohe Natriumsalze<sup>2)</sup>, abgesehen von ihrem Cholalsäuregehalt, geliefert. Da fettsaure Salze etwa 8 pCt., gallensaure etwa 6 pCt. Natrium enthalten, entspricht das ca. 445 g Säuren. Diese erwiesen sich als bestehend aus:

Choleinsäure, krystallisirt . . . . .	60 g
» in den Mutterlaugen . . . . .	25 »
Cholalsäure . . . . .	40 »
Fettsäuren . . . . .	150 »
Harzige Säuren . . . . .	120 »
Verlust . . . . .	50 »
	<hr/>
	445 g

<sup>1)</sup> Die Methode soll später zu einer wirklich quantitativen ausgearbeitet werden, indem es sich wahrscheinlich ermöglichen lassen wird, die Cholalsäure in Form eines unlöslichen Salzes von constanter Zusammensetzung zur Wägung zu bringen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1830.

Im Durchschnitt enthalten 100 L hiesiger Galle 4790 g Cholalsäure, zu denen also noch 405 g sonstige Säuren kommen. Berechnet man nun procentualiter das Verhältniss der einzelnen Säuren zur Gesamtmenge, so ergibt sich folgendes:

Zusammensetzung des Harzes, als welches die rohe Cholalsäure erhalten wird	Gehalt der mit Natronlauge gekochten Galle an diesen Säuren.
Cholalsäure 92.204 pCt.	4.790 pCt.
Choleinsäure 1.636 »	0.085 »
Stearinsäure } 2.811 »	0.146 »
Palmitinsäure }	
Oelsäure }	
Myristinsäure 0.077 »	0.004 »
Harzige Säuren 2.309 »	0.120 »
99.037 pCt.	5.145 »
Verlust 0.963 »	0.050 »
100.000 pCt.	5.195 pCt.

Königsberg. Pharmakologisches Institut der Universität.

**30. H. Ost: Die Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen.**  
(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Untersuchung von Rauchschäden, welche ich in Gemeinschaft mit A. Schumacher (Goslar) ausführe, war u. A. auf eine Schädigung von Pflanzen durch Flusssäure und Fluorsilicium Rücksicht zu nehmen, und es galt, eine Methode zur Bestimmung von Spuren Fluor in Pflanzenaschen auszuarbeiten. An eine Wägung des Fluors als Fluorcalcium war in diesem Falle nicht zu denken, da es unmöglich scheint, Spuren Fluorcalcium ganz frei von Beimengungen aus solchen complicirten Gemischen wie Pflanzenaschen abzuscheiden; ebenso musste von der Bestimmung als Fluorsilicium nach Fresenius abgesehen werden. Es blieb nur der Nachweis und die Bestimmung durch Aetzen von Glas übrig, was aber erst nach vorausgegangener vollständiger Abscheidung der Kieselsäure möglich ist. Diesen Weg hat Schumacher schon vor mir betreten; derselbe wird über seine Versuche demnächst berichten. Inzwischen hat auch Gabriel in Knochen- und Zahnaschen Fluor durch Aetzung bestimmt, aber, wie aus der vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hervorgeht, durch directes Entwickeln der Flusssäure aus der Asche; natürlich

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chemie 1892, 522.

ist dies sehr einfache Verfahren bei Anwesenheit von Kieselsäure ausgeschlossen.

Die Abscheidung der Kieselsäure führe ich nach Berzelius-Rose<sup>1)</sup> in folgender Weise aus. 15–25 g lufttrockene gemahlene Pflanzensubstanz werden verascht, die Asche wird mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen  $\text{SiO}_2$  und 5 Theilen  $\text{CO}_3\text{NaK}$  gemischt und im Platintiegel erst über der Bunsenflamme, dann 5 Minuten über dem Gebläse bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Nur durch Zusatz von Kieselsäure gelingt die Umsetzung des Fluorcalciums zu löslichem Fluorid. Bei zu langem Schmelzen soll Fluor verdampfen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammon erwärmt, nach 12 stündigem Stehen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. s. w. kalt abfiltrirt und mit Ammoncarbonat enthaltendem Wasser ausgewaschen. Die abgedampfte ammoniakfreie Lösung wird zur Entfernung des Restes von Kieselsäure in einer Platinschale mit Phenolphthaleïn versetzt und heiss mit Salpetersäure fast neutralisirt; dann wird mit wenig, möglichst säurefreier ammoniakalischer Zinkoxydlösung zur Trockne verdampft, gelöst, filtrirt und die letztere Operation noch einmal wiederholt. Die schwach alkalischen Fluornatriumlösungen können ohne Gefahr in Glastrichtern filtrirt werden. Die nunmehr ganz kieselsäure- und ammoniakfreie Lösung wird weiter mit Salpetersäure bei Siedhitze abgestumpft — wobei in der Regel eine Spur Calciumphosphat ausfällt — und dann noch eben alkalisch kochend mit Chlorcalcium gefällt, der abfiltrirte Niederschlag wird in Platin mit Essigsäure abgedampft und nach vollständigem Verjagen der Säure wieder mit Wasser aufgenommen. Der jetzt bleibende Rückstand besteht aus dem Fluorcalcium nebst Calciumphosphat und anderen Beimengungen und dient unmittelbar zur Entwicklung der Flusssäure für die Aetzung.

Die Gewichtsabnahme des Glases beim Aetzen mit Flusssäuredämpfen wurde durch folgende Versuche ermittelt. Abgewogene Mengen fein gepulverter reiner Flussspath wurden im Platintiegel mit einigen Tropfen 60 grädiger Schwefelsäure übergossen, der Tiegel mit einem gewogenen Glasplättchen bedeckt und im Sandbade 4 bis 8 Stunden auf  $100\text{--}150^\circ$  erhitzt, erst zuletzt stärker bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Bei genügender Vorsicht ist die Gewichtsabnahme annähernd proportional dem angewandten Fluorcalcium; das Aussehen der Aetzbilder gestattet keinen Schluss auf die Stärke der Aetzung. Die ebenen Glasplättchen sind aus der Glashütte Grünenplan bezogen, sie erleiden bei mehrstündiger Einwirkung heisser Schwefelsäuredämpfe keine nachweisbare Gewichtsabnahme oder Erblinden. Die einzelnen Versuche ergaben folgende Gewichtsabnahmen der Gläser:

<sup>1)</sup> Rose, Handbuch, 6. Aufl. S. 684.

Fluor angewandt (als $\text{CaF}_2$ gewogen)	Abnahme
1 mg (= 2.1 mg $\text{CaF}_2$ ) . . . . .	0.8 mg
1 » » » » . . . . .	0.9 »
1 » [gemischt mit etwas $\text{SO}_4\text{K}_2$ und $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ ]	0.9 »
Je 2.5 mg . . . . .	2.1, 1.6 und 2.1 mg
Je 5 » . . . . .	5.5, 4.0 und 4.6 »
7.5 » . . . . .	7.2 mg
10 » . . . . .	8.3 »
Je 20 » . . . . .	18.1 und 17.0 mg.

Mithin giebt 1 mg Fluor in der Regel eine Aetzabnahme von 0.8–0.9 mg. Wenn das Glas aus 75 pCt.  $\text{SiO}_2$  und 25 pCt. Basen besteht und 4 Mol. HF 1 Mol.  $\text{SiO}_2$  nebst den entsprechenden Basen lösen, müsste 1 mg Fluor einen Aetzverlust von 1.05 mg geben.

Nach der beschriebenen Methode gelang es, in vollkommen gesunden Pflanzenblättern, d. h. in solchen, welche nach ihrem Standort weder Fluor noch andere schädigende Stoffe aus der Atmosphäre aufgenommen haben konnten, Fluor quantitativ zu bestimmen. Es gaben:

1. 25 g gesunde Birkenblätter (lufttrocken), vom 4. Juli 1892, mit 0.9 g Asche, einen Aetzverlust von 0.7 mg;
- 2a. 25 g gesunde Maiblumenblätter, vom 23. Juli 1892, mit 1.8 g Asche, 1.1 mg Aetzverlust;
- 2b. 20 g derselben Maiblumen 0.4 mg Aetzverlust;
3. Je 20 g gesunde Maiblumenblätter von einem anderen Standort, vom 27. Juli 1892, mit 1.7 g Asche, bei zwei Versuchen die Aetzverluste 0.6 und 0.4 mg;
4. 25 g Maiblumenblätter, als beschädigt verdächtig, vom 23. Juli 1892, mit 2.0 g Asche 0.9 mg Aetzverlust;
5. 20 g gesunde Rosenblätter, vom 31. August 1892, mit 1.8 g Asche 0.8 mg Aetzverlust.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurden einige dieser Pflanzenaschen mit abgewogenen kleinen Mengen Fluorcalcium vermischt, wie oben mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2\text{NaK}$  aufgeschlossen u. s. w., und folgende Aetzverluste erhalten:

20 g der Maiblumenprobe No. 2 wurden verascht, den 1.5 g Asche wurden 1.5 mg Fluor = 0.1 pCt. zugesetzt; der Aetzverlust betrug 1.6 mg; dasselbe mit 3.0 mg zugesetztem Fluor = 0.2 pCt.: Aetzverlust 2.1 mg; mit 7.5 mg Fluor = 0.5 pCt.: Aetzverlust 4.4 mg.

Ebenso gaben 1.7 g Asche von 20 g Maiblumen No. 3 mit je 1.7 mg zugesetztem Fluor bei zwei Versuchen 1.8 und 1.0 mg Aetzverluste.

1.8 g Asche Rosen No. 5 mit 0.9 mg zugesetztem Fluor = 0.05 pCt.: 1.2 mg Aetzverlust.

Es ergibt sich hieraus, dass die untersuchten Aschen gesunder Pflanzen, vermuthlich alle, quantitativ bestimmbare Mengen Fluor,

und zwar etwa 0.1 pCt. enthalten; ferner dass 1—2 mg zugesetztes Fluor, 0.1 pCt. der Asche, noch sicher nachgewiesen werden können. Je 1 mg Fluor der Asche giebt nach dem Aufschliessen etwa 0.5 bis 0.6 mg Aetzverlust.

Die Abscheidung der Kieselsäure ist leider etwas umständlich und erfordert eine geübte Hand, wovon ich mich in meinem Laboratorium überzeugen konnte; selbst tüchtigen Analytikern gelingt es nicht immer, von 2 mg Fluor und darüber, mehr wiederzufinden als ein Hauchbild. Zum Aufschliessen des Fluorcalciums mit Alkalicarbonat ist die Gegenwart einer erheblichen Menge Kieselsäure notwendig; 1.4 g Asche von fluorbeschädigten Thujanadeln gaben mir, beim Aufschliessen mit 0.3 g  $\text{SiO}_2$  einen Aetzverlust von 2.2 mg, mit 3.5 g  $\text{SiO}_2$  dagegen einen solchen von 3.7 mg; 1.4 g Asche anderer Nadeln ebenso die Aetzverluste 1.5 bzw. 2.2 mg. Rose setzt auf 1 Thl. Substanz die  $2\frac{1}{2}$  fache Menge  $\text{SiO}_2$  hinzu, ich fand für die kieselensäurehaltigen Pflanzenaschen die  $1\frac{1}{3}$  fache Menge ausreichend.

Wie sehr die Anwesenheit kleiner Mengen Kieselsäure die Entwicklung von Flussäure und eine quantitative Bestimmung des Fluors durch Aetzen beeinträchtigt, zeigen folgende Versuche: 2.7 mg  $\text{CaF}_2$  (= 1.3 mg Fluor) mit 1 mg  $\text{SiO}_2$  gemengt und mit Schwefelsäure wie oben erwärmt, gaben nur einen Aetzverlust von 0.6 mg. 1.8 g Asche der Rosenblätter No. 5 gaben, nach Entfernung der Carbonate u. s. w. durch Essigsäure, beim Erwärmen mit Schwefelsäure keine Aetzung; selbst nach Zusatz von 7.3 mg  $\text{CaF}_2$  = 0.2 pCt. Fluor, wurde nur ein unwägbares Hauchbild erhalten. — Eine grössere Anzahl der zur Veraschung gelangenden mit Flussäure ausgezogenen Filter gab bei der Prüfung auf Fluor keine wägbare Aetzabnahme, aber nach dem Anhauchen eine deutliche Aetzfigur.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Hochschule.

31. Robert Otto und Julius Tröger: Zur Frage nach der Constitution der »Jodide aromatischer Sulfonsäuren«.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der kürzlich in diesen Berichten erschienene Aufsatz von Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren<sup>1)</sup>, worin entwickelt wird, dass u. A. das »essigsäure Chlor« von Schützenberger und das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3617.

zuerst von Bender als Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Succinimid dargestellte  $C_7H_4(CO)_2NCl$ , ähnlich wie die nach Sandmeyer aus unterchloriger Säure und den betreffenden Alkoholen sich bildenden Ester  $CH_3.O.Cl$ , und  $C_2H_5.O.Cl$  als Verbindungen anzusehen sind, in denen Cl, »Chloryl«, als das Radical der unterchlorigen Säure vorkommt, somit das essigsaure Chlor z. B. als das gemischte Anhydrid der unterchlorigen Säure und Essigsäure erscheint, hat unser Interesse in hohem Grade in Anspruch genommen. Wir haben nämlich bekannter Maassen vor nicht sehr langer Zeit nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass durch Einwirkung von Jod auf aromatische sulfinsaure Alkalisalze Verbindungen von der Zusammensetzung der Sulfonsäurejodide entstehen, die sich nicht bei allen Reactionen, gleich den auf analoge Weise aus den Sulfinsäuren und bekanntlich auch aus den Sulfonsäuren zu erhaltenden Verbindungen  $SR'O_2Cl$  und  $SR'O_2Br^2)$ , wie Halogenanhydride von Sulfonsäuren, also lediglich gemäss der Formel  $SR'O(OJ)$ , sondern auch wie Verbindungen der Formel  $SR'O(OJ)$  verhalten, demgemäss durch Kalilauge, unter Bildung von Jodid und Jodat, in sulfinsaures (nicht sulfonsaures) Alkali verwandelt werden. Im Lichte der in jenem Aufsätze enthaltenen Darlegungen erscheint es uns nun ausser jedem Zweifel, dass in diesen Jodiden auch »Jodylverbindungen«, d. h. Verbindungen vorliegen, die gewissen, nicht allen Reactionen gegenüber als gemischte Anhydride von Sulfinsäuren und unterjodiger Säure angesprochen werden dürfen, wonach z. B. das Benzolsulfonsäurejodid auch Benzolsulfinsäureunterjodigsäureanhydrid darstellt. Bei dieser Gelegenheit möge vorweg kurz noch erwähnt werden, dass im Verfolg der weiteren Untersuchung der in Rede stehenden Verbindungen, die wir uns vorbehielten und auch ferner vorbehalten haben wollen, sich weitere Argumente für diese Annahme ergeben haben. So entsteht z. B. aus der Verbindung  $SC_6H_5O_2J$ , neben benzolsulfinsaurem Salz, bei Einwirkung von  $C_2H_5ONa$  reichlich Jodoform, bei Einwirkung von  $C_6H_5ONa$  Jodphenol, bei Einwirkung von  $C_6H_5SNa$  Phenyldisulfid, Reactionen, die nur durch die Annahme, dass die Verbindung eine »Jodylverbindung« ist, sich erklären lassen. Wir beabsichtigen auch zu versuchen, die Jodide in die ihnen entsprechenden Chloryl- und Bromylverbindungen zu verwandeln oder diese auf andere Weise darzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 478 u. 488; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 47, 99.

<sup>2)</sup> R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest bedeutend.

32. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Pseudopelletierin.

[II. Mittheilung.]

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

Im vorigen Jahre<sup>1)</sup> haben wir einige Versuche über die Alkaloïde der Granatwurzelrinde kurz veröffentlicht, die sich auf das Pseudopelletierin bezogen, und möchten hier unsere ferneren Beobachtungen auf diesem Gebiete in Kürze mittheilen.

Das Pseudopelletierin verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim, welchem die Formel



zukommt.

Diese Verbindung bildet sich sehr leicht, sowohl in der Wärme als auch in der Kälte, beim Behandeln einer wässrigen Lösung der Base mit einer neutralen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron. Nach zweitägigem Stehen erhält man aus der mit Potasche gesättigten Flüssigkeit durch Ausäthern eine feste Substanz, die in Wasser leicht löslich ist und sich aus Aether umkrystallisiren lässt. Die Verbindung giebt jedoch bei der Analyse nicht sehr scharfe Zahlen und haben wir daher vorgezogen, das entsprechende salzsaure Salz näher zu untersuchen. — Lässt man 3 g Pseudopelletierin, in 10 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 6 g kohlensaurem Natron in 20 ccm Wasser während 2 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich wohlausgebildete, farblose Krystalle ab, welche sich aus wenig Wasser umkrystallisiren lassen. Sie enthalten kein Krystallwasser und haben eine der Formel  $C_9H_{16}N_2O \cdot HCl$  entsprechende Zusammensetzung.

Gef. Proc.: C 52.74, H 8.63, Cl 17.14; ber. für  $C_9H_{16}N_2O \cdot HCl$  Proc.: C 52.81, H 8.31, Cl 17.36.

Das Salz verflüchtigt sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Es ist unlöslich in Aether, löst sich dagegen leicht in Wasser, namentlich in der Wärme. Beim Sättigen der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kali scheidet sich das freie Oxim als feste krystallinische Masse ab, die aus Aether in farblosen, rhombischen Tafeln anschießt. Der Schmelzpunkt liegt bei 128—129°.

Gef. Proc.: C 63.67, H 9.55, N 16.87; ber. für  $C_9H_{16}N_2O$  Proc.: C 64.28, H 9.52, N 16.67.

Das Pseudopelletierin enthält somit eine Aldehyd- oder Ketongruppe, wahrscheinlich die letztere, und kann daher die folgende durch Reduction mit Natriumamalgam daraus erhaltene Verbindung als der entsprechende Alkohol angesehen werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1601.

Lässt man auf die wässrige Lösung der Granatwurzelbase Natriumamalgam einwirken, so macht sich alsbald die Ausscheidung eines weissen feinen Pulvers bemerkbar, die nach ungefähr 2 Tagen beendet ist. Filtrirt man die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit, so erhält man den gebildeten festen Körper in sehr geringer Menge, weil neben diesem vorwiegend eine in Wasser leicht lösliche Verbindung entsteht. Der erstere krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 240—260° schmelzenden Nadeln und konnte bisher nicht näher untersucht werden. Die wässrige Flüssigkeit wurde zur Trockne gebracht, wobei die zweite Verbindung als zerfliesslicher Rückstand zurückbleibt. Zur näheren Untersuchung wurde letzterer in das ebenfalls zerfliessliche salzsaure Salz verwandelt und in wässriger Lösung mit Goldchlorid gefällt. Es scheiden sich beim Umkrystallisiren des gelben Niederschlages aus heisser verdünnter Salzsäure lange goldgelbe Nadeln aus, welche bei 203° unzersetzt schmelzen und die folgende Zusammensetzung besitzen:

Ber. für  $C_9H_{17}NO \cdot HAuCl_4$  Proc.: C 21.86, H 3.64, Au 39.83; gef. Proc.: C 21.87, H 3.85, Au 39.63.

Aus diesen Zahlen geht mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit hervor, dass die neue Base die Formel  $C_9H_{17}NO$  besitzt und dass sie den vom Pseudopelletierin sich ableitenden Alkohol darstellt.

#### Verhalten des Pseudopelletierinjodmethylats gegen Aetzbaryt.

Wir haben schon in unserer ersten Mittheilung des eigenthümlichen Verhaltens der Jodmethylverbindung der Granatwurzelbase gegen Aetzkali Erwähnung gethan. Bei der Destillation des Jodmethylates mit Aetzbarylösung findet dieselbe Spaltung statt, nur geht der Vorgang glatter und ohne Bildung harziger Nebenproducte vor sich. Man destillirt im Wasserdampfströme eine Lösung von 3 g des Jodmethylates in 300 ccm Wasser mit 30 g Aetzbaryt und fängt die Spaltungsproducte in verdünnter Salzsäure auf. Der ungelöste, ölige, nach Acetophenon riechende Antheil wird hierauf ausgeäthert und die wässrige saure Lösung eingedampft. Der Rückstand besteht aus salzsaurem Dimethylamin und können wir daher unsere früheren, vorläufigen Angaben durchaus bestätigen. Die Identität des Chloroplatinats unserer Base mit dem Platinsalz des Dimethylamins wurde durch den krystallographischen Vergleich der beiden Salze, welchen Hr. Prof. G. B. Negri in Genua mit grosser Geschicklichkeit und Liebenswürdigkeit ausgeführt hat, auf das Sicherste erwiesen.

Nach den Angaben von Lüdecke<sup>1)</sup> und Topsoë<sup>2)</sup> und von Hjortdahl<sup>3)</sup> ist das Platinsalz des Dimethylamins dimorph und beide Formen gehören dem rhombischen Systeme an.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 4, 325.

<sup>2)</sup> ibid. 8, 249. <sup>3)</sup> ibid. 6, 463.



Winkel	Lüdecke	Topsoë	Negri
120:120	53.27 <sup>0</sup>	53.20 <sup>0</sup>	53.19 <sup>0</sup>
011:011	88.40	88.44	88.42
120:011	51.23	51.22	51.19
011:122	19.21.5	19.21.5	19.16
120:110	18.29	—	18.28
110:110	—	89.34	89.42
122:122	82.30	—	82.36

Die zweite Form, welche ebenfalls an unserem Salze von Hrn. Negri beobachtet wurde, ergab:

Winkel	Hjortdahl	Negri
110:110	63.58 <sup>0</sup>	64.00 <sup>0</sup>
110:010	58.08	58.00
011:011	83.19	83.20
011:010	48.20	48.20
110:011	69.26	69.23

Der Aetherauszug, mit Chlorcalcium getrocknet, hinterlässt nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein farbloses Oel, welches bei 197 bis 198° siedet. Es hat die Zusammensetzung  $C_8H_{10}O$ .

Gef. Proc.: C 78.38, H 8.24; ber. für  $C_8H_{10}O$  Proc.: C 78.69, H 8.20.

Sein Geruch ist, wie angegeben, dem des Acetophenons äusserst ähnlich; in Wasser ist es kaum, in den anderen üblichen Lösungsmitteln dagegen äusserst leicht löslich. Für seine Constitution bezeichnend ist sein Verhalten gegen oxydirende Agentien. Es reducirt schon in der Kälte eine 2procentige alkalische Kaliumpermanganatlösung und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Ansäuern und Ausäthern ein Säuregemisch, aus welchem wir durch Fällen in wässriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin die Phenylglyoxylsäure als Hydrazone abscheiden konnten.

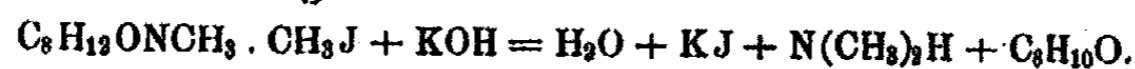
Gef. Proc.: C 69.99, H 5.25; ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_2$  Proc.: C 70.00, H 5.00.

Den Schmelzpunkt des Hydrazons haben wir an unserem Präparat bei 159° gefunden, während er sonst als bei 153° liegend angegeben wird<sup>1)</sup>. Wir haben aber Acetophenon unter denselben Bedingungen oxydirt<sup>2)</sup> und daraus ein Hydrazone erhalten, welches ebenfalls bei 159° schmolz und mit dem aus unserer Säure stammenden durchaus identisch war. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass der Körper der Formel  $C_8H_{10}O$  bei der Oxydation neben einer anderen Säure,

<sup>1)</sup> Siehe Elbers, Ann. d. Chem. 227, 341.

<sup>2)</sup> Siehe A. Claus, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 45, 377.

die wir noch nicht vollkommen rein erhalten konnten, wesentlich Phenylglyoxylsäure giebt. Dadurch erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass derselbe als ein hydrirtes Benzolderivat, vielleicht als Dihydroacetophenon, zu betrachten sei. Die Keton- oder Aldehydgruppe, die er sicherlich enthält, stammt wohl von der gleichartigen Gruppe her, welche im Pseudopelletierin vorgebildet ist. Die Spaltung des Jodmethylenes mit Aetzkali oder Aetzbaryt ist wahrscheinlich durch folgende Gleichung auszudrücken:



Einwirkung von Brom auf das bromwasserstoffsäure  
Pseudopelletierin.

Wenn man eine wässrige Lösung von bromwasserstoffsäurem Pseudopelletierin mit Brom behandelt oder auf das trockene Salz Brom einwirken lässt, das letztgenannte Verfahren ist vorzuziehen, so erhält man eine in Wasser unlösliche, in Säuren und Alkalien lösliche Verbindung der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrNO}_2$ .

Zu ihrer Darstellung versetzt man in einem Kölbchen das bromwasserstoffsäure Salz mit einem Ueberschuss von Brom; dabei entweichen Ströme von Bromwasserstoff und es entsteht eine harzartige, weiche Masse, die aber nach dem Verjagen des überschüssigen Halogens, und namentlich beim Aufnehmen mit schwefliger Säure, weiss wird und krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol und schliesslich aus Essigäther umkrystallisirt bildet sie lange Nadeln, die bei  $207^\circ$  schmelzen.

Gef. Proc.: C 43.67, H 5.42, Br 32.50, N 5.85; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrNO}_2$   
Proc.: C 43.90, H 4.88, Br 32.52, N 5.69.

Der neue Körper löst sich leicht in heissem Alkohol, Essigäther, Aether und nur schwer in heissem Wasser, er wird nach längerem Digeriren sowohl von Säuren als von Alkalien und auch kohlen-sauren Alkalien aufgenommen. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine gelbe, körnige Fällung.

Wir halten es gegenwärtig noch nicht für zweckmässig, Vermuthungen über die wahrscheinliche Constitution des Pseudopelletierins auszusprechen, obwohl die bisher beobachteten Thatsachen schon vieles darüber errathen und erkennen lassen.

Bologna, am 14. Januar 1893.

Chemisches Laboratorium der Universität.

## 38. A. Mitscherlich: Ueber den Verbrennungspunkt.

[II. Bericht.]

(Eingegangen am 21. Januar.)

## Unabhängigkeit des Entzündungspunktes des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Neuere Veröffentlichungen veranlassen mich, die Resultate einer grossen Anzahl von Untersuchungen, welche bereits in den Jahren 1874—1878 von mir gemacht sind, jetzt in mehreren auf einander folgenden Berichten zu veröffentlichen.

Diese Arbeiten musste ich, technischer Untersuchungen wegen, welche meine ganze Zeit in Anspruch nahmen, unterbrechen und bin erst jetzt im Stande, dieselben zum Druck fertigzustellen.

Ich hatte es mir zur Aufgabe gestellt, die Einleitung der Verbrennungserscheinungen sowohl gasförmiger, wie flüssiger und fester Körper zu untersuchen.

Ueber diese Untersuchungen habe ich bereits früher zwei kürzere Mittheilungen über vor den Naturforscher-Versammlungen gehaltene Vorträge<sup>1) 2)</sup> und einen Bericht<sup>3)</sup> veröffentlicht.

Es handelte die erstere Mittheilung von einem Druckthermometer von besonderer Construction, welches für die Untersuchungen benutzt wurde. Dieses Thermometer beruht auf der Veränderung der Höhe der Quecksilbersäule in einem Barometer durch den veränderten Druck, welcher bei der in einem Gefäss enthaltenen Luft, die mit der Quecksilbersäule in Verbindung steht, durch Erwärmung und Abkühlung erzeugt wird. Es gestatten diese Thermometer eine sofortige einmalige schnelle Ablesung und eine genaue Bestimmung auch der höchsten bei diesen Versuchen vorkommenden Temperaturen. Sie lassen meist eine Ablesung bis zu  $\frac{1}{4}^{\circ}$  zu. Ich bemerke hier zu diesen Thermometern nur, dass die übliche Berechnung der Eintheilung derselben durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des Eises und des Kochpunktes des Wassers eine zu ungenaue Skala giebt; es wurde deshalb noch eine dritte Bestimmung bei der Skala für die nachfolgenden Untersuchungen in Berechnung gezogen, nämlich die Bestimmung des Schmelzpunktes des Chlorkaliums, den ich durch etwa vierzig verschiedene Bestimmungen auf  $782^{\circ}$  C festgestellt habe. — In vervollkommneter Construction werde ich dieses Druckthermometer später beschreiben.

<sup>1)</sup> Tageblatt No. 4 der 48. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Graz 1875.

<sup>2)</sup> Tageblatt No. 8 der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 314.

Die zweite oben angegebene Mittheilung handelt von den Resultaten der Untersuchungen des Verbrennungspunktes im Allgemeinen und namentlich von flüssigen und festen Körpern.

Der letzte Bericht beschreibt das bei den nachfolgenden Versuchen benutzte Verfahren der Bestimmung des Verbrennungspunktes der Gasarten mit den dazu gebrauchten Apparaten.

In dem seither verflossenen Zeitraume sind eine Anzahl von Bestimmungen über den Verbrennungspunkt verschiedener Körper veröffentlicht worden. Alle diese Bestimmungen sind einzelne Angaben von Verbrennungspunkten, bezw. Entzündungspunkten, welche unter ganz bestimmten Umständen sich ergaben. Am Schlusse dieser Berichte werde ich mir erlauben, auf diese Veröffentlichungen zurückzukommen.

Zunächst sollen in den folgenden Berichten die Resultate der Bestimmungen des Verbrennungspunktes (Entzündungspunktes) der Gasarten, in den späteren die der festen und flüssigen Körper mitgetheilt werden.

Die Resultate der nachfolgenden Untersuchungen sind gewonnen aus tausenden von Beobachtungen, welche einzeln hier anzugeben unmöglich ist. Aus denselben sollen nur Beweisstücke für die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse vorgebracht werden.

Bei diesen Versuchen waren, auch nach der Herstellung des brauchbaren Thermometers, grosse Schwierigkeiten zu überwinden. Eine von den Hauptschwierigkeiten ist die, dass der Verbrennungspunkt, d. h. die Temperatur, bei der zuerst die Verbindung der fraglichen Gasarten vor sich geht, niedriger liegt als der Entzündungspunkt, d. h. als die Temperatur, bei der unter Feuererscheinung eine schnelle Verbrennung der Gasarten entsteht, und dass durch die Gegenwart der entstandenen Verbrennungsproducte schon eine Veränderung des Entzündungspunktes bewirkt wird.

Bei den Bestimmungen des Verbrennungspunktes der flüssigen und namentlich der festen Körper haben sich dadurch grosse Schwierigkeiten gezeigt, dass es meist nicht möglich ist, die Oberfläche der zur Verbrennung kommenden Körper genau zu bestimmen, und eine genaue Vergleichung der Versuche hierdurch sehr erschwert wird. Bei den Gasarten sind diese letzteren Schwierigkeiten nicht vorhanden, und sie eignen sich deshalb für diese Untersuchungen zunächst viel besser; dagegen erschweren die hohen Temperaturen, bei denen die Verbindung meist vor sich geht, diese Bestimmungen sehr.

Es war nun zuerst bei den Gasarten zu untersuchen, von welchen Umständen der Verbrennungspunkt und Entzündungspunkt nicht beeinflusst wird, und von welchen derselbe abhängig ist. Die nachfolgenden Bestimmungen für den Entzündungspunkt bei Gasarten sind meist durch Beobachtung von Explosionen gemacht, und bei Gas-

arten, welche durch die Verbrennung eine Volumenverringering erleiden, durch Beobachtung des Zurücksteigens einer Flüssigkeit in einem vorgelegten U-förmig gebogenen Röhrchen nach Abstellung des Gasstromes. Ausserdem sind noch zur genauen Erkennung des Verbrennungspunktes die entstandenen Verbrennungsproducte vermittelt Sichtbarmachung derselben in hinter dem Verbrennungsrohr angebrachten Röhren beobachtet worden.

Für die Versuche erschien als der geeignetste Ausgangspunkt die Verbrennung des Wasserstoffes mit Sauerstoff. Das früher beschriebene zur Verwendung kommende Verfahren und der Apparat wurden wie folgt abgeändert. Wie oben angegeben beeinträchtigen die Verbrennungsproducte den Entzündungspunkt. Wenn dieselben auch bei ihrer Bildung während der Bestimmung nicht ganz zu beseitigen sein werden, so müssen sie doch, ehe ein neuer Versuch beginnt, aus den Bestimmungsapparaten entfernt werden, und dies findet statt durch ein vor dem Verbrennungsapparat angebrachtes Zweigrohr, mit dessen Hülfe die Verbrennungsproducte durch eine für diese Versuche unschädliche Gasart, z. B. Wasserstoff bei Bestimmungen für Wasserstoff, ausgetrieben wurden.

Das Eintreten der Gasarten in den Verbrennungsapparat geschieht, um die Ansammlung der Verbrennungsproducte möglichst zu vermeiden, am besten stossweise.

Durch die Explosionen wurde der Entzündungspunkt nun in der Weise bestimmt, dass zunächst beim schnellen Steigen und schnellen Fallen die Temperatur der ersten und die der letzten Explosion ermittelt wurde, und dass in diesen Grenzen dann nachher die Beobachtungen unter ganz langsamer Temperaturerhöhung und darauf Erniedrigung wiederholt wurden. Wenn Zu- oder Abnahme der Temperatur so langsam vor sich ging, dass für  $\frac{1}{4}^{\circ}$  eine Minute erforderlich war, so war auch bei Anwendung der später angegebenen Vorsichtsmaassregeln eine Differenz zwischen der ersten und letzten Explosion meist nicht zu beobachten.

Um die Fehlerquellen bei den Bestimmungen kennen zu lernen, wurden an verschiedenen Tagen Versuche mit den Abänderungen gemacht, dass das Gefäss, in welchem die Explosion stattfand, bezw. das Thermometer, welche beide stets möglichst in der Mitte des Tiegels sich befanden, andere Stellungen in demselben bekamen. Es betrug die Differenz in den Bestimmungen bis  $4^{\circ}$  über oder unter dem Mittel, meist aber nicht über  $1^{\circ}$ . Wurden verschiedene Thermometer angewendet, so zeigten sich unter Umständen erhebliche Differenzen, und zwar bis zu  $10^{\circ}$ , über oder unter dem Mittel, welche ihren Grund in der bei den älteren Beobachtungen noch unvollkommeneren Construction dieser Thermometer und in der Schwierigkeit der Bestimmung der richtigen Scala hatten.

Ich gehe nun zu den einzelnen Versuchsgruppen über, welche unter den nachfolgend angegebenen Umständen und Abänderungen in einem cylindrischen Verbrennungsrohr von 4.2 mm innerem Durchmesser gemacht worden sind.

1. Ein wie früher angegeben getrocknetes Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, dargestellt durch ein Voltmeter, wurde in einem Strom von 30 Blasen in der Minute durch das eben angegebene Verbrennungsrohr, welches beinahe den Boden des inneren Tiegels berührte, gelassen. Die Entzündungen erfolgten bei langsam steigender Temperatur, die ersten bei  $671^{\circ}\text{C}$ ., die letzten bei langsam fallender Temperatur ebenfalls bei  $671^{\circ}\text{C}$ .; der Entzündungspunkt ist hiernach  $671^{\circ}\text{C}$ .

2. Dasselbe Gemenge wurde statt mit 30 mit 80 Blasen in der Minute durch dasselbe Rohr gelassen; die Entzündungen fanden bei gleichen Temperaturen wie beim langsameren Strome statt.

3. Mit demselben Gemenge wurde ganz schnell das Rohr gefüllt und dann die Zuleitung abgesperrt. Das gleiche Resultat. Diese Art der Bestimmung hat sich als die einfachste und zuverlässigste herausgestellt.

4. Versuche wie 1., 2., und 3., nur wurde aus Natriumamalgam und Wasser dargestellter Wasserstoff und aus reinem chlorsaurem Kali gewonnener wie gewöhnlich gereinigter Sauerstoff angewendet. Dasselbe Resultat wie bei dem anderen Gemenge.

5. Versuche wie 4., nur wurde aus sogenanntem reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellter gereinigter Wasserstoff benutzt. Dasselbe Resultat.

6. Versuche wie 5., jedoch wurde ein Knallgasgemenge angewendet, welches während mehrerer Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war. Dasselbe Resultat.

7. Dasselbe Gemenge wie 5. unter starker Bestrahlung desselben im Rohr bis zum Eingang in den Ofen durch Sonnen- oder Magnesiumlicht. Auch dasselbe Resultat.

8. Versuche wie 5., jedoch unter Anwendung von vorher unter dem Verbrennungspunkt lange erhitzten Knallgasgemenge, zeigten dasselbe Resultat.

9. Versuche wie 5., nur mit dem Unterschied, dass der Tiegel, in welchem sich nach der früheren Beschreibung das Glasrohr befindet, nur Luft enthält, und zwar entweder ohne Bekleidung oder bedeckt mit Asbest oder Gyps, Cement, Eisenpulver, Eisenspänen, Eisenblech, oder belegt mit Blattgold, welches nach dem Erhitzen verändert war, oder bestrichen mit Asphaltlack oder Ockerfarbe; oder auch, es waren im Tiegel Metalle, z. B. Zinn, Blei, eine Legirung von einem Theil Zinn und einem Theil Blei oder ähnliche Legirungen. Diese Versuche wurden zu dem Zweck gemacht, um einerseits die

Körper herauszufinden, welche zur Füllung des Tiegels am besten benutzt werden, und um andererseits die Wirkung der verschiedenen Bestrahlung auf die Gasgemische zu untersuchen. — Bei diesen Versuchen ergab sich wieder dasselbe Resultat. Als Tiegelfüllung hat sich die Legirung von Zinn und Blei am besten bewährt, d. h. als solche, welche bei den Beobachtungen die kleinsten Temperaturunterschiede giebt und sonstige Nachtheile nicht mit sich bringt; sie wurde fast stets bei den weiteren Versuchen benutzt. Die Versuche haben bewiesen, dass die Bestrahlung unter  $700^{\circ}$ , von den verschiedensten Stoffen ausgehend, keinen unter diesen Verhältnissen zu beobachtenden Einfluss auf den Entzündungspunkt ausübt.

10. Bei Gemengen von Wasserstoff und Sauerstoff in ganz anderen Verhältnissen als 2:1 haben die angegebenen Umstände nie eine erkennbare Veränderung des Entzündungspunktes hervorgerufen.

11. Bei veränderter Form der Gefässe haben die Beobachtungen keine Veränderung durch oben genannte Umstände gezeigt.

Durch die angeführten in sehr grosser Zahl mit verschiedenen Thermometern gemachten Bestimmungen hat sich herausgestellt, dass der Entzündungspunkt des Knallgases unter den angegebenen Verhältnissen in einem Rohr von 4.2 mm innerem Durchmesser im Mittel  $674^{\circ}$  C. ist und dass die oben angegebenen Umstände nie eine erkennbare Abweichung des Verbrennungspunktes ergeben haben. Wir sind deshalb berechtigt, nachfolgende Schlüsse zu ziehen:

Der Entzündungspunkt des Wasserstoffes mit Sauerstoff in beliebigen Gemengen ist in den Schranken der oben angegebenen Versuche bei Anwendung beliebig geformter Gefässe

- unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten,
- wenn dieselben nur rein sind,
- unabhängig von Lichtwirkungen,
- unabhängig von langen Wärmewirkungen unter dem Verbrennungspunkt und
- unabhängig von der Bewegung der Gasarten.

#### 34. E. Rimbach: Zum Atomgewicht des Bors.

(Kingegangen am 23. Januar.)

Nachdem Berzelius<sup>1)</sup> im Jahre 1824 das Atomgewicht des Bors aus dem Glühverluste des krystallisirten Borax zu 11.01 ( $O = 16$  wie stets im Folgenden) bestimmt hatte, ruhte, abgesehen von einigen durch Deville<sup>2)</sup> ausgeführten Versuchen, durch welche ein endgültiges

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 2, 129, 1824. <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [3] 55, 181, 1859.

Ergebnis jedoch nicht erzielt wurde, die Angelegenheit lange Zeit hindurch. Erst vor Kurzem erschienen einige Arbeiten, die sich mit der Feststellung dieser Constante befassen. Abraham<sup>1)</sup> fand für dieselbe aus dem Halogengehalt des Borbromides die Zahl 10.825, Ramsay und Aston<sup>2)</sup> folgerten aus dem Wassergehalt des krystallisirten Borax den Werth 10.921, aus dem Natriumgehalt des geschmolzenen Borax, bestimmt nach Verflüchtigung der Borsäure in Form von Borsäuremethyläther, die Zahl 10.966. Die in Nachstehendem beschriebenen, vor Bekanntwerden der eben genannten Beobachtungen begonnenen Versuche suchen das gleiche Ziel auf anderem Wege zu erreichen, nämlich durch directe Titration des im Borax enthaltenen Natrons vermittelt einer Säure bekannten Gehalts.

Joly<sup>3)</sup> machte zuerst darauf aufmerksam, dass einige Farbstoffe wie Tropäolin, Helianthin, Methylorange, von Borsäure nicht verändert werden, dass es also möglich ist, in Boraten die alkalische Basis unter Zuhilfenahme eines dieser Indicatoren alkalimetrisch zu bestimmen wie ein freies Alkali. Directe Zahlenbelege für diese Angabe liefert er nicht; einige nachstehend bezeichnete Vorversuche bestätigen jedoch die Richtigkeit derselben. — Versetzt man eine Lösung von Borsäure und Chlornatrium, der Endproducte der mittels Salzsäure vorgenommenen Titration des Borax, mit einer bestimmten Menge Methylorange, so muss, bei Indifferenz des Gemisches gegen diesen Farbstoff, die zur Hervorbringung eines rothen Farbtones erforderliche Menge Säure die gleiche sein für die Salzlösung wie für eine genau ebenso behandelte gleiche Menge reinen Wassers. Die verwendete Salzsäure war die der Hauptversuche; die Feststellung ihrer Menge geschah mittels der später zu beschreibenden Gewichtspipetten. Es fanden sich folgende Zahlen:

Verbraucht Salzsäure	I. Angewendet									
	9 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 5 g NaCl					II. 5 g NaCl				
	1	2	3	4	Mittel	1	3	3	4	Mittel
zur Salzlösung .	0.0695	0.0612	0.0777	0.0528	<b>0.0653</b>	0.0593	0.0622	0.0496	0.0496	<b>0.0552</b>
zum Wasser .	0.0743	0.0756	0.0620	0.0519	<b>0.0659</b>	0.0608	0.0554	0.0484	0.0528	<b>0.0544</b>

Die genaue Uebereinstimmung der Mittel in Reihe I beweist die Indifferenz des Gemisches beider Stoffe gegenüber Methylorange, subsidiär zeigt Reihe II die Neutralität des benutzten Chlornatriums. — Die Methode war demnach für die Bestimmung des Natriumgehaltes im Borax verwendbar; im Nachfolgenden gebe ich die Beschreibung der unter Zugrundelegung derselben ausgeführten Versuche.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 61, 650, 1892.

<sup>2)</sup> Chem. News 66, 92, 1892.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 100, 103, 1885.



#### Versuchsordnung.

Zu den Wägungen diente eine grosse Oertling'sche Wage, als Gewichtssatz ein neuer Westphal'scher, dessen Fehler bestimmt und unter einander ausgeglichen, jedoch erst in den Hundertstelmilligrammen liegend befunden wurden. Sämmtliche Wägungen sind nach dem Gauss'schen Verfahren mit theils zweimaliger, theils einmaliger Umwechslung ausgeführt worden. Die in Tafel I aufgeführten, bei denen es sich um eine möglichst sichere Massenbestimmung handelte, bestanden aus je sechs, zur Eliminirung der inneren Veränderungen der Wage asymmetrisch zur Mitte angeordneten Theilwägungen; für die übrigen Bestimmungen, die im Zusammenhang mit analytischen Arbeiten standen, genügte die durch je drei Einzelwägungen hervorbrachte Genauigkeit. Die Gleichgewichtslage der Wage berechnete sich aus je drei, durch Fernrohrablesung ermittelten Elongationen; zur Vermeidung etwaiger Fehler der Balkentheilung wurden die Milligramme nicht durch Gewichtshäkchen, sondern durch einen Satz Differentialgewichte von 4, 5 und 7 mg bestimmt. Die Correction für den Luftauftrieb anlangend, so wurde in Reihe a der Tafel I die jedesmalige Dichte der Luft aus den Werthen des Drucks, der Temperatur und der durch ein Haarhygrometer ermittelten relativen Feuchtigkeit bestimmt, bei Reihe b derselben Tafel war das zu wägende System so angeordnet, dass die Volumdifferenz zwischen ihm und den Gewichten nur etwa 0.2 ccm betrug, die Correction also mit dem Durchschnittswerthe der Luftdichte ausgeführt werden konnte, bei sämmtlichen anderen Wägungen erschien gleichfalls die durch Einsetzen des gewöhnlichen Mittelwerthes (1.2 mg pro ccm) erzielte Genauigkeit ausreichend. Nach diesen Ausführungen sind bei den Wägungen der Tafel I die Zehntelmilligramme wohl ganz, die Hundertstelmilligramme ziemlich verlässlich; für die übrigen Wägungen gilt das Letztere mit gewisser Einschränkung.

Das Versuchsmaterial wurde in folgender Weise gewonnen.

Den Borax stellte man dar aus seinen Componenten. Reinste Borsäure des Handels wurde geschmolzen, um die geringe, derselben fast immer anhaftende Spur Fettigkeit und freie Schwefelsäure zu entfernen, dieselbe alsdann einmal aus verdünnter Salzsäure, dreimal aus Wasser, unter jedesmaligem Absaugen und Auswaschen umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure, die mit Fluorwasserstoff abgeraucht keinen Rückstand hinterliess, gab mit reinem, aus durch Alkohol gefälltem Natriumbicarbonat durch gelindes Glühen gewonnenen Natriumcarbonat im stoechiometrischen Verhältniss zusammengebracht den Borax, den man dann dreimal, jedesmal unter Verwerfung der gesammten Mutterlauge umkrystallisirte. Alle diese Operationen wurden in Platingefässen ausgeführt. — Zur Erlangung der Salzsäure wurde reine Salzsäure, die bei der Untersuchung grösserer Mengen keine

andere Verunreinigung als eine Spur Schwefelsäure auffinden liess, zu dem bei 110° siedenden Hydrat verdünnt, über eine geringe Menge Chlorbaryum, unter Verwerfung des ersten und letzten Viertels, rectificirt und das Destillat mit frisch destillirtem Wasser auf die Stärke von ungefähr halbnormaler Säure gebracht. Die Destillation, die Aufbewahrung der Säure, ebenso die später zu beschreibenden Titrationsen erfolgten in Gefässen, die aus dem von Kähler & Martini in Berlin in den Handel gebrachten widerstandsfähigen Glase gefertigt und auf deren Innenfläche durch längeres Auskochen und wochenlanges Hinstellen mit Säure und Wasser die Alkaliabgabe möglichst beschränkt war<sup>1)</sup>. — Zur Feststellung des Gehaltes an Chlorwasserstoff wurden endlich gewogene Mengen der Säure mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und das gewonnene Chlorsilber nach Erhitzung zum theilweisen Schmelzen dem Gewichte nach bestimmt. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

No.	Verwendete verdünnte Salzsäure	Erhaltenes Chlorsilber	Entsprechend Chlorwasserstoff	Gewichtsprocentgehalt an Chlorwasserstoff	Abweichung vom Mittel
1	53.0583	3.86009	0.981505	1.8498	— 0.00003
2	50.8610	3.69990	0.940774	1.8496	— 0.00023
3	48.0523	3.49719	0.889281	1.8505	+ 0.00067
Total	151.9716	11.05718	2.811216		

Mittel aus den Summen berechnet: 1.84983 pCt. HCl<sup>2)</sup>.

#### Versuchsreihen.

Es war zuvörderst nothwendig festzustellen, ob es gelänge, dem krystallisirten Borax das anhängende Wasser zu entziehen, ohne dass

<sup>1)</sup> Mylius und Foerster, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1891, 311—330.

<sup>2)</sup> Man sieht, dass nur bei völligem Ausschluss einer Alkaliabgabe seitens des Aufbewahrungsgefässes diese Zahl zugleich die wirkliche Acidität angiebt. Die Grösse des Einflusses dieser unvermeidlichen Fehlerquelle zeigt für den vorliegenden Specialfall nachstehende Beobachtung. 184.888 g der zu den Versuchen benutzten Salzsäure lieferten, nachdem die Säure drei Monate in ihrem Aufbewahrungsgefäss gestanden hatte, beim Eindampfen einen Trockenrückstand im Gewichte von 0.00154 g. Derselbe löste sich unvollständig in Wasser, bestand also zum Theil aus Kieselsäure; das Filtrat gab mit Silberlösung schwache Opalisirung. Nimmt man den Rückstand als zur Hälfte aus Alkalichloriden bestehend an, so erleidet der Säuregehalt hierdurch eine Schwächung von 0.00024 pCt. Von wohl gleich niederer Ordnung, jedoch in gerade entgegengesetztem Sinne wirkend sind aber die unvermeidlichen Fehler der Bestimmungsmethode selbst (geringfügige Reduction des Chlorsilbers, Löslichkeit desselben im Waschwasser), und so folgt, dass obige für den Chlorwasserstoffgehalt erhaltene Zahl, innerhalb der durch die Versuchszahlen gelieferten Fehlergrenzen, auch als Maass der Acidität volles Vertrauen verdient.

derselbe Krystallwasser verliert. Berzelius verfuhr seiner Zeit so, dass er gleiche Mengen des Salzes verschieden lange Zeit der Luft aussetzte und aus der Gewichtsgleichheit der aus denselben erhaltenen Glührückstände rückwärts die vorhanden gewesene Constanz der Zusammensetzung des verwendeten Salzes folgerte. Diese Schlussweise ist nicht ganz unanfechtbar; es schien zweckmässiger, durch länger fortgesetzte Wägungen einer bestimmten Menge des Salzes die Grösse und den Gang der Verwitterung desselben zu bestimmen. Bei den betreffenden Versuchen befand sich das feingeriebene Salz in Mengen von etwa 20 g in einer geräumigen, offen an der Luft, jedoch vor Staub geschützt stehenden Platinschale; nach jeder Wägung wurde vollständig umgerührt. Die angegebenen Zahlen sind die Gewichte der Schale mit Inhalt.

Tafel I.

a		b	
Dauer des Stehens in Tagen	Gewicht	Dauer des Stehens in Tagen	Gewicht
1	143.63434	1	136.71350
2	143.63412	4	136.71175
3	143.63423	5	136.71199
6	143.63204	7	136.71159
7	143.63360	8	136.71115
8	143.63379	9	136.71113
9	143.63357	11	136.71114
10	143.63350	Nach Aufstellen über $H_2SO_4$ u. $P_2O_5$	
		1	136.584
12	143.63349	2	136.323
		3	136.182

Man sieht wie in beiden Versuchsreihen nach etwa sieben Tagen die Gewichtsabnahme längere Zeit hindurch nur auf Zehntel- bzw. Hundertstelmilligramme sich erstreckt; die Verwitterung ist also so gering, wenigstens für die Zeit, auf die sich die Beobachtungen beziehen, dass sie als nicht vorhanden betrachtet werden kann. Unzulässig ist hingegen die Anwendung von Trockenmitteln. — Alle zu den folgenden Versuchen nöthigen Salzmengen wurden deshalb in obiger Weise behandelt; man wog jeden Tag und erst, wenn die Gewichtsabnahme sich nur mehr in den Hundertstelmilligrammen bewegte, brachte man die zu den Einzelversuchen dienenden angehöberten Mengen in sofort fest zu verschliessende Wäagegläser. Das abgewogene Salz wurde, je nach seiner Menge, in 200—300 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit genau 10 ccm einer Methyloangelösung, die im Liter 0.010 g des Farbstoffs enthielt, versetzt; in einem zweiten Becherglase gleicher Grösse befand sich eine gleiche Menge reinen Wassers mit ebensoviel Methyloange. Die Salzsäure wurde aus einer

Gewichtsbürette hinzugegeben, deren Glasschliffe Fehler durch Verdunsten während der Wägung u. s. w. ganz ausschlossen. Durch Vergleich mit dem zweiten Becherglas gelang es, den Punkt des Farbumschlags mit grosser Genauigkeit zu treffen. Nach eingetretenem Umschlag gab man aus einer kleinen, in einen leichten Standcylinder luftdicht eingepassten, gewogenen Pipette zu dem mit Methylorange gefärbten Wasser von der auf  $\frac{1}{3}$  verdünnten Salzsäure hinzu bis zu genau gleicher Nüance der Färbung und zog diese Säuremenge (sie schwankte, auf die stärkere Säure berechnet, zwischen 0.05 g und 0.06 g) vom Gesamtverbrauch der Salzsäure ab. In der folgenden Tabelle finden sich die derartig corrigirten Werthe. Hierdurch elimirte sich zugleich der Einfluss eines minimalen Alkaligehaltes des verwendeten Wassers.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Tafel II.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	An- gewendet Borax g	Verbraucht von titrirter Salzsäure g	Auf 10 g Borax ver- braucht von titrirter Salzsäure g	Abweichung vom mittleren Salzsäure- verbrauch (103.1953) g	Gefundener Gehalt an Na in Procenten	Atom- gewicht des Bors	Ab- weichung vom Mittel
1	10.00214	103.1951	103.1734	-0.0214	12.07081	10.9646	+0.0200
2	15.32772	158.1503	103.1794	-0.0159	12.07138	10.9598	+0.0152
3	15.08870	155.7271	103.2103	+0.0142	12.07580	10.9273	-0.0173
4	10.12930	104.5448	103.2103	+0.0150	12.07517	10.9298	-0.0148
5	5.25732	54.2571	103.2003	+0.0050	12.07435	10.9361	-0.0085
6	15.04324	155.2307	103.1899	-0.0054	12.07283	10.9486	+0.0040
7	15.04761	155.2959	103.2089	+0.0086	12.07448	10.9856	-0.0090
8	10.43409	107.6602	103.1811	-0.0142	12.07176	10.9571	+0.0125
9	5.04713	52.0897	103.2065	+0.0112	12.07480	10.9330	-0.0116
Summe	101.37723	1046.1509					

Aus den Summen berechnetes Mittel:

Na-Gehalt des Borax . . . . 12.0733 pCt.

Atomgewicht des Bors . . . . 10.945

Mittlerer Wahrscheinlicher Fehler  
der Einzelbestimmung . . ± 0.014      ± 0.009  
des Resultats . . . . . ± 0.005      ± 0.003

Die zur Berechnung verwendeten Atomgewichte sind: O = 16;  
H = 1.0032 (Keiser); Na = 23.0575; Cl = 35.4529; Ag = 107.9376  
(die drei letzten Zahlen aus den Stas'schen Bestimmungen berechnet  
durch Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie 1, 30-39. 1891).

Bei der Fehlerrechnung ist die verwendete Salzsäure als absolut  
richtig angenommen. Man überzeugt sich leicht durch Differentiation

der zur Berechnung des Atomgewichts dienenden Formel, dass eine Schwankung im Procentgehalt der titrirten Säure im Betrage von  $\pm 0.0002$  eine Verschiebung des Atomgewichtes um  $\pm 0.01$  nach sich zieht. Setzt man, nach den oben gegebenen Ausführungen, die erstere Zahl als Fehlergrenze für den Chlorwasserstoffgehalt der benutzten Säure, so ergibt sich der maximale Gesamtfehler in der Bestimmung des Atomgewichts zu  $\pm 0.013$ , der wahrscheinliche etwa zu  $\pm 0.010$ .

Nachstehende Zusammenstellung zeigt die bis jetzt aus der Zusammensetzung des Borax für das Atomgewicht des Bors erhaltenen Werthe. Die Zahlen der Spalte 2 sind die von Ramsay und Aston unter Zugrundelegung der Atomgewichte  $O = 16$ ;  $H = 1.008$ ;  $Na = 23.05$ ;  $Cl = 35.45$ ; gefundenen; diejenigen der Spalte 3 sind des Vergleichs wegen mit Benutzung der in vorliegender Arbeit verwendeten, oben aufgeführten Atomgewichte aus den directen Versuchsergebnissen dieser Autoren berechnet.

	1	2	3
Aus dem Glühverlust des Borax, Berzelius 1824 .	11.01	—	—
Aus dem Glühverlust des Borax, Ramsay und Aston 1892	—	10.921	10.902
Aus dem Natriumgehalt des Borax durch Ueberführen in Chlornatrium, Ramsay und Aston 1892 .	—	10.966	10.970
Aus dem Natriumgehalt des Borax durch directe Titration, Rimbach 1892 . . . . .	—	—	10.945

Die von Ramsay und Aston aus dem Glühverluste des Borax erhaltene Zahl stellt, wenn die Beobachtungen von Abrahall (a. a. O. 654) über eine unter Umständen beim Glühen eintretende theilweise Verflüchtigung von Borax oder Natrium aus dem geschmolzenen Borax zutreffend sind, eine untere Grenze für das Atomgewicht dar; die zweite von ihnen gebrauchte Methode, bei welcher geschmolzener Borax das Ausgangsmaterial bildete, würde aus gleichem Grunde eher einen oberen Grenzwert liefern; die wirkliche Zahl fände sich dann in der Mitte. Sehen wir von dem Berzelius'schen Werth, dessen Versuchsgrundlagen nur auf Centigramme angegeben sind, ab, und legen den übrigen von einander unabhängigen Reihen gleiches Gewicht bei, so erhalten wir für das Atomgewicht des Bors, berechnet aus den Zahlen der Spalte 3, als Gesamtmittel

$$B = 10.939 (O = 16)$$

$$B = 10.912 (O = 15.96).$$

Hiervon weicht nicht unbedeutend ab die durch Abrahall (a. a. O.) aus dem Bromgehalt des Bromids abgeleitete Zahl 10.825. Es ist nicht meine Absicht, in eine Kritik der verschiedenen Methoden einzutreten, doch scheint es von vorne herein, als ob die von den Halogenverbindungen des Bors ausgehenden Verfahrungsweisen,

bei der Schwierigkeit der Reindarstellung und Handhabung dieser Körper, in Bezug auf Fernhaltung constanter Fehler gegenüber denjenigen Methoden, die auf der Verwendung des Borax fussen, sich doch wesentlich im Nachtheil befinden.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

### 35. E. Rimbaoh: Borax als Grundlage der Alkalimetrie.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Zur Gehaltsbestimmung titrirter Säuren auf volumetrischem Wege pflegt man als alkalische Grundsubstanz meist das durch gelindes Glühen des Bicarbonates gewonnene wasserfreie kohlensaure Natron zu verwenden. Diesem Verfahren haften bei aller Zuverlässigkeit doch kleine Uebelstände an. Bei zu starkem Glühen des Bicarbonats ist theilweise Bildung von Aetznatron nicht ausgeschlossen, bei zu schwachem Erhitzen kann Bicarbonat unzersetzt bleiben, endlich bedingt die Hygroskopicität des Endproductes besondere Aufmerksamkeit. Die im vorhergehenden Aufsatz mitgetheilten Versuche liefern nun zugleich den exacten Nachweis für die Verwendbarkeit des krystallisirten Borax zu obigem Zwecke. Sie zeigen, dass die Verbindung ohne Schwierigkeiten von ganz constanter Zusammensetzung erhältlich ist und dass ihre Zersetzung vollkommen gleichmässig und genau verläuft; nimmt man hierzu noch die Leichtigkeit der Reindarstellung und Handhabung sowie das hohe Moleculargewicht des krystallisirten Borax, durch welch' letzteres etwaige Wägefehler gegenüber dem kohlensauren Natron auf fast ein Viertel reducirt werden, so erscheint der Vorschlag, für vorliegenden Zweck die Soda geradezu durch Borax zu ersetzen, wohl berechtigt. Für die gewöhnliche analytische Praxis dürfte ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren des reinen Salzes des Handels und zwei- bis dreitägiges Hinstellen der feingeriebenen öfters umzurührenden Substanz an die Luft vollständig genügen, in jeder Anforderung entsprechendes Material zu liefern; der geringe Uebelstand, dass die Schwerlöslichkeit des Borax die Herstellung stärkerer Lösungen als  $\frac{1}{4}$  normaler verbietet, fällt für die sogenannte »Urprüfung« gar nicht, für die Verwendung vorrätzig gehaltener Lösungen kaum in die Wagschale.

Nachfolgende Zahlen sind berechnet mit dem für den Natriumgehalt des Salzes oben gefundenen Mittelwerth. Es entspricht 1 g krytallisirter Borax, gewogen in Luft mit Messinggewichten, 5.2391 ccm Normalsäure.

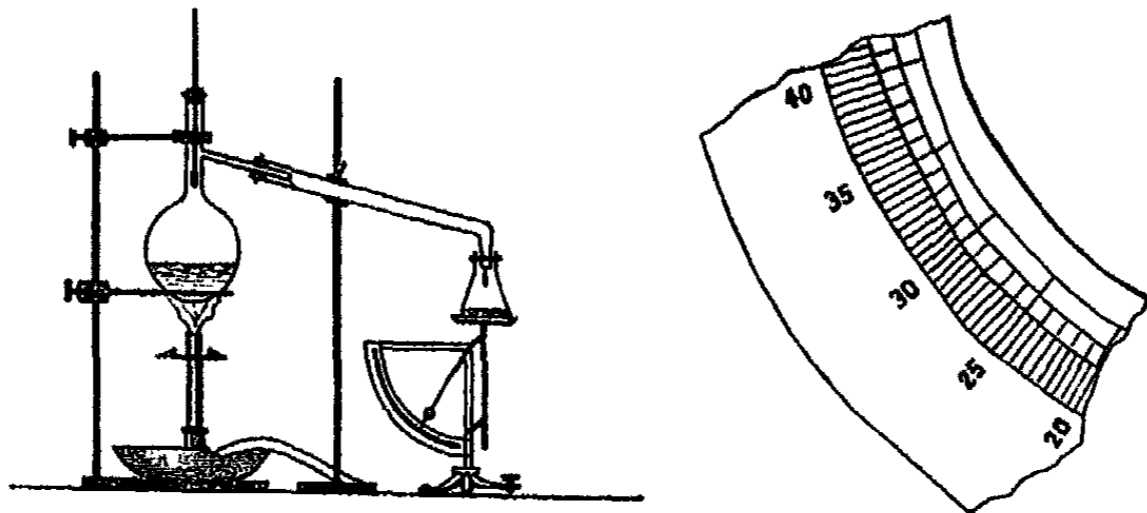
Ein Liter Normalsäure entspricht von krystallisirtem Borax, gewogen in Luft mit Messinggewichten, 190.872 g.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

**36. A. Tigerstedt: Eine Vereinfachung bei der fractionirten Destillation.**

(Eingegangen am 23. Januar.)

Bei der fractionirten Destillation ist es häufig von Interesse zu wissen, wie viel Substanz zwischen den verschiedenen Temperaturgraden übergeht. Diese Erkenntniss wird meistens dadurch erreicht, dass man die verschiedenen Fractionen in tarirten Kölbchen auffängt und letztere nachher wägt. Wenn es bei einer zur Orientirung ausgeführten Destillation nicht darauf ankommt, die Fractionen zu trennen, sondern nur das resp. Gewicht derselben zu kennen, so kann



man die Operation dadurch sehr vereinfachen, dass man ein Kölbchen auf eine feine Briefwage stellt und die Flüssigkeit hineindestillirt. Der Zeiger gibt die jeweilige Gewichtszunahme an. Auf dem getheilten Kreise kann man den Stand des Zeigers für jeden Temperaturgrad notiren. Die Firma Desaga in Heidelberg liefert für diesen Zweck speciell hergestellte empfindliche Briefwagen, auf denen man 0.2—0.3 g ablesen kann. Dieselben können auch zweckmässig als Tarirwagen benutzt werden.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

**37. P. Friedlaender: Ueber eine Reaction des Phenolphthaleins.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

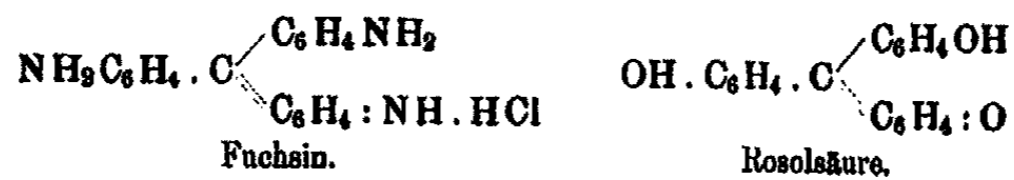
(Eingegangen am 23. Januar.)

Die von A. Baeyer aufgestellte Formel des Phenolphthaleins entspricht sowohl der Bildung wie den zahlreichen Umsetzungen desselben in durchaus befriedigender Weise. Nur eine Erscheinung findet durch sie keine Erklärung: das in reinem Zustande farblose Phenolphthalein löst sich bekanntlich in Alkalien mit intensiv rother Farbe; nach der

Baeyer'schen Formel sind in dieser Lösung (nicht isolirte) Salze anzunehmen, in denen in normaler Weise Phenolwasserstoffatome durch Alkali vertreten sind (eine Sprengung des Lactonringes erfolgt erst auf Zusatz von überschüssigem sehr concentrirtem Alkali unter Verschwinden der Farbe) und es ist nicht recht einzusehen, warum sich diese Salze so wesentlich von der Muttersubstanz unterscheiden sollen.

Es scheint mir zulässig, zur Erklärung dieser Erscheinung das in gewissem Sinne analoge Verhalten der Rosanilinfarbstoffe heranzuziehen. Die farblosen Basen dieser Reihe geben mit Säuren unter Wasserabspaltung intensiv gefärbte Salze, in denen meist eine Bindung des Stickstoffs mit dem Methankohlenstoff angenommen wird.

Nun hat R. Nietzki<sup>1)</sup> mit Recht darauf hingewiesen, dass diese beiden so leicht in einander überführbaren Körperklassen (Fuchsin und Rosanilin) in Wahrheit eine ganz verschiedene Constitution besitzen und dass bei den Salzen eine Analogie mit den gefärbten Chinonderivaten nicht zu verkennen ist. Unter Zugrundelegung der gegenwärtig angenommenen Chinonformel liessen sich daher z. B. Fuchsin und Rosolsäure durch folgende Schemata ausdrücken:



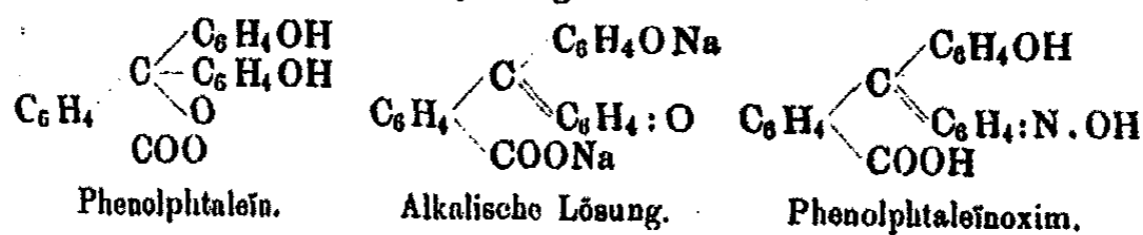
Ich glaube, dass der Hinweis auf diese Structuranalogie noch nicht genügend in seinen experimentellen Consequenzen verfolgt worden ist. So wäre z. B. die leichte Phenylirung der Rosanilinsalze im Gegensatz zu denen des Leukanilins leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass ein Theil des Anilins wenigstens in ähnlicher Weise in das Rosanilinmolekül eintritt, wie beim Chinon, unter Chinonanilidbildung. Die wiederholt nachgewiesene Verschiedenheit des Anilinblaus vom Triphenylrosanilin (Diphenylaminblau z. B.) würde hierdurch eine einfache Erklärung finden und auch die Beobachtung, dass Triamidotritolycarbinol (Neufuchsin) sich nur schwierig in Blau überführen lässt, verständlich werden. Ueber Versuche, die nach dieser Richtung angestellt wurden, hoffe ich demnächst berichten zu können.

Die Aehnlichkeit der alkalischen Lösungen von Rosolsäure und Phenolphthaleïn legt es nahe, beiden eine ähnliche Constitutionsformel beizulegen. Während aber Rosolsäure als Chinon auch in freiem Zustande gefärbt ist, tritt die Färbung beim Phenolphthaleïn erst in Folge einer Umlagerung durch Einwirkung des Alkalis ein, deren Leichtigkeit auch nach umgekehrter Richtung beim Ansäuern nach

<sup>1)</sup> Chemie der organischen Farbstoffe, 2. Aufl., S. 88.



zahlreichen neueren Erfahrungen nichts Befremdendes haben kann. In alkalischer Lösung wäre daher eine Phenolbenzencarbonsäure anzunehmen, deren Bildung aus Phenolphthalein durch Sprengung des Lactonringes und Wasserabspaltung zu Stande kommt:



Um eine experimentelle Basis für diese Ansicht zu gewinnen, untersuchte ich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphthalein und fand, dass letzteres in alkalischer Lösung in der That sehr leicht in eine Verbindung, Phenolphthaleinoxim, übergeführt wird, für welche mir nach ihren Umsetzungen die obige Constitutionformel zunächst am wahrscheinlichsten erscheint.

Die leichte und glatte Spaltung der Verbindung in Oxybenzoylbenzoesäure und Amidophenol spricht dafür, dass in ihr das Stickstoffatom an Benzolkohlenstoff gebunden ist und ihre Bildung entspräche dann dem analogen Uebergang von Chinon in Nitrosophenol.

In ähnlicher Weise scheinen sich nach vorläufigen Beobachtungen alle Phtaleine zu verhalten, welche in freiem Zustande ungefärbt mit Alkalien intensiv gefärbte Lösungen geben, während Fluorescein z. B. mit Hydroxylamin unter analogen Bedingungen nicht reagiert. Dasselbe verdankt offenbar seine Färbung der xanthonähnlichen Atomgruppierung seines Moleküls.

#### Phenolphthaleinoxim.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Phenolphthalein mit wenig mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin, so verschwindet die rothe Farbe schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, um einer hellgelbrothen Platz zu machen. Auch bei etwas grösseren Quantitäten — 100 g Phtalein, 100 g KOH, 1 Liter Wasser, 30 g N[H<sub>2</sub>OH].HCl (theor. 21.8 g) — genügt ein Erwärmen von ca. einer Viertelstunde. Um das entstandene Product in einer gut filtrirbaren Form zu erhalten, fügt man zweckmässig zu der heissen Lösung ca. 200 ccm Alkohol zu und säuert mit Essigsäure an. Das Oxim fällt als hellgelber krystallinischer Niederschlag aus und ist nach dem Abgauen und Waschen mit heissem Wasser und Alkohol fast chemisch rein. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abkühlen noch wenige Gramme derselben Verbindung in etwas dunkler gefärbten Kryställchen ab. Ausbeute 90—95 g. Eine weitere Reinigung der Verbindung ist in Folge ihrer grossen Schwerlöslichkeit schwierig. Die gebräuchlichen Lösungsmittel, wie Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, nehmen

sie gar nicht auf. Sie löst sich allerdings in sehr viel siedendem Alkohol oder Eisessig und kann durch Abdestillation desselben in schimmernden gelben Blättchen erhalten werden. Doch deutet die Braunfärbung der Mutterlauge auf eine geringe Zersetzung. Zu den nachstehenden Analysen wurde deshalb die Substanz nochmals in der ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, heiss mit  $\frac{1}{3}$  Vol. Alkohol versetzt, durch Essigsäure gefällt, und das erhaltene gelbe Krystallpulver nach sorgfältigem Auswaschen bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

† Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{15}NO_4$  Proc.: C 72.07, H 4.50, N 4.24; gef. Proc.: C 71.65, 71.05, 71.30; H 4.78, 4.77, 4.84; N 4.0, 4.3.

Präparate der aus Alkohol oder Eisessig krystallisierten, übrigens sehr schwer verbrennlichen Verbindung gaben bei der Verbrennung keine besser stimmenden Zahlen; doch halte ich die Zusammensetzung  $C_{20}H_{15}NO_4$  trotz des Kohlenstoffdeficits für erwiesen, was sich namentlich aus ihrer Spaltung ergibt. Sie wäre hiernach durch Austritt eines Moleküls  $H_2O$  aus gleichen Molekülen Phenolphthalein und Hydroxylamin entstanden. Schmelzpunkt  $212^{\circ}$  unter vorausgehender Bräunung und Zersetzung.

Phenolphthaleinoxim wird von Ammoniak, fixen und kohlensauren Alkalien, auch Barytwasser leicht aufgenommen, wobei sich durch die verschiedene Farbe der Lösung die Existenz von 2 Reihen von Salzen constatiren lässt: wenig Natronlauge und kohlensaures Natron löst rothgelb. Auf Zusatz von mehr Natronlauge wird die Lösung rein hellgelb, färbt sich aber beim Stehen an der Luft durch Oxydation langsam dunkler. Durch Kohlensäure wird die hellgelbe alkalische Lösung zunächst rothgelb gefärbt, dann gefällt. Essigsäure scheidet das Oxim in der Kälte in gelben Flocken aus, die sich aber nach wenigen Augenblicken (unter Wasserabspaltung?) in einen fast weissen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag verwandeln. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Oxims gegen Mineralsäuren. Salzsäure fällt die alkalische Lösung zunächst, das ausgefallene Oxim löst sich aber bei nicht zu grosser Concentration bei weiterem Zusatz von Salzsäure mit hellgelber Farbe wieder auf. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung glitzernder gelber Kryställchen, die sich merklich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen und aus dem salzsauren Salz des Oxims bestehen, aus dem sich letzteres leicht wieder regeneriren lässt.

† Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{15}NO_4HCl$  Proc.: Cl 9.88; gef. Proc.: 9.66, 9.58.

Auch mit Schwefelsäure geht das Oxim eine Verbindung ein, die aber sehr viel leichter löslich ist und schlechter krystallisirt.

Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen eine farblose, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, alkaliumlösliche Acetylverbindung, die durch Kochen mit Alkalien nur partiell verseift und in eine alkalilösliche,

ebenfalls farblose Verbindung übergeführt wird. Letztere löst sich in starker Salzsäure mit rother Farbe und spaltet nur beim Kochen mit Mineralsäuren Essigsäure ab.

#### Reduction.

Die gelbe Lösung des Phenolphthaleinoxims in schwefelsäurehaltigem Alkohol wird durch Zinkstaub bei gelindem Erwärmen rasch entfärbt. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Nadeln eines Reductionsproducts aus, das auch durch Erhitzen einer sehr stark alkalischen Lösung des Oxims mit Zinkstaub erhalten werden kann. Ausbeute an reinem Product 18 g aus 20 g Oxim. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 256°, löst sich leicht in Natronlauge, sowie in starkem Ammoniak, aus dem sie sich beim Stehen an der Luft oder beim Kochen wieder in heissen Nadeln abscheidet. Unlöslich in Salzsäure. Die Analyse ergab:

Ber für  $C_{20}H_{17}NO_3$  Proc.: C 75.23, H 5.33, N 4.40; gef. Proc.: C 75.25, 74.62; H 5.56, 5.68.

Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

#### Spaltung durch Säuren und Alkalien.

Phenolphthaleinoxim wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure mit auffallender Leichtigkeit zersetzt. Es geht zunächst mit hellgelber Farbe in Lösung, die sich aber beim Kochen schnell entfärbt. Nach wenigen Minuten scheiden sich schwere weisse Blättchen ab, deren Menge sich beim Abkühlen noch etwas vermehrt.

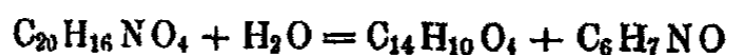
Die Verbindung ist stickstofffrei, fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Eisessig und Aether. Sie kann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden und schmilzt unter Gasentwicklung bei 210°.

Analyse: Ber für  $C_{14}H_{10}O_4$  Proc.: C 69.42, H 4.13; gef. Proc.: C 69.24, 69.47, 68.85; H 4.30, 4.23, 4.43.

Starke einbasische Säure. Das Silbersalz bildet feine unlösliche weisse lichtbeständige Nadelchen von der Zusammensetzung  $C_{14}H_9O_4 Ag$ .

Analyse: Ber. Proc.: Ag 30.95; gef. Proc.: Ag 31.4.

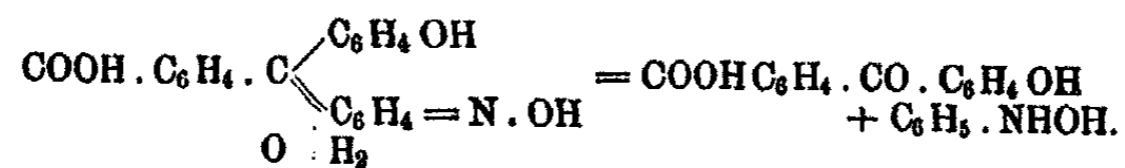
Die Fähigkeit ein Hydrazon sowie ein Oxim (die leicht ein weiteres Molekül Wasser verlieren) zu liefern, machen es wahrscheinlich, dass in der Verbindung die noch nicht dargestellte *p*-Oxy-*o*-benzoylbenzoësäure vorliegt  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C_6H_4OH \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ , deren Bildung aus Phenolphthalein durch Wasseraufnahme nach der Gleichung



leicht verständlich ist. In der That entspricht auch die Ausbeute der Theorie fast vollständig. So wurden aus 10 g Oxim — 6.5 g Säure (theor. 6.9) aus 30 g — 19.5 (theor. 20.36) erhalten.

Schwieriger ist es, das zweite stickstoffhaltige Spaltungsproduct des Oxims, welches ebenfalls einheitlicher Natur ist, quantitativ zu isoliren. Ich verfuhr schliesslich in folgender Weise: 15 g Oxim wurden mit der 10fachen Menge Wasser und 6 g Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, nach dem Erkalten die ausgeschiedene Ketosäure abfiltrirt (9.9 g theor. 11.8) und das Filtrat unter Abkühlung mit 12 g Natriumbicarbonat versetzt. Die Menge des hierbei sich ausscheidenden fast weissen krystallinischen Niederschlags, der schnell abgesaugt und mit wenig Eiswasser nachgewaschen wurde, betrug nach dem Trocknen 4 g (theor. für  $C_6H_7NO$  4.9), hinterliess beim Umkrystallisiren 0.2 g Salz und lieferte 2.8 g reine Verbindung. Bei einem zweiten Versuch wurden aus 10 g Oxim 3.2 g Rohproduct, 2.1 g reine Verbindung erhalten (theor. 3.27). Berücksichtigt man die beträchtliche Löslichkeit der Substanz in Wasser und Alkohol, so kann ihre Bildung als obiger Gleichung entsprechend angesehen werden.

Ich erwartete bei dieser Spaltung neben Oxybenzoylbenzoesäure das noch nicht dargestellte Phenylhydroxylamin  $C_6H_5NH.OH$  zu erhalten, entsprechend der Zeichnung:



In der That besitzt auch die auf obigem Wege isolirte Verbindung die Zusammensetzung  $C_6H_7NO$ .

Ber. Proc.: C 66.05, H 6.42, N 12.85; gef. Proc.: C 65.86, H 6.56, N 12.26.

Leider ergab ein directer Vergleich mit Amidophenol (aus Nitrosophenol dargestellt) so viel Uebereinstimmung; dass man an einer Identität beider Verbindungen kaum zweifeln kann, obwohl es a priori nicht unwahrscheinlich ist, dass Phenylhydroxylamin sich dem Amidophenol bei vielen Reactionen sehr ähnlich verhalten wird. Die Verbindung schmolz wie Amidophenol bei  $185^\circ$  unter Zersetzung, löste sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Aether, schwer in Benzol und Chloroform, und besass sowohl saure wie basische Eigenschaften. Die alkalische Lösung oxydirte sich schnell an der Luft, die salzsaure gab auf Zusatz von Chlorkalk Chlorchinonimid (Schmp.  $84^\circ$  Indophenolreaction). Ein Sulfat krystallisirte aus Alkohol in charakteristischen feinen Nadeln. Nur in dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid ergab sich eine kleine Abweichung von den Literaturangaben. Die Substanz erwärmt sich mit Essigsäureanhydrid übergossen spontan und geht in ein alkalilösliches Monoacetylderivat  $C_6H_6NO.COCH_3$  über, das aus Wasser in schönen Prismen vom Schmelzpunkt  $166^\circ$  erhalten wurde. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_8H_5NO(COCH_3)_2$  Proc.: C 62.17, H 5.70; für  $C_8H_5NO \cdot COCH_3$  Proc.: C 63.57, H 5.96; gef. Proc.: C 64.06, 63.91; H 6.36, 6.22.

Monoacetylamidophenol soll bei  $179^\circ$  schmelzen. Ich überzeugte mich aber, dass Amidophenol bei gleicher Behandlung dasselbe Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt  $166^\circ$  liefert (gef.: C 63.81, H 6.09).

Im Wesentlichen dasselbe Resultat erhielt ich bei der Zersetzung des Phenolphthaleinoxims durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure im Rohr auf  $120^\circ$ . Nur bilden sich hierbei gleichzeitig gefärbte Condensationsproducte des Amidophenols, das sich nicht quantitativ isoliren lässt.

Die Zersetzung des Phenolphthaleinoxims durch Alkalien erfolgt schwieriger, aber in demselben Sinne wie die Zersetzung durch Säuren. Längeres Kochen mit Natronlauge ist ohne Einwirkung, erst bei  $250^\circ$  findet eine Spaltung statt, indem die vorher dünnflüssige Schmelze durch Ausscheidung von Natronsalzen breiig wird. Sie wurde unter möglicher Vermeidung von Luftzutritt in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gesättigt und wiederholt mit Aether extrahirt. Aus der gelben ätherischen Lösung scheiden sich schon während des Abdestillirens fast farblose, flimmernde Kryställchen ab, welche durch die oben angegebenen Reactionen als Amidophenol charakterisirt werden konnten. (Aus 7.5 Oxim 1.5 g theor. 2.5.) Die alkalische Mutterlauge wurde mit Salzsäure angesäuert und gab an Aether 5.5 g eines Säuregemenges (theor. 5.7), aus dem durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Benzoesäure extrahirt werden konnte. Schmelzpunkt  $121^\circ$ .

Ber. für  $C_8H_5COOH$  Proc.: C 68.85, H 4.92; gef. Proc.: C 68.70, H 5.10.

Die rückständige Säure wurde durch Ueberführung in ihr schwer lösliches basisches Bleisalz gereinigt. Sie krystallisirt aus Wasser in krystallwasserhaltigen farblosen Prismen, die nach dem Trocknen unter Zersetzung bei  $210^\circ$  schmolzen, mit Bromwasser Tribromphenol lieferten und bei der Verbrennung auf *p*-Oxybenzoesäure stimmende Zahlen gaben:

Ber. für  $C_8H_4OHC_2O_2H$  Proc.: C 60.99, H 4.35; gef. Proc.: C 61.36, H 4.63.

Phenolphthaleinoxim zerfällt daher bei der Natronschmelze in gleiche Moleküle Benzoesäure *p*-Oxybenzoesäure und *p*-Amidophenol. Die Bildung des letzteren an Stelle des zu erwartenden Phenylhydroxylamins ist auffallend und berechtigt zu der Frage, ob Phenylhydroxylamin unter den angegebenen Reactionsbedingungen ohne Umlagerung existenzfähig ist. Der einzige Repräsentant der interessanten Klasse aromatischer Hydroxylaminderivate ist bis jetzt das von O. Fischer und E. Hepp<sup>1)</sup> beschriebene Diphenyldihydroxylamin  $NH \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NHOH$ , bei dem eine Umlagerung wegen besetzter Parastellung erschwert ist. Ohne die Möglichkeit der Darstellung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2477.

Phenylhydroxylamins bestreiten zu wollen, möchte ich hier nur noch auf eine Beobachtung von P. Griess<sup>1)</sup> hinweisen: Diazobenzolimid liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung *p*-Amidophenol, während man eigentlich die Entstehung von Phenylhydroxylamin erwarten sollte. Es scheint mir von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise sich parasubstituierte Diazobenzolimide bei dieser Reaction verhalten.

38. Otto Fischer und Ernst Franck: Ammoniumverbindungen von Azinen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

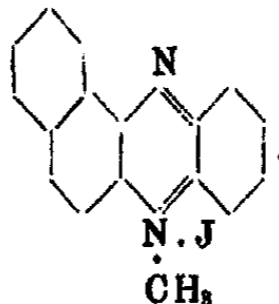
(Eingegangen am 23. Januar.)

Die Ammoniumverbindungen der Chinolinderivate, der Akridine, der Azine haben in neuerer Zeit mehrfache eingehende Untersuchungen erfahren, — sind doch diese Substanzen sowohl für die Kenntniss mancher Alkaloide, wie auch gewisser Farbstoffklassen z. B. der Safranine von Bedeutung. Alle neueren Untersuchungen stimmen nun darin überein, dass derartige Ammoniumverbindungen theoretisch anders constituirt sein müssen, als die gewöhnlichen quaternären Körper. Es kann daher nur erwünscht sein, neues Material zu schaffen.

Für die Bildung von Ammoniumkörpern der Azine hat man bereits einfache Methoden entdeckt, die theils auf Oxydationsprocesse der secundären Azine, wie bei der Safraninbildung oder bei der Entstehung der Azoniumbasen aus Ketonalkoholen und secundären *o*-Diaminen<sup>2)</sup>, theils auf directe Condensationsvorgänge von Diketonen resp. *o*-Chinonen<sup>3)</sup> mit secundären *o*-Diaminen zurückzuführen sind.

Eine andere einfache Methode wurde kürzlich in einer kurzen Notiz (d. Ber. 24, 2679) angedeutet. Dieselbe beruht auf der Additionsfähigkeit von Halogenalkylen auf Azine.

1. Methylnaphtophenazoniumjodid,



Lässt man gleiche Theile  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthophenazin und Jodmethyl bei Gegenwart von etwas Methylalkohol etwa 10 Stunden lang im Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 313.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1870.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1183; 21, 1600; 24, 1239.

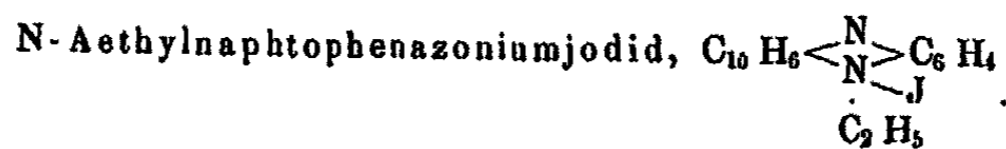
schlussrohr bei 130° auf einander einwirken, so erhält man das Jodmethylat des Azins in schönen braunrothen Nadeln, welche mit etwas Alkohol und dann mit Aether gewaschen vollkommen rein sind, während die Mutterlaugen noch etwas unverändertes Naphtophenazin enthalten. Bemerkenswerth ist, dass die Darstellung des krystallisirten Jodmethylats nicht immer gelingt, besonders wenn der Methylalkohol wasserhaltig ist, auch vermag zuweilen eine Temperatursteigerung von etwa 10° bei der Darstellung das ganze Reactionsproduct in eine schwarze, harzige Masse zu verwandeln. Besser ist es daher, als Verdünnungsmittel sich statt des Holzgeistes des wasserfreien Aethers zu bedienen. Es werden dann gute Ausbeuten erhalten.

Das Jodid ist in kaltem Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform unlöslich, in Wasser und Alkohol schwer löslich. Diese gelben Lösungen fluoresciren grüngelb. Dampft man diese Lösungen wiederholt ab, so tritt Zersetzung ein und bildet sich Naphtophenazin zurück.

Gef. Proc.: J 34.08; Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2CH_3J$  Proc.: J 34.1.

*N*-Methylnaphtophenazoniumhydroxyd. Die dem Jodid entsprechende Base ist ziemlich unbeständig. Man erhält sie durch Zusatz von Natronlauge oder Kalilauge zu den alkoholischen Lösungen des Jodid's. Hierbei werden jedoch viel harzige Nebenproducte gebildet, so dass es vortheilhafter ist mit Silberoxyd zu arbeiten. Die feingepulverten Krystalle des Jodids wurden mit Silberoxyd und der zehnfachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt und das Filtrat mit heissem Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. War die zugefügte Wassermenge zu gross, so erhält man eine aus amorphen Flocken bestehende rothe Fällung, andernfalls bilden sich feine braunrothe Nadeln, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Löst man diese Masse in Benzol und vermischt noch heiss mit etwas Ligroïn, so erhält man die Base in schönen metallglänzenden rothen Blättchen, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, Aether und Alkohol mit rothgelber Farbe und braungelber Fluorescenz. Salpetersäure und Salzsäure geben mit der in Alkohol gelösten Base gelbe, nicht mehr fluorescirende Lösungen, aus denen sich bei genügender Concentration dunkelgelbe Nadeln abscheiden. Platin- und Goldsalze sind rothgelbe Niederschläge.

Gef. Proc.: C 77.2, H 5.9, N 10.6; Ber. für  $C_{17}H_{14}N_2O$  Proc.: C 77.8, H 5.3, N 10.7.



Dasselbe entsteht, wenn man  $\alpha\beta$ -Naphtophenazin mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl und der doppelten Menge abs. Alkohols im Rohr 8–10 Stunden auf 145° erhitzt.

Das aus feinen dunkeln Nadeln bestehende Reactionsproduct wird auf dem Filter wiederholt mit heissem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die beinahe schwarzen Nadeln zeigen schwach blavioletten Schimmer und lösen sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. Diese Lösungen sind beständiger als die der analogen Verbindung des Naphtophenazins mit Jodmethyl und erleiden erst nach langem Kochen Zersetzung. Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Zersetzung bei ungefähr 150°.

Gef. Proc.: J 32.9; ber. für  $C_{16}H_{10}N_2C_2H_5J$  Proc.: J 32.9.

N-Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd. Aus den heiss mit Kalilauge versetzten alkoholischen Lösungen des Jodids wurden dunkelrothe amorphe Niederschläge erhalten, die einen zu hohen Stickstoffgehalt ergaben. Schön hellroth gefärbte Fällungen geben die kalten Lösungen bei Zusatz von Aetzalkalien und nachherigem Verdünnen mit Wasser. Sehr leicht erhält man die Base bei Umsetzung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd in verdünnter alkoholischer Lösung und kurzdauerndem Erwärmen. Die conc. Lösung in Alkohol ist tiefroth und zeigt schwach braungelbe Fluorescenz. Aus den stark verdünnten nur wenig Alkohol enthaltenden Lösungen scheiden sich bei vorsichtigem Eindampfen zinnoberrothe, grünschimmernde Blättchen aus. Dieselben erhält man auch leicht, wenn man die heisse Benzollösung der Base mit etwas Ligroin versetzt.

Trocknen bei 100° verwandelt die rothen Krystallblättchen in eine braune amorphe Masse; rasch erhitzt schmelzen sie gegen 185°.

Das aus der conc. alkoholischen Lösung auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure auskrystallisirende Chlorid bildet orangegelbe Nadeln. Phosphorsäure giebt schon in verdünnteren Lösungen orangerothe Fällungen. Der in der salzauren alkoholischen Lösung mit Platinchlorid sich bildende amorphe Niederschlag geht nach einiger Zeit in braungelbe blauschillernde kurze Prismen über.

Die aus Benzol krystallisirte Base gab nach dem Trocknen über Paraffin folgende Zahlen:

Gef. Proc.: C 78.27 H 5.72 N 10.08; ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O$  Proc.: C 78.26 H 5.79 N 10.14.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Phenazin.

Gleiche Theile Phenazin (Schmp. 171°) und Jodmethyl wurden mit der dreifachen Menge Holzgeist etwa 6 Stunden unter Druck bei 100° digerirt. Aus der dunkelgrünen Lösung waren nun schöne grüne Krystallfitter abgeschieden, welche von etwa noch beigemengtem Phenazin mittelst heissem Aether getrennt wurden. Die Ausbeute ist nicht besonders befriedigend, wird auch durch längeres Digeriren oder durch Verringerung des Holzgeistzusatzes nicht gesteigert. Im



Gegentheil bewirkte die grössere Concentration und längere Digestionsdauer, dass sich schwarze, harzige Massen bildeten.

In Alkohol lösen sich die grünen Krystalle mit schwächgelblicher Fluorescenz ziemlich leicht auf, Wasser oder Aether fällen daraus graugrüne Flocken. Beim Kochen tritt allmählich Entfärbung ein, und nach langem Kochen werden die Lösungen fast farblos und enthalten nun Phenazin, welches sich in feinen, oft zolllangen Nadeln aus der Lösung abscheidet.

Die grünen Krystalle des Jodids wurden über conc. Schwefelsäure getrocknet.

Gef. Proc.: J 56.48; ber. für  $C_{13}H_9N_3 \cdot 2CH_3J_2$  Proc.: 56.57.

Die Substanz enthält also 2 Atome Jod, wovon Eines lockerer gebunden ist als das Andere, und gehört daher zu den sogenannten Perjodiden. Dass Eines der Jodatome sich leicht ablöst, ergibt sich daraus, dass die Substanz schon beim gelinden Erwärmen Joddämpfe entwickelt, sowie dass sie mit Alkohol und Natriumcarbonat behandelt die Jodoformreaction zeigt.

Das dem Jodid entsprechende Ammoniumhydroxyd konnten wir nicht im reinen Zustande gewinnen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Jodids mit Natronlauge, so erhält man zwar eine blutrothe Lösung, aus der sich jedoch nach kurzer Zeit die farblosen Nadeln des Phenazins abscheiden. Ebenso wirkt Barythydrat und Silberoxyd.

N-Aethylphenazoniumjodid. Dasselbe wird aus gleichen Theilen Phenazin und Jodäthyl mit der doppelten Menge abs. Alkohols durch 3—4stündiges Erhitzen unter Druck bei  $100^\circ$  als dunkles schwach grünliches krystallinisches Pulver erhalten. Die wässrigen sowie verdünnten alkoholischen Lösungen sind gelbgrün und zeigen schwache gelbbraune Fluorescenz. Beim Kochen mit Alkohol, Wasser oder auch Benzol erfolgt allmähliche Zersetzung.

Mit Natriumcarbonat und Alkohol tritt beim gelinden Erwärmen Jodoformgeruch auf. Beim Erhitzen der trocknen Substanz erweicht sie gegen  $190^\circ$ , einige Grade höher schmilzt sie zu einer braunen Masse, wobei sie sich stark aufbläht und über  $200^\circ$  erhitzt Joddämpfe ausstösst.

Gef. Proc.: J 54.5; ber. für  $C_{14}H_{13}N_3J_2$  Proc.: J 54.8.

Auch in diesem Falle gelang es nicht, die reine Ammoniumbase aus dem Perjodid zu erhalten, vielmehr verhält sich dieses gegen Alkalien genau wie die Methylverbindungen.

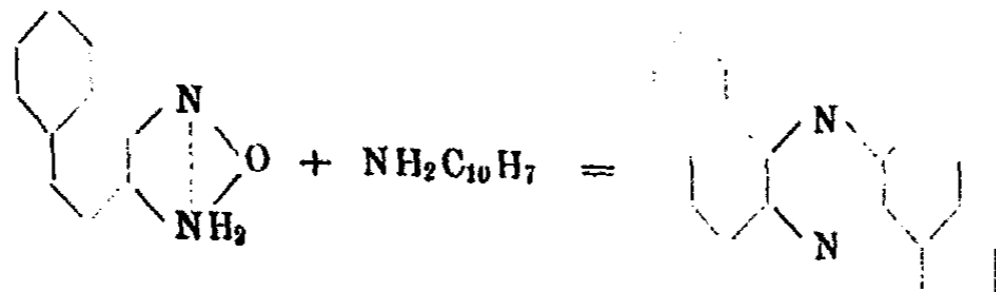
Zu bemerken ist noch, dass bei etwas längerer Dauer des Erhitzens von Phenazin mit Jodäthyl in einem Falle ein Jodid erhalten wurde, dessen Jodgehalt bedeutend höher gefunden wurde und ziemlich genau für  $C_{14}H_{13}N_3J_3$  stimmte.

Wie man aus den geschilderten Thatsachen ersieht, sind die Ammoniumbasen dieser Azine sehr zersetzliche Substanzen und erinnern lebhaft an die Ammoniumbasen der Chinolinderivate. Ueber die Constitution derselben wollen wir uns vorläufig nicht äussern, bis die ausführlichen Untersuchungen von A. Claus, H. Decker, W. Roser etc. beendigt sind.

89. Otto Fischer und Aloys Junk: Zur Kenntniss der Naphtazine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 23. Januar.)

Vor Kurzem (Ann. d. Chem. 255, 147) theilten O. Fischer und E. Hepp mit, dass man aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin mit  $\alpha$ -Naphtylamin bei Gegenwart von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin durch Schmelzen bei 100–110° das bekannte bei 275° schmelzende  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin erhalten könne:



as.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin (Schmp. 275°).  
+ NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Wir haben nun diesen Vorgang etwas näher studirt und gefunden, dass man zweckmässig in alkoholischer Lösung operirt. 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin wurden mit 5 g  $\alpha$ -Naphtylamin und 10 g salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin fein gepulvert und mit 200 cem absolutem Alkohol gemischt mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Masse färbt sich tief dunkelroth und scheidet allmählich das salzsaure Naphtazin in dunkelrothen Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt, dann zunächst mit Aether gewaschen und zuletzt mit heissem Wasser behandelt. Das aus dem gereinigten salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschiedene  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin muss wiederholt aus Benzol oder Benzoësäureäther umkrystallisirt werden, da demselben hartnäckig ein grünliches Nebenproduct anhaftet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigt die Substanz den auch von P. Matthes (diese Berichte 28, 1315) beobachteten Schmelzpunkt 283°, während O. N. Witt 275° gefunden hat (diese Ber. 19, 2793). Das asymmetrische  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin bildet orangegelbe, feine Nadeln, die unter starker Verkohlung sublimiren und in kaltem Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer

löslich sind. Die Benzollösung zeigt schöne grüne Fluorescenz. Eisessig löst dieses Azin mit dunkelrother, concentrirte Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

Ber. für  $C_{20}H_{13}N_2$  Proc.: C 85.7, H 4.3; gef. Proc.: C 85.36, H 4.7.

Das salzsaure Salz desselben, durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure gewonnen, bildet schöne verfilzte dunkelrothe Nadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit dunkelrother Farbe schwer löslich.

Erhitzt man dies Naphtazin mit Alkohol und etwas Salzsäure im Einschlussrohr mit Eisenchlorid auf  $130^\circ$ , so krystallisirt beim Erkalten ein Eisensalz in Form von prächtigen, dunkelbraunen Nadeln aus.

Jodmethylat. 1 Th. Naphtazin wurde mit etwas mehr als der berechneten Jodmethyl-Menge und einigen Cubikcentimetern Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf  $160-170^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Alkohol herausgespült und mehrere Male mit Aether gewaschen. Das so erhaltene Jodmethylat bildet schöne, braune Nadeln mit grünlich metallischem Schimmer, die in Aether, Benzol, Ligroin und Wasser unlöslich sind. Von heissem Alkohol oder Eisessig werden sie mit purpurrother Farbe und brauner Fluorescenz der Lösung aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz.

Ber. für  $C_{20}H_{13}N_2CH_3J$  Proc.: J 30.1; gef. Proc.: J. 29.5.

Wird das Jodmethylat mit Alkohol und Silberoxyd gekocht, so erhält man eine purpurrothe Lösung von feurigbrauner Fluorescenz, welche beim Verdunsten ein Gemenge von  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin und der entsprechenden Naphtazoniumbase hinterlässt, welches wir nicht vollständig zu trennen vermochten. Die Naphtazoniumbase ist ebenso zersetzlich, wie die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Azoniumbasen.

Einwirkung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin auf  $\beta$ -Naphtylamin. Analog der Bildung des as.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins aus  $\alpha$ -Naphtylamin hätte man bei dieser Reaction das sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin erwarten dürfen, welches P. Mathes (diese Ber. 28, 1315) aus Benzolazo- $\beta\beta$ -Dinaphtylamin durch Säure erhalten hat. Dasselbe ist ausgezeichnet durch eine schönblaue Fluorescenz der Benzollösung und durch eine prächtige grüne Fluorescenz der Eisessiglösung, sowie durch den Schmelzpunkt  $242-243^\circ$ .

In der That erhält man dieses sym. Naphtazin aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin, aber nur in sehr geringer Ausbeute. Das Hauptproduct dieser Reaction ist vielmehr ein neues Naphtazin. Man verfährt genau so wie bei der Darstellung des as.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins. 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin, 5 g  $\beta$ -Naphtylamin und 10 g salzsaures  $\beta$ -Naphtylamin werden mit 200-300 ccm Alkohol

mehrere Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein braunrothes Salzsäuresalz ab, das man mit Alkohol und Aether wäscht und mit Wasser tüchtig auskocht. Die Base ist sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, sodass man hierdurch die Nebenproducte entfernen kann. Dieser alkoholische Auszug enthält geringe Mengen des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins vom Schmp. 242°. Der Rückstand wurde wiederholt aus Benzoessäureäthyläther krystallisirt und schied sich daraus in orangegelben, wolligen Nadeln ab, die bei 295—296° schmelzen. Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln überaus schwer löslich, leichter in Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Jedoch wird sie auch von siedendem Benzol im Extractionsapparat mit der Zeit nicht unbeträchtlich gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit grünblauer Farbe aufgenommen. In Eisessig löst sie sich purpurviolett und ohne Fluorescenz. Die Lösungen in Benzoessäureäther oder Benzol fluoresciren tief dunkelgrün. Beim Erhitzen sublimirt das Azin spurenweise, indem der grösste Theil verkohlt.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2$  Proc.: C 85.70, H 4.3; gef. Proc.: C 85.5, 85.1, H 5.1, 4.3.

Das salzsaure Salz erhält man leicht rein in schönen dunkelbraunen Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer mit dunkelrother Farbe, in Wasser aber unlöslich sind, wenn man im zugeschmolzenen Rohre die Base mit Alkohol und etwas alkoholischer Salzsäure auf 120—130° erhitzt.

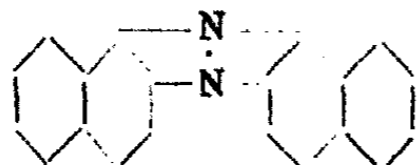
Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2HCl$  Proc.: Cl 11.2, N 8.9; gefunden Proc.: Cl 11.02, N 9.1.

Jodmethylat. Dasselbe wurde durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 160—170° unter Druck erhalten. Es bildet schöne braune Nadeln mit violetter Metallschimmer, löst sich in heissem Alkohol und Eisessig mit rother Farbe, aber ohne bemerkenswerthe Fluorescenz und wird von concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe aufgenommen.

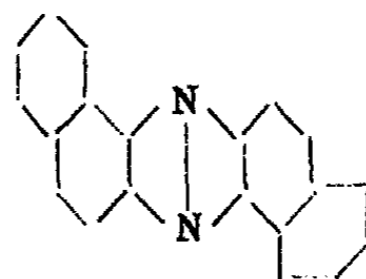
Ber. Proc.: J 30.1; gef. Proc.: J 29.0.

Man kennt somit nun drei verschiedene Naphtazine, welche alle drei die beiden Stickstoffatome nach einer Seite des Moleküls in der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung enthalten müssen.

1. sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin  
(Schmp. 242—243°)

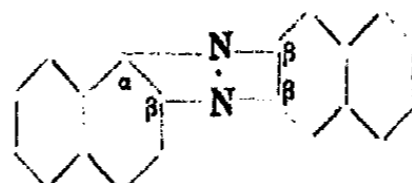


2. asym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin  
(Schmp. 283°, nach Witt 275°)



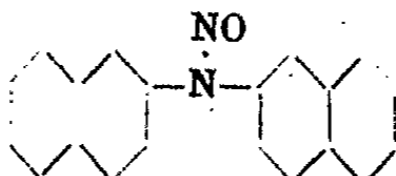
Das dritte oben beschriebene Naphtazin dürfte demnach das  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazin sein:

3.  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazin  
(Schmp. 295—296°)



Es ist sehr auffallend, dass dieses Azin aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthylamin und  $\beta$ -Naphthylamin entsteht, da man sonst bei den  $\beta$ -Naphthylaminderivaten die leichte Substituierbarkeit der Alpha-Stellung beobachtet. Es ist daher nicht unmöglich, dass die Isomerieverhältnisse des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins und des  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazins in anderer Weise eine Erklärung finden müssen, zumal von keinem Naphtaziu bisher Molecularbestimmungen bekannt sind.

Neue Bildungsweise des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins. Wie O. Fischer und E. Hepp (diese Berichte 20, 2474) zeigten, lässt sich das Nitrosamin des  $\beta$ -Phenyl-naphthylamins unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure in das bei 142° schmelzende Naphtophenazin überführen. Es schien daher aussichtsvoll, denselben Versuch mit dem Nitrosamin des  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthylamins



auszuführen. In der That geht dieses Nitrosamin leicht und glatt in  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin über. Das Nitrosamin wird leicht in schönen gelben Prismen erhalten, wenn man  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphthylamin in Benzollösung mit Isoamylnitrit erwärmt.

Die Ueberführung desselben in das Naphtazin gelingt am besten mittels Eisessig. Man löst den Nitrosokörper in wenig heissem Eisessig und erwärmt etwa eine Stunde auf 60—70°. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit tief dunkel und die Lösung nimmt die charakteristische grüne Fluorescenz des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins an. Die Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt und das durch Abkühlen abgeschiedene Azin aus Benzol krystallisirt. Man erhält dasselbe so in schönen, gelben Nadeln, welche bei 242—243° schmelzen, sich in Alkohol und Benzol mit intensiv blauer, in Essigsäure mit tiefgrüner Fluorescenz lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Substanz dunkelblau mit rothem Schimmer auf. Alle diese Eigenschaften sind in Uebereinstimmung mit dem von P. Mathes (diese Berichte 28, 1333) erhaltenen Azin.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2$  Proc.: N 10.02; gef. Proc.: N 10.2.

Jodmethylat. Dasselbe wurde analog den Jodmethylaten der beiden anderen Naphtazine in schönen, hellbraunen Nadeln erhalten, welche sich in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und prachtvoll grasgrüner Fluorescenz lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief dunkelblauer Farbe.

Die entsprechende Ammoniumbase ist sehr zersetzlich und konnte nicht rein erhalten werden.

Ber. für  $C_{20}H_{13}N_2CH_3J$  Proc.: J 30.1; ggf. Proc.: J 29.0.

#### 40. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine. II.

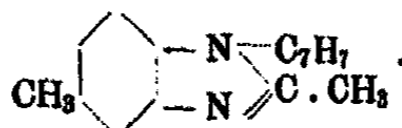
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die in diesen Abhandlungen niedergelegten Resultate bilden eine Fortsetzung der früher „ Abhandlungen in diesen Berichten<sup>1)</sup>.

##### 5. Notiz über *o*-Amido-*p*-ditolylamin.

Wie ich früher (diese Berichte 28, 3799) mit L. Sieder berichtet habe, bildet dieses *o*-Diamin durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkte 126°. Wendet man andere Verhältnisse an, so erhält man statt dieser Verbindung die entsprechende Anhydrobase



Zur Erreichung dieses Zweckes wurde *o*-Amidoditolylamin mit einem Gemenge von gleichen Theilen Eisessig und Essigsäureanhydrid circa 1/2 Stunde gekocht. Die Lösung schied mit Wasser nichts, auf Zusatz von Alkali jedoch die Anhydrobase aus, welche aus der alkalischen Lösung ausgeäthert wurde. Nach vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte die Masse zu einem Brei von nadelförmigen Krystallaggregaten. Aus Ligroin wurden schöne concentrisch gruppirte weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 94—95° gewonnen, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, etwas schwerer in Ligroin.

Gef. Proc.: N 11.9; Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2$  Proc.: N 11.82.

Die Substanz ist eine starke Base. Ihr Platinsalz fällt aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schönen gelben Prismen aus, die sich unverändert bei 100° trocknen lassen.

Gef. Proc.: Pt 22.17; ber. f.  $(C_{16}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$  Proc.: Pt 22.3.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2826.

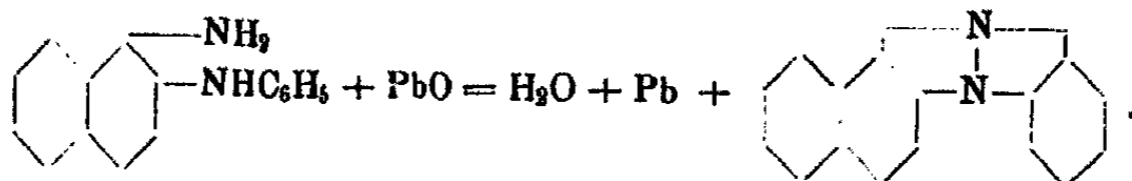
6. Ueber  $\beta$ -Phenyl-*o*-Naphtylendiamin.

(Bearbeitet von Ernst Franck.)

Bei Fortsetzung der von Fr. Schuckmann (diese Berichte 25, 2828) angefangenen Versuche über dieses *o*-Diamin sind noch folgende Resultate gewonnen worden.

## Oxydation des Phenyl-naphtylendiamins mit Bleioxyd.

3 g der Base wurden mit 36 g trockenem Bleioxyd gemischt und in einer kleinen Retorte anfangs gelinde, später bis zum Weichwerden des Glases erhitzt. Die Masse schmilzt allmählich unter Entbindung von Wasserdampf, dann treten gelbe Dämpfe auf, welche sich zu wolligen Flocken verdichten, zuletzt destillirt eine dicke dunkelgelbe Flüssigkeit, welche in der Vorlage rasch erstarrt, während in der Retorte eine schwarze, mit Kügelchen von Blei gemischte, harte Kruste zurückbleibt. Das übergegangene Destillat wurde zweimal aus absolutem Alkohol krystallisirt und so in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löste sich die Substanz mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wurde und nach stärkerem Verdünnen gelbe Flocken der Basis abschied. Das Product ist demgemäss  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthophenazin.



Phenyl-naphtylenthioharnstoff. Kocht man 1 Mol. Phenyl-naphtylendiamin mit 2 Mol. Aetzkali und etwas mehr als 1 Mol. Schwefelkohlenstoff in conc. alkoholischer Lösung 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und giesst dann die Lösung in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich ein grünlicher Niederschlag ab, der wiederholt mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, zuletzt mit kaltem Alkohol gewaschen wurde.

Aus siedendem Alkohol wiederholt krystallisirt wurden schöne, farblose Blättchen oder platte Nadeln gewonnen, deren Schmelzpunkt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegt.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Gef. Proc.: S 11.45; Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$  Proc.: S 11.6.

Alkalische Bleioxydlösung wird von diesem Thioharnstoff auch nicht beim Kochen geschwärzt. In heisser Kalilauge oder Natronlauge löst er sich sehr leicht, beim Erkalten die Natrium- resp. die Kaliumverbindungen in farblosen Krystallblättchen abscheidend, welche durch Wasser sofort dissociiren, eine milchige Trübung gebend, in der unter dem Mikroskop sich farblose Kügelchen suspendirt zeigen. Die Eigenthümlichkeit solcher Thioharnstoffe, in Alkalien sich zu lösen,

ist schon früher beobachtet worden, so von E. Lellmann<sup>1)</sup> an dem Tolylenthioharnstoff; krystallisirte Salze derselben sind bis jetzt jedoch noch nicht bekannt geworden<sup>2)</sup>.

Mit Bleioxyd gemischt geht der Thioharnstoff bei der trocknen Destillation in das bei 142° schmelzende Naphtophenazin über.

N-Phenylmethyl-*o*-Naphtylendiamin,  $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Erwärmt man gleiche Moleküle Phenylnaphtylendiamin und Jodmethyl mit der doppelten Menge Holzgeist während einiger Stunden unter Druck auf 100°, so krystallisirt beim Erkalten das jodwasserstoffsaurer Salz der Methylbase in Blättchen aus der braunrothen Lösung aus. Der Process geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; in einer Röhre, die mehrere Wochen bei Seite gestellt worden war, hatten sich nämlich grosse, farblose Tafeln gebildet. Nach dem Abspülen mit Alkohol wurden dieselben in fein zerriebener Form mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ziemlich stark gefärbte Aether hinterlässt einen dickflüssigen Rückstand, welcher nach Zumischung von ein wenig absolutem Alkohol bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in bei 85° schmelzenden farblosen Blättchen gewonnen. In Wasser unlöslich sind die Krystalle leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Ligroin.

Gef. Proc.: C 82.7, H 6.7, N 11.3; ber. für  $C_{11}H_{13}N_2$  Proc.: C 82.3, H 6.4, N 11.3.

Mit salpetriger Säure wurde ein Nitrosamin erhalten.

Phenyläthyl-*o*-Naphtylendiamin,  $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Zur Darstellung desselben wurden 40 g Phenylnaphtylendiamin mit 20 g Bromäthyl und 120 ccm absolutem Alkohol etwa 8 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich zuletzt fast roth und scheidet allmählich kleine fast farblose Krystallblättchen ab, deren Menge sich beim Abkühlen der Lösung noch bedeutend vermehrt. Die abgesaugten Krystalle wurden mit Alkohol-Aether gewaschen. Zu der Mutterlauge wurden nochmals etwa 10 g Bromäthyl gefügt und nun noch einige Stunden unter Druck gekocht. Man erhält so eine abermalige Krystallisation an bromwasserstoffsaurer Salz. Die aus dem Salz mit Natronlauge ausgeschiedene und ausgeätherte Basis bildet ein zähes grünliches Oel, welches beim Abkühlen und Zusatz von etwas Alkohol zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 228, 242.

<sup>2)</sup> Auch der von O. Fischer und L. Sieder (dieser Berichte 23, 3799) im *o*-Amidoditolylamin und Schwefelkohlenstoff entstehende Sulfoharnstoff löst in Alkalien.

O. Fischer.



aus wenig heissem Alkohol werden schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte  $71^{\circ}$  erhalten. Aus Aether scheidet sich die reine Base beim langsamen Verdunsten in grossen, farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln ab. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Gef. Proc.: C 82.3, H 6.9; Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2$  Proc.: C 82.4, H 6.8.

Das bromwasserstoffsäure Salz,  $C_{18}H_{18}N_2HBr$ , krystallisiert in farblosen Blättchen und schmilzt bei  $221^{\circ}$ . Es verliert durch Dissociation in Wasser oder verdünntem Alkohol einen Theil seiner Säure und kann daher nur unter Zufügung von Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden.

Gef. Proc.: Br 23.5; ber. Proc.: Br 23.2.

Mononitrosophenyläthyl-*o*-naphthylendiamin. Die Aethylbase wurde in Alkohol gelöst und mit soviel Eisessig versetzt, dass bei  $0^{\circ}$  die Base in Lösung bleibt. In der Kälte wurde nun etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt. Nach dem ersten Zutropfen der Nitritlösung färbte sich die Flüssigkeit dunkelroth, bei weiterem Zusatz schied sich das Nitrosamin ab, welches vollständig durch Zusatz von Wasser als rothgefärbter Kuchen gewonnen wurde. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle tüchtig gekocht; beim Erkalten der hellgelben Lösung schieden sich schöne, gelbliche Tafeln vom Schmelzpunkte  $145-146^{\circ}$  ab.

Der Körper giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Gef. <sup>1)</sup> Proc.: N 14.7; ber. für  $C_{10}H_6 \begin{matrix} N(NO)C_6H_5 \\ NH C_6H_5 \end{matrix}$  Proc.: N 14.4.

Durch die Bildung dieser Nitrosoverbindung ist der Beweis erbracht, dass die Aethylbase symmetrische Structur besitzt, da andernfalls eine Diazoverbindung entstehen müsste.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Kocht man die Aethylbase mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag ab, der mit wenig Alkohol gewaschen wurde und dann aus heissem Alkohol umkrystallisiert, schöne kurze Prismen oder tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte  $197-198^{\circ}$  lieferte.

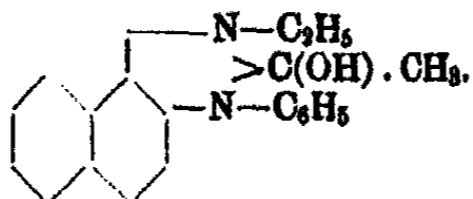
In Aether, Benzol und abs. Alkohol sind dieselben leicht löslich, in Kalilauge dagegen nicht löslich und erleiden selbst bei mehrstündigem Kochen damit keine Verseifung. Ebenso wenig gelang es, die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, obschon die Temperatur bis  $150^{\circ}$  im Druckrohr gesteigert wurde.

Gef. Proc.: C 78.7, H 6.9, N 9.2; ber. für  $C_{20}H_{20}N_2O$  Proc.: C 78.9, H 6.57, N 9.2.

<sup>1)</sup> Die Darstellung und Analyse dieser Substanz hat Hr. E. Kübel ausgeführt.

Die Substanz hat demgemäss die Zusammensetzung einer Monoacetylverbindung. Die grosse Beständigkeit derselben deutet jedoch darauf hin, dass eine ringförmige Anhydrobase vorliegt.

Vermuthlich liegt die folgende Substanz vor:



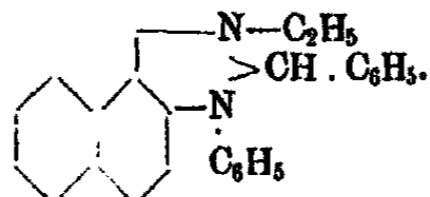
#### Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenyläthyl-*o*-Naphtylendiamin.

Mischt man gleiche Moleküle dieser Substanzen, so erfolgt unter Wasserabspaltung und Erwärmung Reaction, wobei die Masse röthlich-gelb und halbflüssig wird. Erhitzen auf 120° beendet rasch die Reaction. Die Masse erstarrt beim Erkalten zu einem harten gelben Aggregat. Durch längeres Kochen der Substanz in alkoholischer Lösung mit Thierkohle tritt Entfärbung ein und erhält man feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 108°. Die Substanz löst sich leicht in Aether, Benzol und Ligroin.

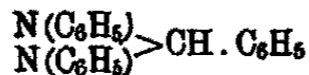
Sehr bemerkenswerth ist, dass die Verbindung beim Kochen mit Mineralsäuren in ihre Componenten gespalten wird — sich also wie eine Benzylidenverbindung verhält.

Gef. Proc.: C 85.4, H 6.2, N 7.9; Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2$  Proc.: C 85.7, H 6.3, N 8.0.

Da die Verbindung aus gleichen Molekülen Benzaldehyd und symmetrischem Phenyläthyl-*o*-Naphtylendiamin unter Wasseraustritt entsteht, so muss dieselbe, vorausgesetzt, dass kein höheres Molekül vorliegt,<sup>1)</sup> die Constitution eines an beiden Stickstoffatomen substituirten Dihydroimidazols von folgender Constitution besitzen:



<sup>1)</sup> Anmerkung: Hr. E. Kübel hat auf meine Veranlassung das Molekül dieser Verbindung nach Raoult in Benzol bestimmt und normal gefunden. Man muss also mit der Thatsache, die ich schon in der ersten Abhandlung (diese Berichte 25, 2826) hervorgehoben habe, rechnen, dass die substituirten Dihydroimidazole unbeständig sein können, obschon sonst die Imidazole bekanntlich sehr beständige Körper sind. Ich habe schon früher mit F. Moos ähnliche Erfahrungen mitgetheilt (diese Berichte 20, 732). Die aus Benzaldehyd etc. und Aethylenanilin entstehenden Imidazole vom Typus,

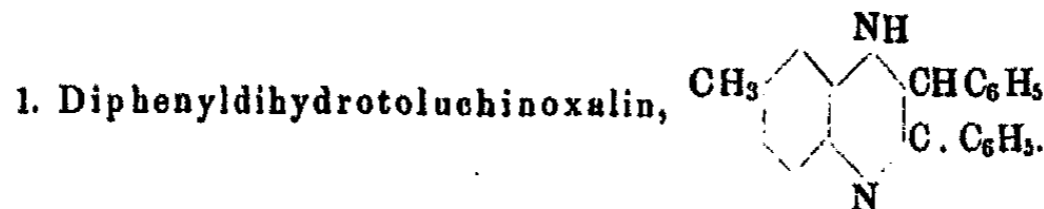


werden ebenfalls von verdünnten Mineralsäuren in ihre Componenten gespalten.

O. Fischer.

Ueber verschiedene *o*-Diamine und deren Condensations-  
producte.

(Bearbeitet von Charles E. Harris.)



Dieser Körper entsteht aus 1.3.4-Toluyldiamin und Benzoin analog der entsprechenden Verbindung des *o*-Phenylendiamins (siehe O. Fischer, diese Berichte 24, 719). Gleiche Moleküle Diamin und Benzoin wurden  $2\frac{1}{2}$  Stunde unter Druck auf  $180^\circ$  erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wurde in Alkohol gelöst und längere Zeit stehen gelassen, zunächst schieden sich farblose Krystalle ab vom Schmelzpunkt  $111^\circ$ , welche identisch sind mit dem Diphenyltoluchinoxalin von Hinsberg (diese Berichte 17, 322).

Die stark grün fluorescirende Mutterlauge wurde concentrirt und die Masse mit Benzol aufgenommen. Aus der in heissem Benzol gelösten Substanz schieden sich auf Zusatz von etwas Ligroin nach und nach prachtvolle gelbe Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin bei  $143^\circ$  schmolzen. Die schönen gelben Prismen lösen sich mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz in Aether oder Benzol. In Mineralsäuren löst sich der Körper blutroth auf. Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

Ber. für  $C_{21}H_{18}N_2$  Proc.: C 84.5, H 6.0; gef. Proc.: C 84.3, H 6.0.

Das Dihydroproduct lässt sich ungemein leicht oxydiren. Zu diesem Zweck braucht man die alkoholische Lösung nur mit etwas Eisenchlorid zu erwärmen; die gelbe Lösung wird entfärbt und enthält nun das Salz des Toluchinoxalins (Schmp.  $111^\circ$ ).

2. Diphenyldihydronaphtochinoxalin. Moleculare Mengen von  $\alpha\beta$ -Naphtylendiamin und Benzoin wurden 3 Stunden unter Druck auf  $180^\circ$  erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze, über der Wassertropfen abgeschieden sind, wurde in Alkohol gelöst und vorsichtig eingedampft. Auch hier scheiden sich zunächst farblose Prismen des von Lawson beschriebenen (Berichte 18, 2426) Diphenylnaphtochinoxalins ab, später scheiden sich gelbe Krystalle ab; sobald deren Abscheidung beginnt, giesst man von den farblosen Krystallen die Mutterlaugen ab. Die gelben Krystalle werden nun wiederholt aus Ligroin krystallisirt. Die Substanz scheidet sich aus Alkohol in gelben Blättchen, aus Ligroin in Nadeln ab, welche bei  $172^\circ$  schmelzen. Der Farbstoff löst sich leicht in Aether, Benzol und Alkohol und zeigen diese Lösungen schöne gelbgrüne Fluorescenz. In Mineralsäuren löst sich die Substanz blutroth. Durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung wird der Farbstoff beim Erwärmen entfärbt und geht in das bei  $147^\circ$  schmelzende Diphenylnaphtochinoxalin über.

Der Farbstoff gab folgende Zahlen.

Gef. Proc.: C 86.3, H 5.5; Ber. für  $C_{24}H_{28}N_2$  Proc.: C 86.2 H 5.4.

3.  $\beta$ -Monäthylnaphtylendiamin. Diese Substanz wurde aus  $\beta$ -Aethylnaphtylamin (Henriquez, diese Berichte 17, 2668) gewonnen. Für die Darstellung dieses Körpers kann ich folgende Verhältnisse empfehlen: 100 g  $\beta$ -Naphtylamin wurden in 300 g Alkohol gelöst und mit 85 g Bromäthyl etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das bromwasserstoffsaurer Monäthylnaphtylamin in farblosen Krystallen ab. Die Base desselben bildet ein dunkles Oel, welches etwas über  $360^\circ$  unzersetzt als hellgelbes Oel übergeht. Dasselbe ist lichtempfindlich.

Zur Ueberführung in das Diamin geht man zweckmässig von den Azofarbstoffen des Aethylkörpers aus, dieselben werden in derselben Weise erhalten wie die entsprechenden Azokörper des  $\beta$ -Phenylnaphtylamins.

Das Benzolazo- $\beta$ -äthylnaphtylamin bildet schöne dunkelrothe Nadeln mit gelbgrünem Reflex und schmilzt bei  $105^\circ$ .

Gef. Proc.: C 78.37, H 6.4, N 15.4; ber. für  $C_6H_5N:N.C_{10}H_8NH.C_2H_5$  Proc.: C 78.5, H 6.2, N 15.27.

Das Benzol-*p*-sulfosäureazo- $\beta$ -äthylnaphtylamin eignet sich sehr gut zur Darstellung des Diamins. Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man *p*-Diazobenzolsulfosäure im Mörser mit Alkohol fein verreibt und eine berechnete Menge  $\beta$ -Aethylnaphtylamin in wenig Alkohol gelöst nach und nach einträgt. Man lässt noch eine Stunde stehen und erhitzt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten scheiden sich prachtvolle rubinrothe Nadeln aus, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Das in schönen rothen Nadeln krystallisierende Kalisalz bildet sich leicht in alkoholischer Lösung. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und gab folgende Zahlen:

Gef. Proc.: K 9.73, 9.79, S 8.3; ber. für  $C_{18}H_{16}N_2SO_3K$  Proc.: K 9.9, S 8.14.

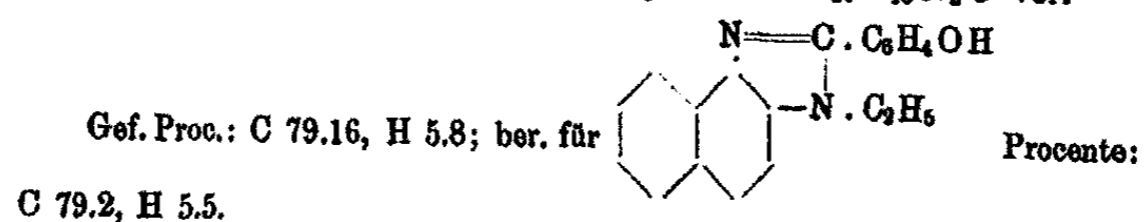
10 g dieses Farbstoffs wurden in 300 g heisser Essigsäure (1:5) gelöst und durch allmähliches Eintragen von Zinkstaub reducirt. Die Lösung wird hellgelb. Man macht nun alkalisch und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung ist anfangs hellgelb, färbt sich aber rasch dunkel. Das Diamin ist ein zähes Oel, sehr zersetzlich und auch im Kältegemisch nicht fest werdend. Sein salzaures Salz, in ätherischer Lösung durch alkoholische Salzsäure abgeschieden, bildet blättrige Krystalle, die sich leicht etwas roth färben.

Das Platinsalz bildet ein gelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Dasselbe ergab nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ :

Gef. Proc.: Pt 25.28; ber. für  $(C_{12}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$  Proc.: Pt 25.22.

Das sehr empfindliche Diamin giebt trotzdem mit einigen Aldehyden krystallisierende Condensationsproducte. Moleculare Mengen Salicylaldehyd und Monoäthyl-*o*-naphtylendiamin eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, geben eine feste Masse, welche aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in gelblichweissen Prismen krystallisirt. Diese Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin löslich. Sie schmilzt bei 133°.

Der Analyse zufolge liegt die Anhydrobase  $C_{19}H_{16}N_2O$  vor.



Ein analoges Product entsteht mit Paranitrobenzaldehyd durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wurde aus Benzol umkrystallisirt und bildet gelbe Nadeln, die bei 225° schmelzen. In Alkohol, Aether, Ligroin und kaltem Benzol löst es sich schwer, in heissem Benzol leicht. Die Benzollösung zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz.

Gef. Proc.: C 71.9, H 5.1; ber. für  $C_{19}H_{15}N_3O_2$  Proc.: C 71.9, H 4.7.

#### 8. Ueber 1.3.4-Methyltoluylendiamin.

(Bearbeitet von K. Stephan.)

Das nach der von Gattermann (diese Berichte 18, 1487) angegebenen Methode aus *m*-Nitro-*p*-methyltoluidin erhaltene Diamin zeigte die von dem genannten Chemiker *loc. cit.* angegebenen Eigenschaften. Hinzuzufügen ist den Angaben noch, dass die Base ausserordentlich empfindlich gegen Luft und Licht ist und sich bereits nach kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zersetzt. Ferner sei noch erwähnt, dass man die Base reiner und in besserer Ausbeute erhält, wenn man das methylirte *m*-Nitro-*p*-toluidin durch Ueberführung in Nitrosamin reinigt und dann dieses gut krystallisierende Product reducirt. In diesem Falle beträgt die Ausbeute etwa 25 pCt. vom angewandten Nitro-*p*-toluidin. Zur näheren Charakterisirung der Base wurden einige Salze dargestellt.

Das salzsaure Salz fällt aus der ätherischen Lösung der Base bei Zusatz von alkoholischer Salzsäure als weisse, krytallinische Masse aus. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel beim Verdunsten im Exsiccator in wasserhellen, anscheinend rhombischen Blättchen, die unscharf bei 175—180° schmelzen. Der Analyse zufolge liegt das Monochlorhydrat des Diamins vor.

Ber. für  $C_8H_{13}N_2 \cdot HCl$  Proc.: Cl 20.58; gef. Proc.: Cl 20.37.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in schwach roth gefärbten Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren fast farblos werden; dieselben sind sehr hygroskopisch und zerfließen sofort an der Luft.

Zur Darstellung des Pikrats wurde die concentrirte alkoholische Lösung der Base mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung heiss zusammengebracht. Beim Erkalten schied sich das ziemlich schwer lösliche Pikrat in Form kleiner, gelber Krystalle ab. Schmelzpunkt 164°.

Ber. für  $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  Proc.: N 19.77; gef. Proc.: N 19.13.

Das Oxalat, in gleicher Weise wie das Pikrat gewonnen, bildet weisse, glänzende Nadelchen, die bei 124° schmelzen.

Ber. für  $C_8H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$  Proc.: C 53.1, H 6.19; gef. Proc.: C 52.93, H 6.12.

Methenyl-*p*-N-methyltoluylendiamin,

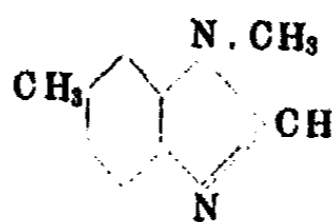


Die Base wurde mit dem Vierfachen der berechneten Menge Ameisensäure (spec. Gew. 1.2) ca. 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die dunkle Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Säure in verdünnte Sodalösung gegossen und die getrübt Flüssigkeit ausgeäthert. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb die Formylverbindung als weisse Krystallmasse, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether in centimeterlangen, wasserhellen Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt wurde bei 94° gefunden. Der Körper ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

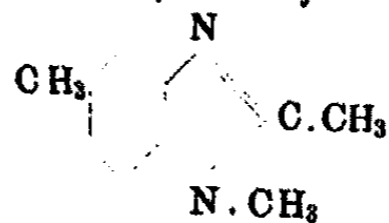
Ber. für  $C_9H_{10}N_2$  Proc.: C 73.9, H 6.8, N 19.1; gef. Proc.: C 73.6, H 7.1, N 19.0.

Ein mit dem genannten isomeres Methenylmethyltoluylendiamidin wurde von O. Fischer<sup>1)</sup> gelegentlich seiner Untersuchungen über Harmin und Harmalin aus dem Methenyltoluylendiamidin durch Einwirkung von Jodmethyl als ein helles, bei 280° siedendes Oel erhalten. Da im vorliegenden Falle die Frage nach der Stellung des an Stickstoff gebundenen Methyls nach der ganzen Darstellungsweise der Verbindung nicht zweifelhaft sein kann, so ergibt sich mit völliger Sicherheit, dass das früher von O. Fischer erhaltene Amidin folgende Constitution hat:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 644.

Methenyl-*m*-*N*-methyltoluylendiamin.

Aethenylmethyltoluylenamidin,



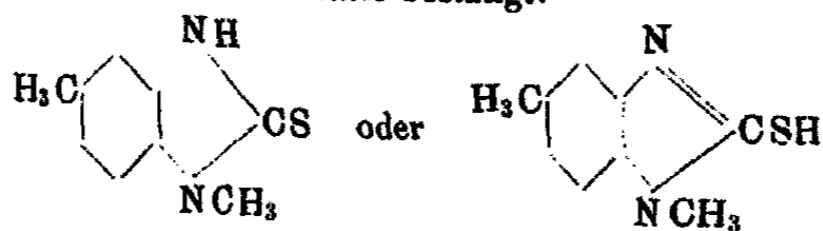
Diese Verbindung wurde in der Weise gewonnen, dass die Base ca. 4 Stunden mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht und dann die ganze Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde. Das sich dabei abscheidende Oel erstarrte nach kurzer Zeit und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die auf diese Weise erhaltenen wasserhellen, langen Nadeln schmelzen bei  $142^{\circ}$  und sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wie die Analyse zeigte, hat sich auch in diesem Falle durch secundäre Wasserabspaltung ein Amidin gebildet, dem die bereits angeführte Constitution zuzuschreiben ist.

Ber. für  $C_{10}H_{13}N_3$  Proc.: C 75.0, H 7.5, N 17.5; gef. Proc.: C 75.0, H 7.2, N 17.8.

Die Base ist identisch mit der von Niementowski<sup>1)</sup> durch Reduction des Methyl-*m*-nitro-*p*-acettoluids erhaltenen.

*N*-Methyltoluylensulfoharnstoff.

Löst man das Diamin in Schwefelkohlenstoff, so bemerkt man eine ziemlich starke Reactionswärme, ein Zeichen, dass beide Körper leicht auf einander einwirken. Nach etwa einstündigen Erhitzen der Flüssigkeit unter Rückfluss wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Es hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ . Der neue Körper ist fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Benzol und Ligroin, leichter dagegen in Alkohol. Die Verbindung ist in der Weise entstanden, dass die Base ein Molekül Schwefelkohlenstoff unter Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff aufgenommen hat, und wurde auch durch die Analyse folgende, diesem Bildungsprocess entsprechende Constitutionsformel bestätigt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1878.

Ber. für  $C_9H_{10}N_2S$  Proc.: C 60.67, H 5.6, S 17.9; gef. Proc.: C 60.48, H 5.7, S 17.7.

Dieser Thioharnstoff löst sich in Natron- oder Kalilauge.

#### Einwirkung von Aldehyden.

1. Berechnete Mengen der Base und Benzaldehyd wurden mit wenig Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos wurden und nunmehr bei  $126-127^\circ$  schmolzen. Der Analyse zufolge ist dieser Körper nicht die zweifellos intermediär gebildete Benzylidenverbindung, sondern die durch Oxydation entstandene Anhydrobase, was zudem auch durch die Beständigkeit der Verbindung beim Kochen mit Säuren bestätigt wurde. Es hat sich also gebildet das



*N*-Methylbenzenyltoluylenamidin.

Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2$  Proc.: C 81.0, H 6.3; gef. Proc.: C 80.46, H 6.8.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in glänzenden, gelben Nadelchen, deren Schmelzpunkt über  $300^\circ$  liegt.

Ber. für  $(C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$  Proc.: Pt 22.5; gef. Proc.: Pt 22.7.

2. *o*-Nitrobenzaldehyd reagirt in gleicher Weise wie Benzaldehyd, indem auch hier sich gleich die Anhydrobase bildet. Allerdings bekam ich auch in diesem Falle zunächst ein roth gefärbtes Product, dasselbe ging jedoch bereits beim Liegen an der Luft und vollends beim Umkrystallisiren aus Alkohol in einen hellgelben Körper über, der bei  $152-153^\circ$  schmilzt. Das zunächst erhaltene rothe Product, welches vermuthlich die Benzylidenverbindung ist, zeigte keinen constanten Schmelzpunkt, es fing bereits bei  $78^\circ$  an zu schmelzen.

Ber. für  $C_{15}H_{13}N_2O_2$  Proc.: C 67.42, H 4.87, N 15.73; gef. Proc.: C 67.4, H 5.3, N 15.9.

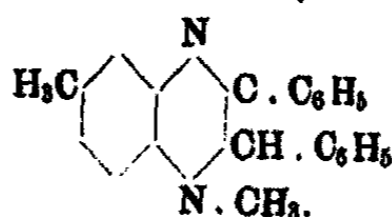
3. Auch Paranitrobenzaldehyd lieferte eine Anhydrobase. Braune Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ber. für  $C_{15}H_{13}N_2O_2$  Proc.: C 67.42, H 4.86, N 15.73; gef. Proc.: C 67.4, H 4.8, N 15.9.

4. Das durch Condensation des Diamins mit Salicylaldehyd resultirende Product bildet, aus Alkohol krystallisirt, glänzende weisse Nadeln. Schmelzpunkt  $180^\circ$ . Die Analyse ergab Zahlen, die ebenfalls auf eine Anhydroverbindung hindeuten:

Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$  Proc. C 75.63, H 5.87; gef. Proc.: C 75.6, H 6.00.



*n*-Methyldiphenyltoluidihydrochinoxalin,

Berechnete Mengen Diamin und Benzol wurden 5 Stunden im Rohr auf ca.  $140^{\circ}$  erhitzt; die Schmelze löste sich verhältnissmässig leicht in Alkohol und erhielt ich aus dieser Lösung, die stark gelbgrün fluorescirte, das Reactionsproduct in Form eines krystallinischen gelben Pulvers. Als dieses aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt wurde, zeigte sich, dass dasselbe aus zwei ganz verschiedenen Körpern bestand. Der Hauptmenge nach grosse, durchsichtige, wohlausgebildete Prismen von gelber Farbe, daneben in geringer Menge rothe Nadeln, die leicht mechanisch von jenen getrennt werden konnten. Leider war die Menge der letzteren, die bei  $130^{\circ}$  schmolzen, so gering, dass ich auf eine nähere Untersuchung verzichten musste. Das Hauptproduct erwies sich als das erwartete Dihydrochinoxalin und zeigte alle die für diese Körperklasse charakteristischen Eigenschaften: prächtige, gelbgrüne Fluorescenz der Lösungen, rothe Farbe der Salze, Unbeständigkeit derselben in Wasser u. s. w. Es schmilzt scharf bei  $135^{\circ}$ .

Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2$  Proc.: C 84.62, H 6.41, N 8.97; gef. Proc.: C 85.07, H 6.2, N 9.0.

Oxydation des *n*-Methyldiphenyltoluidihydrochinoxalins.

Fügt man zu der mit etwas Salzsäure versetzten heissen, alkoholischen Lösung des Dihydrochinoxalins wässrige Eisenchloridlösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe, so scheidet sich beim Erkalten, namentlich bei Zusatz eines grösseren Ueberschusses an Eisenchlorid, das Eisensalz der durch Oxydation entstandenen Azoniumbase in Form gelber, glänzender Nadeln aus. Dieselben zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $118^{\circ}$ .

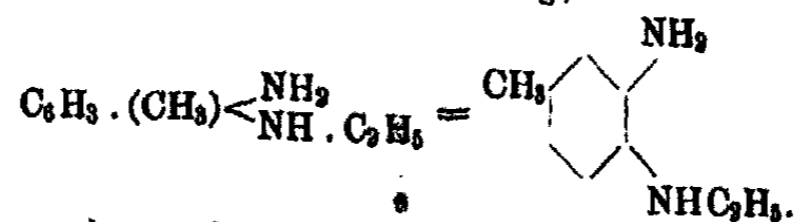
Beim Versuch, aus diesem Salz die Base zu gewinnen, wurde immer ein gelbes, zähes Oel erhalten, dass trotz aller Bemühungen nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; jedoch zeigte dasselbe Eigenschaften, die ganz denen der bisher bekannten Azoniumverbindungen entsprechen: die Lösungen fluoresciren intensiv gelbgrün, die Salze sind in Wasser beständig und zeigen die sauren Lösungen bei hinreichender Verdünnung ebenfalls die genannte Fluorescenzerscheinung. Ein Versuch, die gewünschte Azoniumbase durch directe Condensation des Diamins mit Benzil<sup>1)</sup> zu erhalten, war von keinem besseren Erfolge begleitet. Jedoch erhielt ich auch hier bei Zusatz

<sup>1)</sup> Witt, diese Berichte 20, 1183.

von Eisenchlorid zur salzsauren Lösung des entstandenen Productes ein mit dem oben beschriebenen, völlig identisches Eisensalz.

9. *p*-Aethyl-*o*-toluylendiamin.

(Bearbeitet von Fr. Schilling.)



Dasselbe wurde aus dem *m*-Nitro-*p*-Toluidin nach der allgemeinen Darstellungsweise der Diamine aus Nitroamidverbindungen erhalten. Zur Einführung der Aethylgruppe wurden 20 g des Ausgangsmaterials mit der berechneten Menge Jodäthyl im Einschlussrohr 12 Stunden im Wasserbad erhitzt. Hierbei entsteht zunächst das jodwasserstoffsaure Salz des *m*-Nitro-*p*-Aethyltoluidins. Die Jodwasserstoffsäure wurde mit Natronlauge neutralisirt und die freie Base mit Aether aufgenommen. Letztere wurde mit salpetriger Säure behandelt und das erhaltene Nitrosamin, welches in schönen rothen Nadeln krystallisirt, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das *p*-Aethyltoluylendiamin übergeführt.

Das *p*-Aethyltoluylendiamin ist bereits vor einigen Jahren von Gattermann<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben worden.

Es krystallisirt in grossen weissen Blättern, ist wie die meisten Diamine sehr empfindlich gegen Luft und Licht und färbt sich unter dem Einfluss derselben sehr bald dunkelviolett bis schwarz.

Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln so ausserordentlich leicht löslich, dass sie, abgesehen von der oben erwähnten grossen Zersetzlichkeit, nur unter bedeutenden Verlusten aus denselben umkrystallisirt werden kann. Dagegen ist sie schwer löslich in Schwefelwasserstoffwasser, aus welchem sie nach den Angaben Gattermann's umkrystallisirt und in reinen weissen Blättern vom Schmelzpunkt 55° erhalten wurde.

Salzaures *p*-Aethyltoluylendiamin,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl}$ .

Die Base wurde in Aether gelöst und zu dieser Lösung alkoholische Salzsäure gegeben. Nach einiger Zeit schied sich das Chlorhydrat in Gestalt schwach rothgefärbter, zu Rosetten vereinigter Krystalle aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, resultirte ein rein weisses Product vom Schmelzpunkt 176°.

Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl}$  Proc.: Cl 19.03; gef. Proc.: Cl 19.00.

Oxalsaures *p*-Aethyltoluylendiamin,  $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , wird erhalten, wenn man die alkoholischen Lösungen der Base und der Oxalsäure heiss zu einander giebt und noch kurze Zeit auf dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1482.

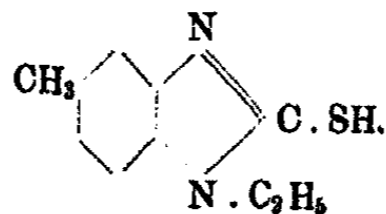
Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Oxalat in kleinen weissen Nadeln ab. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich. Schmelzpunkt 151°.

Ber. für  $(C_9H_{14}N_2)_2C_2O_4H_2$  Proc.: C 61.54, H 7.69; gef. Proc.: C 61.50, H 7.55.

#### Sulfoharnstoff.

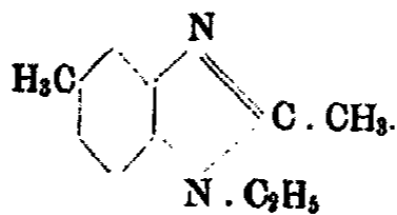
Erhitzt man die alkoholische Lösung des *p*-Aethyltoluylendiamins mit Schwefelkohlenstoff etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so scheiden sich schon beim Erkalten beträchtliche Mengen des unter Schwefelwasserstoffentwicklung gebildeten Reactionsproductes in schwach gelb gefärbten Nadeln ab. Nach Beendigung der Reaction wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verjagt und der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt in weissen, seidglänzenden, asbestartigen Nadeln, schmilzt bei 139° und ist beständig gegen verdünnte Mineralsäuren.

Die Verbindung löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Sie besitzt also saure Eigenschaften und kann daher als eine Anhydroverbindung der Thiokohlensäure aufgefasst werden:



Ber. für  $C_{10}H_{13}N_2S$  Proc.: N 14.62, S 16.66; gef. Proc.: N 14.89, S 16.61.

#### Aethenyläthyltoluylendiamin.

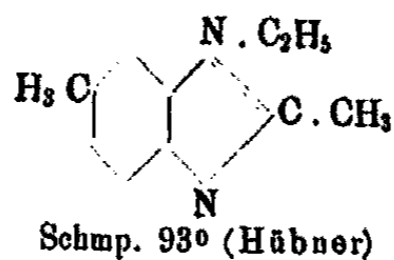


Die Base wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, wobei eine intensiv dunkelrothe Färbung und starke Wärmeentwicklung auftrat. Die Lösung wurde noch kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht und alsdann in Wasser gegossen. Nachdem die überschüssige Säure durch Soda abgestumpft worden war, schied sich die Base als braun gefärbtes Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Letztere wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

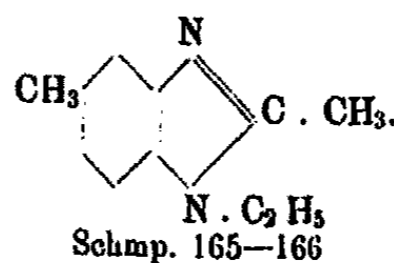
Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, aus Benzol-Ligroin in grossen, wasserhellen Säulen vom Schmelzpunkt 165—166°

Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2$  Proc.: C 75.86, H 8.04; gef. Proc.: C 75.95, H 8.05.

Hübner<sup>1)</sup> erhielt ebenfalls ein Aethenyläthyltoluylenamidin durch Aethylierung des Aethenyltoluylenamidins, welches aber ganz abweichende Eigenschaften hat, z. B. einen um  $70^\circ$  niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Es geht daraus hervor, dass in dem Hübner'schen Amidin die an Stickstoff gebundene Methylgruppe in Metastellung zum Methyl des Toluylendiamins stehen muss, dasselbe also mit dem von mir erhaltenen isomer ist.



während die von mir erhaltene Base die folgende Constitution besitzt:



Einwirkung von Aldehyden auf *p*-Aethyl-*o*-toluylendiamin.

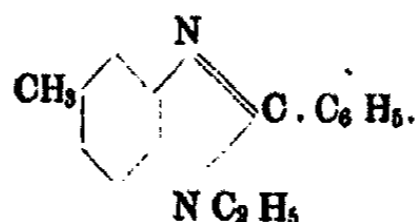
1. Benzaldehyd und *p*-Aethyltoluylendiamin reagiren in molecularer Menge in wenig Alkohol gelöst unter starker Wärmeentwicklung auf einander und die anfangs violettgefärbte Lösung geht in gelb über. Man erwärmt noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und fügt dann noch etwas Alkohol zu. Während des Erhaltens scheidet sich das Condensationsproduct in kleinen gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln ab, welche aus Ligroin umkrystallisirt, weisse lange Spiesse ergaben. Der Analyse gemäss ist die weisse Verbindung durch Austritt von Wasser und Oxydation zweier Wasserstoffatome entstanden, während die intermediäre Dihydroverbindung nicht gefasst werden konnte.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwerlöslich in Aether, Ligroin und sehr schwer in Wasser. Verdünnte Mineralsäuren bewirken keine Zerlegung, sondern nur Salzbildung.

Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2$  Proc.: C 81.3 H 6.8 N 11.3; gef. Proc.: C 80.4 H 7.4 N 11.7.

Dieser Base kommt demgemäss das folgende Bild zu:

<sup>1)</sup> Hübner, Ann. d. Chem. 210, 351.



**Platindoppelsalz.** Die salzsaure alkoholische Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben pulverigen Niederschlag ab, welcher aus Alkohol in schönen goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten wurde.

Ber. für  $(C_{16}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$  Proc.: Pt 22.0; gef. Proc.: Pt 21.97.

2. Orthonitrobenzaldehyd vereinigt sich mit der Aethylbase in derselben Weise wie Benzaldehyd. Man erhält die Verbindung in Form kleiner gelber, warzenförmig vereinigter Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Schöne gelbe Krystalle bei  $170^\circ$  schmelzend, leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Gegen Mineralsäuren ist der Körper beständig.

Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3O_2$  Proc.: C 68.3 H 5.3 N 14.9; gef. Proc.: C 67.7 H 6.2 N 14.8.

3. Paranitrobenzaldehyd vereinigt sich ebenfalls leicht und glatt unter Wasseraustritt mit *p*-Aethyl-*o*-toluylendiamin in concentrirter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Die anfangs violette Farbe geht nach und nach in Roth über. Beim Erkalten schieden sich schöne rothe seideglänzende Nadeln aus. Dieselben stellen die inter-

mediäre Benzylidenverbindung dar.

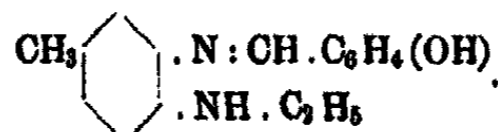
Werden die rothen Krystalle jedoch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, so gehen sie unter Verlust von Wasserstoff in gelbe, derbe Nadeln vom Schmp.  $176^\circ$  über. Dieselben sind gegen Mineralsäuren beständig. Sie lösen sich schwer in Benzol und Ligroin, gar nicht in Wasser, sind dagegen in heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3O_2$  Proc.: C 68.3 H 5.3 N 14.9; gef. Proc.: C 67.7 H 6.0 N 14.8.

4. Lässt man Salicylaldehyd auf *p*-Aethyltoluylendiamin einwirken, so erhält man einen intensiv gelbgefärbten Körper. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, wurde derselbe in langen, goldgelben Nadeln erhalten, die bei  $78^\circ$  scharf schmelzen.

Diese Verbindung, die in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich ist, zeigt nicht die Beständigkeit der Anhydrobasen. Sie wird vielmehr durch verdünnte Mineralsäuren wieder in ihre Componenten zerlegt; sie verhält sich also ganz wie eine Benzylidenverbindung und muss als solche aufgefasst werden.

Ihre Constitutionsformel wäre demnach:



Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 75.59 H 7.08 N 11.02; gef. Proc.: C 75.26 H 7.47 N 11.15.

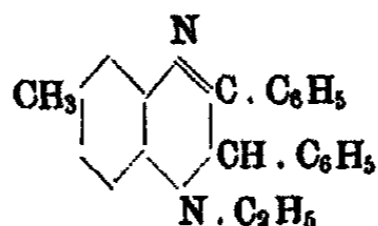
Erhitzt man eine alkoholische Lösung dieser Benzylidenverbindung mit Quecksilberoxyd längere Zeit am Rückflusskühler, so verschwindet die gelbe Farbe vollständig und man erhält aus dieser Lösung kleine, wasserhelle Krystalle, welche aus Benzol-Ligroin in gut ausgebildeten Nadeln krystallisiren.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 112 und 116° C.

Verdünnte Mineralsäuren vermögen den Körper nicht zu spalten, so dass man wohl annehmen muss, dass unter dem oxydirenden Einfluss des Quecksilberoxyds die Benzylidenverbindung in eine Anhydrobase übergeführt worden ist.

*N*-Aethyldiphenyldihydrotoluchinoxalin,



5 g *p*-Aethyltoluylendiamin wurden mit der berechneten Menge Benzoin im Einschlussrohr 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct in kleinen gelben Krystallen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein waren.

Der Körper fluorescirt in verdünnter alkoholischer oder Benzol-lösung prächtig gelbgrün. Mit concentrirten Säuren bildet er tief roth gefärbte Salze, die auf Zusatz von Wasser dissociiren. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen gelben Blättchen, aus Benzol-Ligroin in grossen, derben Säulen. Schmelzpunkt 129°.

Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2$  Proc.: C 84.66, H 6.74, N 8.58; gef. Proc.: C 84.69, H 6.65, N 8.64.

Oxydation des Aethyldiphenyldihydrotoluchinoxalins mit Eisenchlorid.

Zu der heissen alkoholischen Lösung des Dihydrochinoxalins giebt man einige Tropfen Salzsäure und fügt dann so lange Eisenchloridlösung hinzu, bis die rothe Farbe der Lösung in Gelb um-

schlägt. Man giebt dann noch einen kleinen Ueberschuss von Eisenchlorid zu, bis eine schwache Trübung entsteht, und lässt auf dem Wasserbade erkalten. Man erhält eine eisenhaltige Verbindung, welche in prächtigen, gelben, quadratischen Blättchen krystallisirt. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 155—160° C.

Um aus diesem Eisensalz die Base der bei der Oxydation sich bildenden Azoniumverbindung zu erhalten, wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die prächtig gelbgrün fluorescirende, ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes, zähflüssiges Oel, das auf keine Weise in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Die Base bildet mit Mineralsäuren beständige Salze, die in verdünnter, neutraler Lösung schön grüngelb fluoresciren, und entspricht auch im Uebrigen das Verhalten der Base vollständig dem der bisher bekannten Azoniumverbindungen. — Schliesslich wurde noch versucht, ob sich bei der Einwirkung von Benzil auf Aethyltoluylendiamin, bei welcher sich nach den Untersuchungen von Witt dieselbe Azoniumbase bilden muss, ein besser krystallisirendes Product gewinnen liesse. Der Versuch ergab ganz dasselbe Resultat: auch hier ein gelbes, zähes Oel, das im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften zeigte wie das vorhin beschriebene.

#### 41. Richard Meyer: Ueber einige Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Körper der Fluoresceingruppe habe ich auch einige Beobachtungen über die Einwirkung der Phtalsäure auf Phenole gemacht, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

##### Phtalylechlorid und $\beta$ -Naphthol.

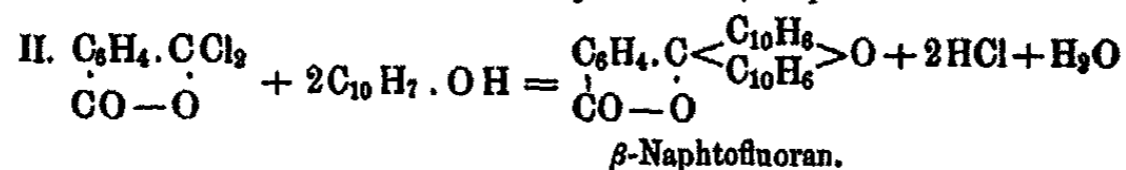
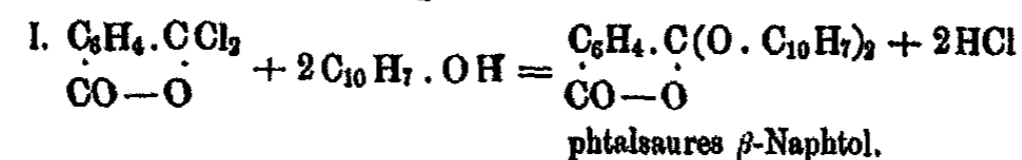
Schon früher ist mitgetheilt worden, dass Phtalylechlorid und  $\beta$ -Naphthol auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung auf einander einwirken<sup>1)</sup>. Das Product ist eine indifferente Substanz, welche durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge von den unverändert gebliebenen Antheilen der reagirenden Körper getrennt, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1414.

dann durch Umkrystallisiren, zuerst aus Eisessig, darauf aus Alkohol, gereinigt wurde. Es erscheint so in kleinen, farblosen Blättchen, welche bei 115—117° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Fluorescenz lösen. Aus den Analysen wurde die Formel  $C_{28}H_{16}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  abgeleitet und der Körper als das Fluoran des  $\beta$ -Naphthols angesehen. Eine nähere Untersuchung hat aber gezeigt, dass diese Auffassung nur theilweise richtig war. Kocht man die Substanz nämlich mit alkoholischem Kali, so scheiden sich, wie bereits angegeben, feine farblose Nadelchen aus, welche auch in kochendem Alkohol fast unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich sind. Sie erwiesen sich bei näherer Prüfung als phtalsaures Kalium. Die aus ihnen abgeschiedene Säure zwischen Uhrgläsern erhitzt, liess Wasserdampf entweichen und sublimirte dann in den bekannten langen Nadeln des Phtalsäureanhydrides, welche noch durch den Schmelzpunkt 128—130° identificirt wurden. — Die von dem phtalsauren Kalium abfiltrirte Lösung wurde von Alkohol befreit und dann mit Salzsäure übersättigt. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich nach dem Auswaschen nur theilweise wieder in Natronlauge löste. Von dem Rückstande [a] abfiltrirt, wurde die Lösung abermals mit Salzsäure übersättigt und dabei ein Niederschlag [b] erhalten, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisirt, durch den Schmelzpunkt 120—122°, sowie durch eine mittels Chloroform und Natronlauge erzeugte blaue Färbung als  $\beta$ -Naphthol erkannt wurde. — Der eine der bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol auf Phtalylchlorid entstehenden Körper ist also nichts anderes als der Phtalsäureäther des  $\beta$ -Naphthols.

Der in Alkali unlösliche Rückstand [a] wurde gewaschen und getrocknet. Sein Schmelzpunkt liess sich, da der Körper noch nicht rein war, nur annähernd zu etwa 290° bestimmen. In Schwefelsäure löste sich die Substanz mit sehr starker rothgelber Fluorescenz; zur weiteren Reinigung und näheren Untersuchung war ihre Menge zu gering. Doch geht aus den weiter unten mitgetheilten Versuchen unzweifelhaft hervor, dass in ihr thatsächlich das gesuchte  $\beta$ -Naphthofluoran vorlag.

Die Reaction zwischen Phtalylchlorid und  $\beta$ -Naphthol verläuft demnach in zwei Richtungen:





Bei I., welches die Hauptreaction ist, greift das Phtalylchlorid in die Hydroxylgruppen der beiden Naphtolmoleküle ein; bei II. in die Naphtalinkerne derselben. Ob übrigens dem phtalsauren  $\beta$ -Naphtol die oben formulirte unsymmetrische Structur des Phtalylchlorides oder die symmetrische der Phtalsäure zuzuschreiben ist, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Versuche, die beiden Reactionsproducte ohne Zerstörung des einen von einander zu trennen, waren ohne Erfolg; doch können wohl dem Naphtoläther, welcher den vorherrschenden Bestandtheil des untersuchten Productes bildet, im Grossen und Ganzen die angegebenen Eigenschaften zugeschrieben werden.

#### $\beta$ -Naphtofluoran.

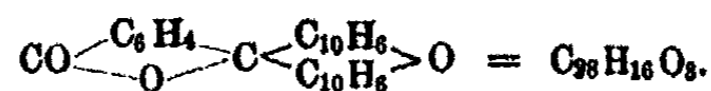
Da es auf dem beschriebenen Wege nicht gelungen war, das  $\beta$ -Naphtofluoran in grösseren Mengen zu gewinnen, so habe ich gemeinsam mit Hrn. stud. Erich Saul Versuche in anderer Richtung angestellt. Nachdem sich gezeigt hatte, dass das Phtalylchlorid mit dem Hydroxyl des  $\beta$ -Naphtols leichter reagirt, als mit dem Naphtalinkern, dachten wir die Hydroxylgruppe vor diesem Eingriffe zu schützen, indem wir das  $\beta$ -Naphtol in Form seines Benzoates anwandten. Doch fanden wir, dass Phtalylchlorid sich gegen den Benzoëssäure- $\beta$ -Naphtolester vollkommen indifferent verhält.

Es wurde daher nun Phtalsäureanhydrid mit  $\beta$ -Naphtol erhitzt. Kocht man beide Körper mit einander, so tritt indessen leicht Verharzung ein, und wir zogen es daher vor, die Einwirkung auf dem Oelbade bei einer genau geregelten Temperatur und während einer längeren Zeit sich vollziehen zu lassen. So könnte die Verbindung auch erhalten werden; die Ausbeuten blieben aber, trotzdem die Bedingungen auf das verschiedenste abgeändert wurden, stets nur geringe, während sich ein grosser Theil der Componenten in dem Reactionsproducte unverändert vorfand.

Beispielsweise wurden 28.8 g  $\beta$ -Naphtol und 14.8 g Phtalsäureanhydrid während 16 Stunden im Oelbade auf einer Temperatur von  $220^{\circ}$  erhalten; darauf die Masse mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet, und schliesslich wiederholt aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 2.7 g der einmal umkrystallisirten Substanz. — Die Verbindung scheidet sich bei raschem Erkalten der essigsauren Lösung in glänzenden Blättchen ab; bei langsamer Abkühlung in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt  $293^{\circ}$ . — In kochendem Alkohol ist der Körper nicht merklich löslich; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit der bereits erwähnten gelbrothen Fluorescenz. Wasser fällt anscheinend die unveränderte Verbindung wieder aus. Erwärmt man die Schwefelsäure-

lösung, so färbt sie sich viel dunkler, die Fluorescenz verschwindet und Wasser giebt dann einen dunkelrothen Niederschlag.

Die Analysen führten zur Formel des  $\beta$ -Naphtofluoras,



Analysen: Ber. Proc.: C 84.0, H 4.0; gef. Proc.: C 84.39, 84.13, H 4.32, 4.48.

Die Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel darüber, dass er eine dem Fluoran entsprechende Constitution besitzt, insbesondere, dass er auch den, für dieses charakteristischen Pyronring enthält. Uebrigens könnte das  $\beta$ -Naphtofluoran möglicherweise in drei isomeren Modificationen auftreten: zwei symmetrischen und einer unsymmetrischen; doch haben wir die Bildung verschiedener Verbindungen nicht beobachtet.

#### $\alpha$ -Naphtofluoran.

Das  $\beta$ -Naphtofluoran ist isomer mit dem entsprechenden Derivate des  $\alpha$ -Naphtols, welches Grabowski durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und  $\alpha$ -Naphtol erhielt<sup>1)</sup>, und welches man passend als  $\alpha$ -Naphtofluoran bezeichnen kann. Zur Vergleichung mit der  $\beta$ -Verbindung haben wir auch den Grabowski'schen Körper dargestellt. 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol.  $\alpha$ -Naphtol wurden etwa 1 Stunde im Oelbad auf 280° erwärmt. Die Schmelze wurde mit Natronlange ausgekocht, durch Behandeln mit Alkohol von anhaftenden Unreinigkeiten befreit, und darauf mehrmals theils aus Xylol, theils aus Eisessig, unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeuten waren sehr viel besser als bei der Darstellung der  $\beta$ -Verbindung. — Die Substanz schießt aus kochendem Xylol in farblosen, glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln an. Der Schmelzpunkt liegt bei 300°. — Die Analyse bestätigte die von Grabowski ermittelte Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_3$  Proc.: C 84.0, H 4.0; gef. Proc.: C 84.19, H 3.94.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das  $\alpha$ -Naphtofluoran mit gelbrother Farbe, auffallender Weise aber fast ohne Fluorescenz. Wasser fällt aus dieser Lösung hellröthliche Flocken aus. Wird die Schwefelsäurelösung erhitzt, so färbt sie sich zuerst dunkelbraun, schliesslich schmutzig carmoisinroth. Giesst man sie nun in Wasser, so fällt, wie schon Grabowski angiebt, ein dunkelrother Körper aus. Zuweilen erhält man auf Zusatz von Wasser auch eine kirschrothe Lösung, welche erst allmählich dunkelrothe Flocken abscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 4, 661.

Das  $\alpha$ -Naphthofluoran kann nur in einer Modification von symmetrischer Structur auftreten. Das Fehlen einer starken Fluorescenz seiner Schwefelsäurelösung ist vielleicht auf eine, bereits in der Kälte eintretende, chemische Umwandlung zurückzuführen. Verliert doch die Schwefelsäurelösung des  $\beta$ -Naphthols schon bei gelindem Erwärmen ihre Fluorescenz. Auch die Hydrofluoransäure<sup>1)</sup>, welche unzweifelhaft den Pyronring enthält, zeigt in schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz; sie löst sich erst bei gelindem Erwärmen mit rother Farbe, wobei sie aber in das entsprechende Phtalidin verwandelt wird.

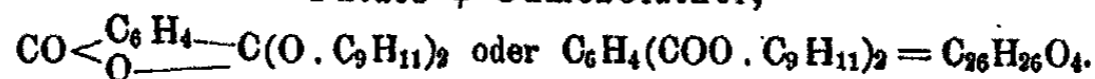
Phtalylchlorid und  $\psi$ -Cumenol,  $C_6H_2(CH_3)_3.OH$ .

Das  $\psi$ -Cumenol wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf krystallisirtes  $\psi$ -Cumidin bereitet. Für letzteren Zweck diente eine technische Base, welche aber zuvor in das schwerlösliche Nitrat übergeführt und aus diesem, nachdem es noch durch Umkrystallisiren gereinigt worden, wieder abgeschieden wurde. — Das Phenol wurde durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf, Auflösen in Natronlauge, Wiederausfällen und zuletzt durch anhaltendes Bearbeiten auf dem Thonteller gereinigt. Es zeigte den Schmelzpunkt  $67^\circ$ ; mit Eisenchlorid gab es keine Reaction.

5.4 g  $\psi$ -Cumenol und 4.0 g Phtalylchlorid reagirten auf dem Wasserbade unter starker Salzsäureentwicklung. Die Reaction war in ziemlich kurzer Zeit beendet. Das Rohproduct wurde durch Auskochen mit Natronlauge gereinigt. Es wurden so 6.5 g einer indifferenten Substanz erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in grossen, glänzenden Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt  $118-119^\circ$ ; er blieb bei mehrfachem Umkrystallisiren constant. In conc. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle ohne Farbe und ohne Fluorescenz.

Die Analysen führten zur Formel des

Phtals- $\psi$ -Cumenoläther,



Analysen: Ber. Proc.: C 77.6, H 6.4; gef. Proc.: C 77.7, 77.5, H 6.2, 6.5.

Ein Fluoran war in diesem Falle auch in kleinen Mengen nicht entstanden. Der Versuch, ein solches durch Verschmelzen von  $\psi$ -Cumenol mit Phtalsäureanhydrid unter Mitwirkung von Schwefelsäure zu erhalten, führte nur zu einem schmierigen ganz verharzten Product.

Phtalylchlorid und  $p$ -Kresol.

Nach den mit  $\beta$ -Naphthol und  $\psi$ -Cumenol gemachten Erfahrungen schien es von Interesse, auch noch das Verhalten des  $p$ -Kresols

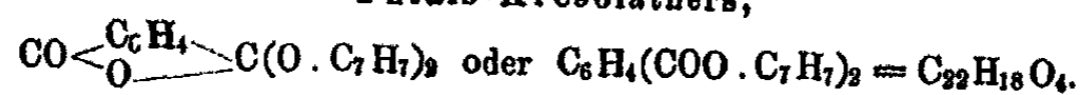
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1388, 2119.

gegen Phtalylchlorid kennen zu lernen, weil dieses Phenol mit Phtalsäureanhydrid ein Fluoran giebt<sup>1)</sup>.

Gleiche Theile *p*-Kresol (aus *p*-Toluidin) und Phtalylchlorid wurden mit einander gemischt; sie begannen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu reagiren. Auf dem Wasserbade wurde die Reaction stürmisch und war in etwa 10 Minuten anscheinend beendet; doch wurde die Masse noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct erstarrte beim Erkalten zu einer firnissartigen Masse, aus welcher durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge die entstandene Verbindung zunächst als farblose, amorphe Substanz erhalten wurde. In Eisessig, heissem Alkohol, Chloroform u. s. w. löste sie sich überaus leicht und verrieth zunächst wenig Neigung zur Krystallisation. Eine Probe löste sich in concentrirter Schwefelsäure farblos und mit einer ganz schwachen, kaum bemerkbaren Fluorescenz. Schliesslich schoss der Körper bei längerem Stehen der eisessigsäuren Lösung in grossen farblosen, glänzenden Prismen an. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 83—84°. — Die gereinigte Verbindung zeigte in der Schwefelsäurelösung durchaus keine Fluorescenz.

Die Analysen führten zur Formel des

Phtals-Kresoläthers,



Analysen: Ber. Proc.: C 76.30, H 5.20; gef. Proc.: C 76.82, 76.41, H 5.70, 5.65.

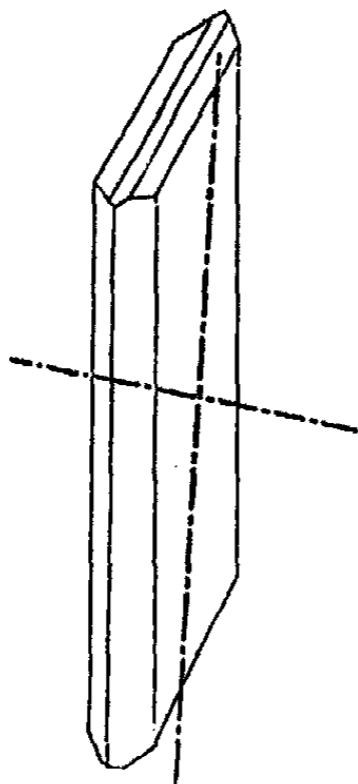
Ein Verseifungsversuch bestätigte das Ergebniss der Analyse. Derselbe wurde mit alkoholischem Kali ebenso durchgeführt, wie der oben bei dem Product aus  $\beta$ -Naphthol und Phtalylchlorid beschriebene. Er lieferte einerseits Phtalsäure, welche in Form ihres Anhydrides mit dem Schmelzpunkt 128—130° charakterisirt wurde; andererseits *p*-Kresol, welches der angesäuerten Lösung mit Aether entzogen und von etwas Phtalsäure durch Sodälösung getrennt wurde. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrte es krystallinisch und gab mit Eisenchlorid die, für das *p*-Kresol charakteristische, blaue Reaction.

Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf *p*-Kresol ist also wesentlich nur der Aether entstanden. Die schwache Fluorescenz, welche das Rohproduct in schwefelsaurer Lösung zeigte, deutet darauf hin, dass auch eine sehr geringe Menge des *p*-Kresofluorans dabei gebildet wird.

Die aus Eisessig angeschossenen Krystalle des phtalsäuren *p*-Kresols hatte mein College, Hr. Prof. Dr. J. Kloos, die Güte zu

<sup>1)</sup> Baeyer u. Drewsen, Ann. d. Chem. 212, 340.

messen. Nach seinen Mittheilungen bilden die Krystalle dünne, schmale Tafeln, welche bis zu 13 mm Kantenlänge messen. Das vorherrschende Flächenpaar wird von Säulenflächen, und am Ende von einem schief aufgesetzten pyramidalen Flächenpaar begrenzt. Das andere Ende ist stets abgebrochen. Die Bestimmung der Auslöschungsschiefe unter dem Polarisationsmikroskop ergab im Durchschnitt mehrerer Messungen einen Winkel von  $13^{\circ} 50'$  mit den Säulenkanten. In der nebenstehenden Figur ist durch die gestrichelt punktirten Linien die Lage der optischen Elasticitätsaxen gegenüber den kristallographischen Elementen angedeutet. Axenaustritt ist durch das vorherrschende Flächenpaar nicht wahrzunehmen; ebensowenig ergaben Spaltungsblättchen, hierauf untersucht, ein positives Resultat. — Der Prismenwinkel



konnte am Reflexionsgoniometer mit grosser Schärfe zu  $110^{\circ} 11'$  gemessen werden; der Winkel der Pyramidenflächen dagegen, wegen unvollkommener Spiegelung, nur angenähert zu  $125^{\circ} 1'$ . Die schmale abstumpfende Fläche der Pyramidenpolkante ist dieser gerade aufgesetzt, was den monosymmetrischen Charakter des Krystallsystems bestätigt. — Die Neigung der Pyramidenpolkante zur Säulenkante beträgt etwa  $66^{\circ}$ . — Zur Anfertigung von Präparaten für die genauere Erforschung der optischen Verhältnisse waren die Krystalle nicht geeignet; jedenfalls aber liegt die optische Axenebene senkrecht zum vorherrschenden Flächenpaar.

Braunschweig. Technische Hochschule. Laboratorium für analyt. u. techn. Chemie.

#### 42. P. Walden: Ueber die vermeintliche optische Activität der Chlorfumarsäure und über optisch active Halogenbernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach der van 't Hoff'schen Betrachtungsweise ist bei organischen Körpern optische Activität nur möglich beim Vorhandensein eines »asymmetrischen« Kohlenstoffatoms; mit dem Verlust der Asymmetrie des Kohlenstoffs, sowie mit dem Uebergang der einfachen in eine Doppelbindung ist daher auch ein Verlust der Activität verbunden.

Andrerseits hat neuerdings Le Bel<sup>1)</sup> Anschauungen veröffentlicht, durch die er, im Gegensatz zu van't Hoff, auch für ungesättigte Verbindungen das Drehvermögen als möglich hinstellt, welche Ansicht er durch die Entstehung optisch activer Producte aus Citracon- und Mesaconsäure bei Pilzwucherungen gestützt findet. — Als eine scheinbare und weitere Stütze dieser Le Bel'schen Annahme kann auch die von Perkin<sup>2)</sup> beobachtete optische Activität der Chlorfumar- und Chlormaleinsäure dienen; derselbe gibt an, dass die Aethylester dieser Säuren eine schwache Rechtsdrehung (z. B. + 6') besitzen. Im Hinblick auf die weittragende Bedeutung einer solchen Thatsache erlaube ich mir, einige Beobachtungen mitzutheilen, die an der freien, unter verschiedenen Bedingungen dargestellten Chlorfumar-säure ausgeführt wurden.

Zur Darstellung der Chlorfumarsäure wurde zuerst genau nach Perkin und Duppa<sup>3)</sup> gearbeitet, indem die entsprechenden Mengen Weinsäure und Phosphorpentachlorid allmählich bis auf 120° erhitzt wurden; die resultirende Säure zeigte alle Eigenschaften der von Kauder<sup>4)</sup> zuerst als Chlorfumarsäure gekennzeichneten Verbindung vom Schmelzpunkt 188—89°; auf ihre optische Activität geprüft, zeigte sie in 20proc. Acetonlösung in einem grossen Laurent'schen Apparat vollständige Inactivität.

In der Meinung, dass die Activität vielleicht durch das Arbeiten bei 100° übersteigenden Temperaturen zerstört worden ist, oder dass die von Perkin beobachtete Drehung von einer Spur etwa gebildeter activer, aber leicht zersetzlicher Dichlorbernsteinsäure herrührte, habe ich zweitens die Versuche bei niedrigeren Temperaturen angestellt.

110 g Weinsäure und 500 g Phosphorpentachlorid wurden in fein gepulvertem Zustande zusammengebracht; die anfängliche schwache Salzsäureentwicklung wird nach etwa einer halben Stunde in Folge der Reactionswärme intensiver und die Masse flüssiger, wobei die Temperatur bis auf 50—60° steigt; um die ganze Masse zu verflüssigen und die Reaction zu beenden, bedarf es noch eines etwa einstündigen Erwärmens auf dem Wasserbad bis 60°. Die Reactionsflüssigkeit wird nun zur Entfernung des Phosphoroxychlorids im Vacuum (b = 10 mm) auf dem Wasserbad destillirt, — das Thermometer in der Capillaren zeigt während des Uebergehens von Phosphoroxychlorid die Temperatur 45—52°; die Menge des überdestillirenden wird nach einigen Stunden ganz gering und das Ende wird durch ein Sinken des Thermometers angezeigt. Die abgekühlte restirende schwere Flüssigkeit wurde nun portionenweise in kaltes Wasser ge-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 8, 613, 1892.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1888, 695; Jahresb. 1888, 1830.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 115, 105; Jahresb. 1860, 252.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, 28 ff.

gossen, wobei Acht gegeben wurde, dass die Reactionstemperatur  $60^{\circ}$  nicht überstieg, und die nun homogene wässrige Lösung bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt. Aus dem Aetherextract wurden so insgesamt 38 g weisser, kystallinischer Säure (R) gewonnen, deren Schmelzpunkt zwischen  $175-182^{\circ}$  lag. Behufs Reinigung der Rohsäure wurde sie wiederholt mit Aether und Benzol behandelt und derart in drei Fractionen zerlegt: 1) eine Säure vom Schmelzpunkt  $188-189^{\circ}$  (uncorr.), 2) eine Säure, die bei  $165^{\circ}$  unter Zersetzung zu schmelzen begann und bei  $170^{\circ}$  im Capillarröhrchen geschmolzen war, und 3) eine Säure, die bei  $175-180^{\circ}$  schmolz. Die Analysenresultate der Säure 1) waren:

Ber. für  $C_4H_3ClO_4$  Proc.: C 31.39, H 1.99; gef. Proc.: C 31.55, H 2.09. demnach war der Körper reine Chlorfumarsäure  $HOOC \cdot CH : CCl \cdot COOH$ .

Die Säure 2) als die niedrigstschmelzende Fraction gab für C = 28.60 und H = 2.36 pCt., während für Dichlorbernsteinsäure  $HOOC \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COOH$  sich berechnet: C = 25.67 und H = 2.14 pCt.; der Körper 2) scheint demnach ein Gemisch von Chlorfumarsäure und Dichlorbernsteinsäure zu sein, welches trotz aller darauf verwandten Mühe nicht zu trennen war; endlich Probe 3) erwies sich ähnlich 2) mit noch grösserem Gehalt an Säure 1).

Die Prüfung auf optische Activität ergab Folgendes:

a) Die Rohsäure (R) gab in 40 pCt. Essigäthylesterlösung keine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles;

b) die Chlorfumarsäure (1) gab in Wasser,  $c = 20$ , keine Drehung und verhielt sich vollständig gleich einem mit Wasser gefüllten und parallel untersuchten Rohr;

c) die Mischsäure (2) war in 8 procentiger wässriger Lösung ebenfalls inactiv, gleichwie

d) die Säure 3) in 12procentiger Essigesterlösung.

Es sind demnach auch die bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Weinsäure bei Temperaturen nicht über  $60^{\circ}$  entstehenden Säuren, d. h. die in der Hauptmenge entstehende Chlorfumarsäure und auch die sich primär bildende, leicht zersetzliche Dichlorbernsteinsäure, inactiv.

Dagegen konnte ich unter Umständen für sämtliche Producte eine winzige Drehung von ca.  $15'$  erhalten, wenn die Deckplatten der Polarisationsröhren stark angeschraubt wurden, in Folge dessen sie doppelbrechend geworden waren: eine Erscheinung, auf die schon Scheibler<sup>1)</sup> und Landolt<sup>2)</sup> als auf einen sehr tückischen Fehler hingewiesen haben und der nach diesen Forschern selbst eine Grösse von 1.75 Kreisgraden am Laurent'schen Apparat erreichen kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1, 268.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 158.

Da nun einerseits die von Perkin an seinen Präparaten beobachteten Drehungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, welche der erwähnte Umstand verursachen kann, andererseits die von mir sowohl bei höherer, als auch bei verhältnissmäßig niedriger Temperatur erhaltenen Producte selbst in sehr concentrirten Lösungen und verschiedenen Lösungsmitteln sich als durchaus inactiv erwiesen haben, so darf man wohl die Annahme, dass die Chlorfumarsäure an sich optisch activ sei, als irrtümlich aus den Annalen der Wissenschaft streichen und damit einen scheinbaren Widerspruch gegen die van't Hoff'sche Hypothese beseitigen; da die Monochlormaleinsäure Perkin's aus der Monochlorfumarsäure erhalten wurde, so darf das für die letztere Gesagte aus naheliegenden Gründen auch auf jene Säure übertragen werden.

Van't Hoff hatte zuerst (1874) den Vorbehalt gemacht, dass unter Umständen die Verschiedenheit der vier an dem »asymmetrischen« Kohlenstoffatom befindlichen Gruppen allein nicht genügen könnte zur Erzeugung der optischen Activität, sondern dass auch noch die Natur der Gruppen in Betracht kommen könnte; später (Dix années, p. 49) kommt er jedoch in Anbetracht des Thatsachenmaterials zu der Ueberzeugung, dass diese Einschränkung unnütz sei und dass ohne Unterschied Drehung erzeugen können sowohl Carboxyl, Wasserstoff, Hydroxyl, Amidoradical, wie Halogen. Dementgegen kommt Easterfield<sup>1)</sup>, auf Grund seiner negativen Versuche zur Erzeugung activer Phenylbrom- und Phenylchloroessigsäuren aus activer Mandelsäure, selbst bei niedrigen Temperaturen, zu der Ansicht, dass eine solche Generalisation nicht durchweg zulässig und es nicht immer möglich sei, »so stark negative Radicale, wie Chlor und Brom, durch Substitution in eine asymmetrische active Gruppe ohne Zerstörung der Activität der Molekel einzuführen;« E. Fischer<sup>2)</sup> weist ebenfalls auf diese Thatsache hin und betont, »dass gerade bei den Halogenderivaten die Asymmetrie des Kohlenstoffs am allerwenigsten zu beobachten ist. Wir finden im Gegentheil, dass die Asymmetrie scheinbar verschwindet, wenn z. B. Hydroxyl durch Halogen ersetzt wird.« Als weitere Illustration dieser gewiss bemerkenswerthen Erscheinung dienen die Versuche von Kekulé<sup>3)</sup>, der aus activer Aepfelsäure durch Bromwasserstoff nicht active, sondern inactive Brombernsteinsäure erhielt, — sowie die interessanten Untersuchungen von Fileti<sup>4)</sup>, der sowohl aus rechts-, wie linksdrehender Isopropylphenylglycolsäure durch Einwirkung von Salzsäure, selbst

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 59, 71 (1891).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2687.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 180, 21.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 46, 562; Gazz. chim. 22, vol. II, 405.



bei Temperaturen von 20—22° und 40—45°, in beiden Fällen inactive Isopropylphenylchloroessigsäure gewann. Andererseits hatten auch meine obigen Versuche gezeigt, dass aus der Weinsäure durch Phosphorpentachlorid höchst wahrscheinlich auch Dichlorbernsteinsäure entsteht, die jedoch ebenfalls als inactiv sich erwies.

Thatsächlich ist die Zahl der durch Ersatz von Hydroxyl durch Halogen entstandenen activen Verbindungen äusserst gering, so dass unfreiwillig Bedenken an der Allgemeingiltigkeit der obigen van't Hoff'schen These aufkommen, — jede Thatsache, die nun beim Ersatz des Hydroxyls durch Chlor keine Asymmetrieänderung, sondern weitere optische Activität des Endproducts zur Folge hat, verdient daher von diesem Gesichtspunkte aus einige Beachtung. — Es ist mir gelungen, aus der gewöhnlichen activen Aepfelsäure durch Chlorsubstitution eine ebenfalls active Chlorbernsteinsäure zu gewinnen.

100 g im Vacuum getrockneter, pulverisirter activer Aepfelsäure (Schmp. 95—103°) wurden mit 500 g pulverisirtem Phosphorpentachlorid zusammengebracht; die Reaction tritt ohne äussere Wärmezufuhr ein, hört indessen auf, wenn die Masse eine breiige Consistenz erlangt hat; alsdann wird der Kolben auf dem Wasserbad unter häufigem Durchschütteln gelinde erwärmt, wobei das Reactionsgemisch schliesslich zum grössten Theil flüssig wird. Um nun endlich eine bessere Berührung des noch restirenden festen Phosphorpentachlorids mit der überstehenden Masse zu ermöglichen, wurde das gleiche Volumen Chloroform hinzugegeben, dabei ging alles in Lösung und eine Salzsäureentwicklung trat auf; unter Erwärmen auf dem Wasserbad hörte bald jede sichtbare Reaction auf und das Chloroform wurde nun abdestillirt. Das im Kolben verbliebene ölartige Reactionsproduct wurde alsdann portionenweise in kaltes Wasser eingetragen, wobei die Zersetzungstemperatur nicht über 55° stieg; die resultirende klare Lösung gab nach dem Abkühlen 12 g einer weissen krystallinischen Ausscheidung (I), die sich als reine Fumarsäure erwies; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Aether bis zur Erschöpfung extrahirt, der Aether abdestillirt und im Rückstande 40 g eines weissen festen Körpers (II) erhalten; die an Aether nichts mehr abgebende wässrige Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade stark concentrirt, wobei schon in der Hitze eine Krystallpulverausscheidung bemerkbar wurde. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und so noch etwa 10 g eines Körpers erhalten, welcher sich aber als identisch mit (I), d. h. ebenfalls als reine Fumarsäure erwies. Im ganzen wurden demnach aus 100 g angewandter Aepfelsäure an festem Reactionsproduct gewonnen 62 g.

Der aus dem Aetherextract gewonnene Körper II wurde nun behufs weiterer Reinigung mit wenig kaltem Aceton und viel Benzol behandelt, aus denen derselbe in kleinen Kryställchen herausfiel.

Die Analyse dieser Verbindung ergab:

Ber. für  $C_4H_3ClO_4$  Proc.: C 31.48, H 3.3, Cl 23.3; gef. Proc.: C 31.1, H 3.4, Cl 23.0.

Der vorliegende Körper ist demnach eine Chlorbernsteinsäure; dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform; rasch erhitzt, schmilzt sie bei  $174^\circ$  unter starker Gasabgabe (Chlorwasserstoff) und der nachbleibende erstarrte Körper zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt oberhalb  $200^\circ$  zu sublimieren und löst sich sehr schwer in Wasser (Fumarsäure).

Die in der Literatur bekannte Chlorbernsteinsäure unterscheidet sich von dieser Säure nicht allein durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt<sup>1)</sup> ( $151.5-152^\circ$ ), sondern auch durch ihre Inaktivität.

Die Daten der optischen Drehung dieser neuer Chlorbernsteinsäure sind:

Wasser:  $t=21^\circ$ .  $c=16$                        $c=6.4$                        $c=3.2$   
 $(\alpha)_D=+20.6$      $(\alpha)_D=+20.8$      $(\alpha)_D=+21.3^\circ$ .

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfelsäure ist schon früher von Perkin und Duppa<sup>2)</sup> Gegenstand eingehenden Studiums gewesen; diese Forscher arbeiteten bei Temperaturen über  $100^\circ$  und erhielten als Endproduct reines Fumarylchlorid, bezw. nur Fumarsäure.

Aus meinen Versuchen folgt indessen, dass — unter günstig gewählten Bedingungen — die betreffende Reaction in normaler Weise verläuft, d. h. Ersatz des Hydroxyls durch Chlor stattfindet, wobei keine oder nur unbedeutende Salzsäureabspaltung zu constatiren ist; es konnte in der Hauptmenge ( $\frac{2}{3}$  des Reactionsproducts) die erwartete und zwar active Chlorbernsteinsäure aus der activen Aepfelsäure gewonnen werden. Auf Grund der Kekulé'schen Versuche konnte man leicht und verallgemeinernd schliessen, dass die Aepfelsäure überhaupt bei der Halogensubstitution inactivirt werde, es ist indessen dies nur unter bestimmten Umständen der Fall, sodass in dieser Beziehung die Aepfelsäure keine Ausnahmestellung gegenüber der van't Hoff'schen These einnimmt.

Ich habe auch die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf die Weinsäure und Aepfelsäure untersucht und hoffe darüber, wie über die analoge Reaction auf die Ester beider Säuren, bald Näheres berichten zu können.

Riga, Polytechnikum 4./16. Januar 1893.

<sup>1)</sup> Anschütz und Bennert, diese Berichte 15, 642.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 112, 26.

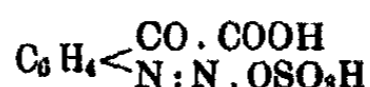
48. Philipp Schad: Synthese ringförmiger Verbindungen aus Benzolderivaten mit offenen Seitenketten.

(Eingegangen am 18. Januar.)

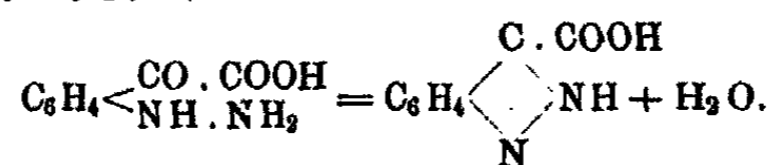
I. Indazolderivate aus Isatin.

Zur Darstellung des Indazols sind zwar schon mehrere Wege bekannt gegeben worden, indessen dürfte das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Zeit die bequemste Indazolsynthese sein.

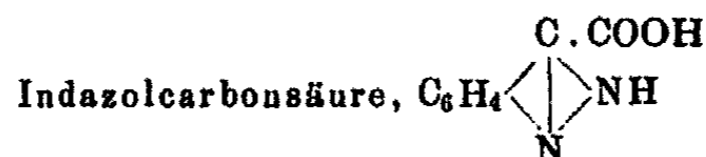
In sehr einfacher Weise kann man nämlich zum Indazol gelangen durch Reduction der aus Isatin erhaltenen Diazoverbindung, d. h. der *o*-Diazophenylglyoxylsäure. Dieselbe ist, wie schon von v. Baeyer und Fritsch (diese Berichte 17, 973) angegeben worden ist, nur in verdünnter saurer Lösung und in der Kälte beständig und besitzt in diesem Zustande wohl die Formel:



Dieselbe geht durch Reduction unter intermediärer Bildung der *o*-Hydrazinphenylglyoxylsäure direct über in Indazolcarbonsäure,



Es bildet sich also durch intramoleculare Wasserabspaltung der fünfgliedrige Indazolring und nicht, wie es auch möglich wäre, der sechsgliedrige Ring des Cinnolins.



Zur Darstellung der Indazolcarbonsäure löst man Isatin in verdünnter Natronlauge, setzt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und giesst die Mischung in überschüssige, stark abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure. Diese saure Lösung sättigt man mit schwefliger Säure und fügt dann Zinnchlorür im Ueberschuss hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann die Indazolcarbonsäure als ein gelblichweisser, krystallinischer Körper aus. Dieselbe besitzt die unangenehme Eigenschaft, sehr hartnäckig Zinn zurückzuhalten, von welchem sie nur durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig befreit werden kann. Die Anwendung eines anderen zinnfreien Reductionsmittels, wodurch dieser Umstand vermieden worden wäre, war nicht angängig.

Reine Indazolcarbonsäure bildet durchsichtige, rhombische Tafeln, welche bei 258—259° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist fast unlöslich in heissem Wasser, Benzol, Chloroform, Aether. Leicht löslich dagegen in Alkohol und heissem Eisessig.

Gef. Proc.: C 58.98, H 4.2, N 17.13; ber. für  $C_8H_6O_2N_2$  Proc.: C 59.25, H 3.7, N 17.28.

Dass hier eine echte Carbonsäure und nicht ein indifferentes, bezw. phenolartiges Cinnolinderivat vorliegt, bestätigt die Bildung beständiger Salze.

Ammoniaksalz der Indazolcarbonsäure,  
 $C_7H_5N_2 \cdot CO_2NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Die Indazolcarbonsäure bildet ein schwer lösliches Ammoniaksalz, welches aus heissem Wasser in farblosen, durchsichtigen Nadeln krystallisiert, ein halbes Molekül Krystallwasser enthält und dasselbe beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verliert, während sich das Ammoniak erst bei einer Temperatur von  $130^\circ$  abspaltet.

Gef. Proc.:  $H_2O$  4.89,  $NH_3$  9.76; ber. für  $C_8H_5N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  Proc.:  $H_2O$  4.76,  $NH_3$  9.5.

Die neutrale Lösung der Säure giebt mit Kupfersalzen grüne, mit Silber-, Quecksilber- und Bleisalzen dagegen weisse Fällungen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, dagegen beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Säure kein Nitrosoderivat, wie dies beim Indazol der Fall ist.

Indazol.

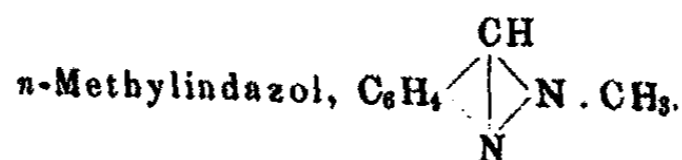
Erhitzt man Indazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie sich glatt in Indazol und Kohlensäure.

Gef. Proc.: C 70.86, H 5.34, N 23.62. ber. für  $C_7H_5N_2$  Proc.: C 71.10, H 5.80, N 23.72.

Gegenüber Oxydationsmitteln zeigt sich das Indazol sehr unbeständig. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird es vollständig verbrannt. Dieselbe Beobachtung hat E. Fischer bei der Indazol-essigsäure und dem Methylindazol gemacht, welche er vergeblich zu der oben beschriebenen Indazolcarbonsäure zu oxydiren versuchte. Dagegen ist es Reductionsmitteln gegenüber sehr widerstandsfähig. Selbst durch Eintragen von Natrium in die kochende amyalkoholische Lösung wird es nicht verändert, ebenso wenig durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf  $250^\circ$ .

Das Nitrosoderivat des Indazols, welches von E. Fischer schon dargestellt und als sehr zersetzlich befunden worden ist, besitzt diese Eigenschaft in so hohem Grade, dass es durch Reduction auch nicht in Amidoindazol übergeht, sondern unter Abspaltung der Nitrosogruppe in Indazol zurückverwandelt wird.

Lässt man auf Indazol Jodalkyle einwirken, so tritt die Alkylgruppe, wie E. Fischer gezeigt hat, an das dem Benzolkern entfernter liegende Stickstoffatom. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Indazol erhielt ich so das



Man erhitzt 1 Theil Indazol mit 4 Theilen Jodmethyl im Rohr 4 Stunden auf 100°, löst das Reactionsproduct in Wasser, übersättigt die Lösung mit Natron und schüttelt sie mit Aether aus. Das nach dem Verdunsten des Aethers resultirende Oel erstarrt bald krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, wobei es in grossen, glänzenden Blättern erhalten wird, welche bei 35° schmelzen.

Gef. Proc.: N 21.26; ber. für  $C_7H_7N_2$ , Proc.: N 21.21

Das isomere Methylisindazol sollte, analog der Bildung des Indazols aus Isatin, aus *n*-Methylisatin, dem sogen. Methylpseudoisatin, erhalten werden. Es war also zunächst ein Nitrosoderivat aus dem Methylpseudoisatin darzustellen. Dasselbe entsteht, wie zu erwarten, unter Oeffnung des Ringes, ist also das

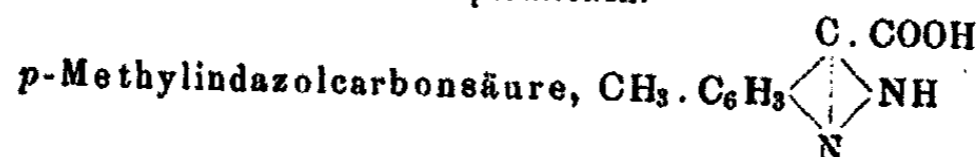
Nitrosamin der *o*-Methylamidophenylglyoxylsäure.

Man löst Methylpseudoisatin in verdünnter Natronlauge, setzt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemisch in verdünnte, stark abgekühlte Schwefelsäure. Dieser sauren Lösung entzieht Aether ein röthlich gefärbtes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Nach mehrmaligem Waschen mit Ligroin und Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man das Nitrosamin in gelblich weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 107° unter Zersetzung schmelzen und die Liebermann'sche Reaction sehr schön zeigen.

Gef. Proc.: C 52.20, H 4.16, N 14.83; ber. für  $C_9H_8N_2O_4$ , Proc.: C 51.95, H 3.84, N 14.74.

Seiner geringen Beständigkeit wegen liess sich das Nitrosamin nicht reduciren. Selbst die schwächsten Reductionsmittel bewirkten eine Abspaltung der Nitrosogruppe und Rückbildung von Methylpseudoisatin. Die Versuche zur Darstellung des *n*-Methylisindazols auf diesem Wege waren also erfolglos.

Zu im Benzolkern substituirten Indazolderivaten kann man natürlich gelangen, wenn man die oben angegebene Synthese auf die betreffenden substituirten Isatine anwendet. Da mir etwas *p*-Methylisatin, dargestellt aus Dichloressigsäure und Paratoluidin, zur Verfügung stand, so führte ich dasselbe zunächst in *p*-Methylindazolcarbonsäure und dann in *p*-Methylindazol über. Diese Prozesse verlaufen völlig analog den oben beschriebenen Operationen.



zeigt, abgesehen von ihrer im Allgemeinen noch geringeren Löslichkeit, ganz das Verhalten der einfachen Indazolcarbonsäure. Sie kry-

stallisirt aus heissem Eisessig in farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 285—286° unter Zersetzung schmelzen.

Gef. Proc.: C 61.63, H 4.94, N 15.94; ber. für  $C_8H_9N_3O_3$  Proc.: C 61.42, H 4.54, N 15.90.

#### *p*-Methylindazol.

Beim Erhitzen der Methylindazolcarbonsäure in farblosen, durchsichtigen Nadeln sublimirend, schmilzt es bei 115° und verhält sich im Uebrigen wie Indazol.

Gef. Proc.: N 21.34; ber. für  $C_8H_9C_2$  Proc.: N 21.21.

#### II. $\beta$ -Diamidodiphensäure und Versuche zur intramolecularen Condensation derselben.

Bekanntlich entstehen nach G. Schultz (Ann. d. Chem. 208, 108) durch Nitriren von Phenanthrenchinon 2 isomere Dinitrodiphensäuren, deren eine, die sogenannte  $\alpha$ -Dinitrodiphensäure, wegen ihrer Ueberführbarkeit in Benzidin, das *p*-Diamidderivat darstellt, während die Constitution der sogenannten  $\beta$ -Dinitrodiphensäure noch nicht festgestellt worden ist.

Es war nun mit Rücksicht darauf, dass die Nitrogruppen zu den Carboxylgruppen bekanntlich meist Metastellung einnehmen, nicht unwahrscheinlich, dass hier die *o*-Dinitrodiphensäure vorläge.

Bei der Darstellung der  $\beta$ -Diamidodiphensäure, welche von G. Schultz nicht näher charakterisirt worden ist, ist es unbedingt erforderlich, eine nach den Angaben von G. Schultz durch wiederholtes Umkrystallisiren des Baryumsalzes völlig gereinigte  $\beta$ -Dinitrodiphensäure zu verwenden, da man sonst bei der Reduction ein von Zinn kaum zu befreiendes Product erhält.

Dagegen giebt die reine Nitrosäure, in der bekannten Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt und vom Zinn befreit das

Salzsaure Salz der  $\beta$ -Diamidosäure,  $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 2HCl$ .

Es bildet farblose Prismen, welche man durch Umkrystallisiren aus heisser, concentrirter Salzsäure reinigen kann. Beim Erhitzen auf 150° spaltet es sich quantitativ in Salzsäure und  $\beta$ -Diamidophensäure.

Gef. Proc.: HCl 21.13, 21.10, 21.27; ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 2HCl$  Proc.: HCl 21.15.

Um festzustellen, dass die Abnahme des Gewichts beim Erhitzen lediglich durch Entweichen von Salzsäure veranlasst werde, wurde diese letztere in einer anderen Probe durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt.

Gef. Proc.: HCl 20.92; ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 2HCl$  Proc.: HCl 21.15.

Auch durch Kochen mit Wasser wird das salzsaure Salz in derselben Weise zerlegt wie beim Erhitzen.

Gef. Proc.: C 61.42, H 4.63, N 10.62; ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  Proc.: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Die  $\beta$ -Diamidodiphensäure ist so gut wie unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Sie stellt in der Regel nur ein weisses, unkrystallinisches Pulver dar und kann nur krystallisirt werden, wenn man die heisse Lösung ihres Ammoniaksalzes mit Essigsäure ansäuert. Alsdann scheidet sie sich in feinen farblosen Nadeln aus, welche beim Erhitzen über  $300^\circ$  verkohlen, ohne vorher zu schmelzen.

Merkwürdiger Weise lässt sich aus ihr durch Destillation mit Kalk oder Baryt weder Diamidodiphenyl noch eine stickstoffhaltige organische Verbindung erhalten. Die Säure verkohlt bei dieser Operation vollständig unter reichlicher Ammoniakentwicklung. Dieser Umstand deutet indessen gerade auf die der Säure oben beigelegte Constitutionsformel als *o*-Diamidodiphensäure hin, denn es ist bekannt, dass *o*-Diamidodiphenyl beim Erhitzen in Carbazol übergeht, dieses aber durch Glühen mit Kalk unter Ammoniakentwicklung zerstört wird.

Uebrigens liess sich auch durch trockene Destillation des Silbersalzes nicht Carbazol gewinnen, es wurde hierbei überhaupt kein Destillat erhalten, sondern es trat wiederum fast vollständige Verkohlung ein, und ganz ähnlich ungünstig verlief auch die Destillation mit Zinkstaub.

Nach E. Täuber (diese Berichte 24, 197 u. 25, 3287) bildet sich beim Erhitzen von *o*-Diamidodiphenyl mit 15 pCt. Salzsäure im Rohr auf  $200^\circ$  glatt Carbazol. Die Diamidodiphensäure wurde indess durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf  $250^\circ$  nicht verärdert, auch nicht durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter denselben Umständen. Die Säure scheint also im Vergleich zu der freien Base grosse Beständigkeit zu besitzen.

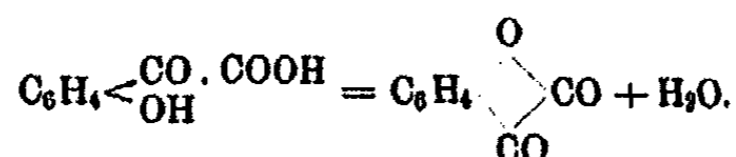
Versuche zur intramolecularen Condensation der  $\beta$ -Diamidodiphensäure blieben auch erfolglos.

Dieselbe ist unempfindlich gegen Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphorchloride und concentrirte Schwefelsäure in der Kälte. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verkohlt sie vollständig.

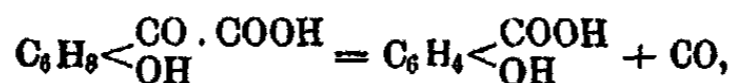
Diese Indifferenz der *o*-Diamidodiphensäure erscheint weniger auffallend, wenn man sich daran erinnert, dass die derselben vergleichbare *o*-Amidophenylbenzoesäure nach den inzwischen publicirten Untersuchungen von Pictet und Ankersmit (Ann. d. Chem. 266, 138) auch nur ganz minimale Ausbeute an ihrem inneren Anhydrid, dem Oxyphenanthridin liefert.

### III. Zur Synthese ringförmiger Ketone.

Zuerst wurde versucht, die Oxyphenylglyoxylsäure zu ihrem, dem Isatin vergleichbaren Lacton zu anhydrisiren.



Allein die Oxyphenylglyoxylsäure, nach v. Baeyer u. Fritsch (diese Berichte 17, 973) aus der  $\alpha$ -Diazophenylglyoxylsäure dargestellt, condensirte sich weder durch wasserentziehende Mittel, wie Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphorchloride und concentrirte Schwefelsäure, noch bei der trockenen Destillation. Beim Destilliren verwandelt sie sich in Salicylsäure



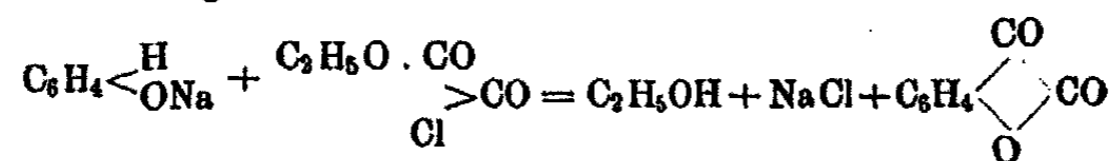
welche sich bei dieser hohen Temperatur allerdings zum grössten Theil in Kohlensäure und Phenol spaltet. Wegen der Erfolglosigkeit, das Lacton zu erhalten, wurde vermuthet, dass die äusserst schwer rein darzustellende und deshalb auch noch nicht analysirte Säure vielleicht bereits das Lacton sein könnte. Allein diese Annahme wurde widerlegt durch die Analyse des

Phenylhydrazons der Oxyphenylglyoxylsäure,  
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}.$

Gef. Proc.: C 64.12, H 4.90, N 11.00; ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  Proc.: C 63.93, H 4.91, N 10.94; ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Proc.: C 69.02, H 4.42, N 12.38.

Nach Fehrlin (diese Berichte 23, 1575) existirt das Phenylhydrazon der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure in zwei isomeren Formen. Das eine, aus essigsäurem Phenylhydrazin direct erhaltene, niedrigschmelzende Hydrazone geht nämlich beim Behandeln mit Alkali und nachherigem Ausfällen mit Säure in das höher schmelzende Hydrazin über. Eine analoge Beobachtung konnte bei dem Phenylhydrazon der Oxyphenylglyoxylsäure nicht gemacht werden. Das ursprünglich erhaltene Product wurde durch Behandeln mit Alkali in keiner Weise verändert.

Um das Lacton der Oxyphenylglyoxylsäure darzustellen, wurde noch ein anderer Weg eingeschlagen. Dasselbe sollte sich aus Phenolnatrium durch Einwirkung von Chloroxaläther bilden können, gemäss der Gleichung

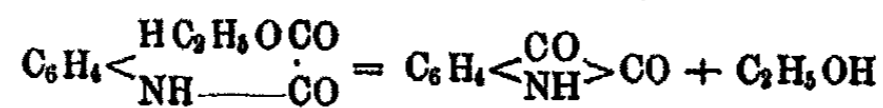


Bei dieser ziemlich heftig verlaufenden Reaction entsteht aber nur das bereits von Nenki (Journ. f. prakt. Chem. 25, 282) dargestellte Diphenyloxalat vom Schmelzpunkt 134—135°.

Gef. Proc.: C 69.67, H 4.40; Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$  Proc.: C 69.42, H 4.13.



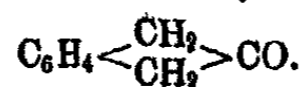
Ein Versuch, Oxanilsäureester zu Isatin gemäss der Gleichung:



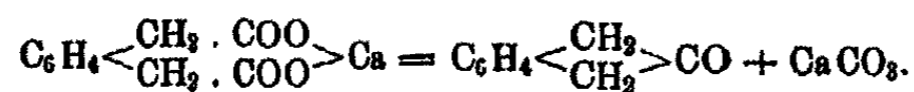
zu condensiren, gelang ebenfalls nicht.

IV. Synthese von Ketonen der Indenreihe durch Ringschlussung zwischen Kohlenstoffatomen.

$\beta$ -Ketohydrinden aus Phenylendiessigsäure,



Analog der Bildung des Suberons aus Korksäure (Boussingault, Ann. d. Chem. 19, 308 und Tilley, 89, 166) entsteht bei der trocknen Destillation des Kalksalzes der Phenylendiessigsäure  $\beta$ -Ketohydrinden nach folgender Gleichung:



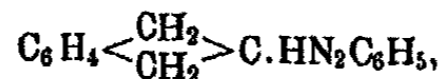
Das Kalksalz der Phenylendiessigsäure zerfällt allerdings beim Erhitzen keineswegs quantitativ, sondern verkohlt vielmehr zum grossen Theil.

Das directe Destillat ist ein dunkelbraunes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch einmalige Destillation mit Wasserdampf kann das Keton vollständig rein erhalten werden. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 58° schmelzen. Von Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen, erst durch längeres Kochen mit Natron wird es zersetzt, was man an der Braunfärbung des Natrons erkennen kann.

Gef. Proc.: C 81.93, H 6.24; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$  Proc.: C 81.81, H 6.06.

Beim Kochen des Ketons mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhält man das

Phenylhydrazon des  $\beta$ -Ketohydrindens,



welches aus Alkohol in gelblichen, flachen Tafeln vom Schmp. 120° krystallisirt.

Das

Oxim des  $\beta$ -Ketohydrindens,

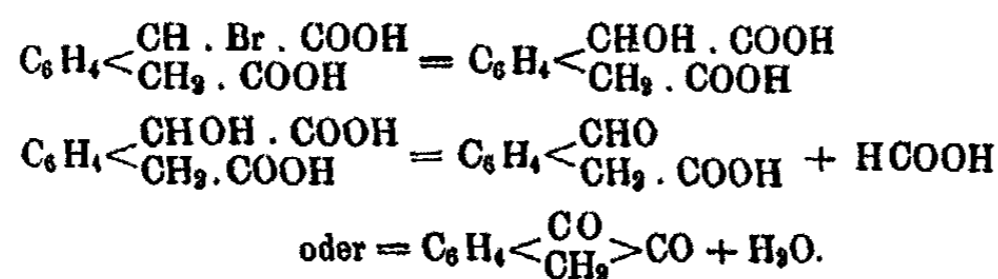
entsteht beim Erwärmen des Ketons mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung, es wird durch Salzsäure krystallinisch gefällt und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen farblosen Nadeln, welche bei 152° unter Zersetzung schmelzen.

Gef. Proc.: N 9.64; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$  Proc.: N 9.52.

Versuche, das  $\alpha$ - $\beta$ -Diketohydrinden aus dem  $\beta$ -Ketohydrinden durch Vermittlung von salpetriger Säure oder aus der Phenylbrenztraubensäure durch intermolekulare Condensation darzustellen, blieben erfolglos.

Schliesslich wurde noch versucht, ob es nicht vielleicht möglich sei, aus der Phenylendiessigsäure das  $\alpha$ - $\beta$ -Diketohydrinden auf folgende Weise zu erhalten:

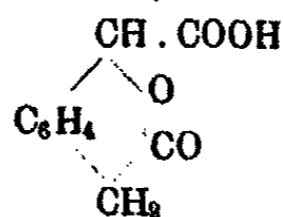
Phenylendiessigsäure sollte in der Seitenkette bromirt und unter Ersatz des Broms durch eine Hydroxylgruppe in eine Oxysäure, beziehungsweise deren Lacton übergeführt werden. Letztere hätte vielleicht analog den verwandten  $\alpha$ -Oxyfettsäuren, unter Umständen in Ameisensäure und eine Aldehydsäure, beziehungsweise sogleich in das Lacton zerfallen können



Zur Bromirung wurde Phenylendiessigsäure nach der Methode von Volhard (Ann. d. Chem. 242, 144) mit trockenem rothen Phosphor gemischt, Brom langsam hinzugefügt, das gebildete Bromid durch Behandeln mit Wasser zersetzt und die wässrige Lösung mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene krystallinische Product erwies sich merkwürdiger Weise als bromfrei; es war bereits die Lactonsäure der Phenyllessigglycolsäure.

In der zuerst entstandenen Monobromsäure, beziehungsweise deren Bromid, ist selbst durch kaltes Wasser bereits das Bromatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt und die gebildete Phenyllessigglycolsäure spontan lactonisirt worden.

Lactonsäure der Phenyllessigglycolsäure,



Bei der Darstellung empfiehlt es sich, die doppelte Menge des berechneten Broms anzuwenden, da sonst ein beträchtlicher Theil der Säure unverändert zurückgehalten wird. Immerhin ist die Ausbeute an Lactonsäure keine gute, da sich beim Zersetzen des Bromids mit Wasser eine ziemlich bedeutende Menge Harz bildet. Von der unveränderten Phenylendiessigsäure lässt sich die Lactonsäure leicht trennen, wegen ihrer geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser.

Die Lactonsäure ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in kaltem Wasser, schwer löslich dagegen in Benzol und Chloroform und krystallisirt aus Wasser in langen, gut ausgebildeten, concentrisch gruppirten Nadeln, welche  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser enthalten und bei  $85^\circ$  schmelzen.

Gef. Proc.: C 54.9, 55.41, H 4.77, 5.07; Wasserbestimmung:  $H_2O$  11.93, 12.02; ber. für  $C_{10}H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  Proc.: C 54.8, H 5.02; Wasserbestimmung  $H_2O$  12.37.

Die wasserfreie Lactonsäure schmilzt bei  $140^\circ$ .

Um festzustellen, dass nicht etwa statt der Lactonsäure mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser die Phenylessigglycolsäure mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser vorliege, wurde die Substanz in wässriger Lösung in der Kälte mit  $\frac{1}{10}$  normal Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator titrirt.

Das Resultat bestätigt den einbasischen Charakter.

Gef. Proc.: 0.02 g NaOH; ber. für  $C_{10}H_7O_4Na$  Proc.: 0.0196 g NaOH.

Für die Lactonformel spricht auch die Zusammensetzung des

Baryumsalzes,  $C_{20}H_{14}O_8Ba + 4H_2O$ .

Man erhält es, wenn man die wässrige Lösung der Lactonsäure mit Baryumcarbonat digerirt. Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz in grossen, flachen, farblosen Tafeln, welche 4 Moleküle Krystallwasser, aber nur ein Aequivalent Baryum enthalten.

Gef. Proc.: C 39.69, H 3.64, Ba 23.45; Wasserbestimmung:  $H_2O$  12.22; ber. für  $BaC_{20}H_{14}O_8 + 4H_2O$  Proc.: C 40.60, H 3.70, Ba 23.10; Wasserbestimmung:  $H_2O$  12.18.

Erst durch Kochen mit Alkali wird der Lactonring aufgespalten unter Bildung des betreffenden Salzes der Phenylessigglycolsäure, beim Neutralisiren der Lösung tritt aber sofort wieder Lactonbildung ein.

Die Lactonsäure mit 15 procentiger Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohr erhitzt, bleibt bei  $100-120^\circ$  unverändert bei  $150-160^\circ$  verkohlt sie vollständig.

Es gelang daher nicht, aus derselben durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser eine Aldehydsäure zu erhalten, aus welcher sich das  $\alpha$ - $\beta$ -Diketohydrin hätte bilden können.

Zürich, den 5. December 1892.

44. K. Heumann und F. Bachofen: Ueber das Verhalten des Indigos beim Erhitzen mit Alkalien.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> ist von Heumann die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die bräunlichrothe Schmelze, welche beim Erhitzen von Indigo mit Alkalien (event. unter etwas Wasserzusatz) erhalten wird und die nach den älteren Angaben (Gerhardt<sup>2)</sup> Indigweiss enthalten soll, nicht diesen Körper, sondern Indoxyl, resp. dessen Alkalisalz enthalte.

Wir haben jene Reaction jetzt genauer untersucht und jene Vermuthung bestätigt gefunden.

Das aus einer Küpe gewonnene Indigotin wurde zur Reinigung in einem Extractionsapparat so lange mit heissem Alkohol ausgekocht, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr roth, sondern nur noch bläulich gefärbt war. Der bei 110° gut getrocknete Farbstoff wurde nun mit der zehnfachen Menge trockenem, feingepulvertem Aetzkali gut gemischt und in kleinen Portionen geschmolzen, von denen jede für einen besonderen Versuch gebraucht und unmittelbar vor diesem hergestellt wurde. Man schmilzt die Masse so lange, bis die blaue Farbe des Indigos vollständig verschwunden ist und die Schmelze eine gleichmässige orangerothe bis dunkelbraune Farbe angenommen hat.

Hierauf lässt man die Masse vollständig erkalten, zerschlägt sie in grössere Stücke und bringt sie in einen Scheidetrichter, der über dem Hahn etwas Glaswolle trägt zum nachherigen Filtriren der Flüssigkeit. Zum möglichst guten Luftabschluss wird eine Schicht von Benzol von ca. 1 cm Dicke auf die Schmelze gegeben und diese dann vorsichtig in kaltem, vorher ausgekochtem Wasser gelöst. Dabei entsteht eine klare Flüssigkeit, in der, wenn zu stark erhitzt worden war, schwarze Flocken von verkohlter Substanz herum schwimmen.

Die Farbe der Lösung ist gelbgrün, genau wie diejenige der Indigoküpe; an der Luft scheidet die Flüssigkeit an der Oberfläche in reichlicher Menge Indigo ab in Form einer dicken, stark kupferglänzenden Haut.

Beim Einfliessenlassen der filtrirten, alkalischen Flüssigkeit in verdünnte Säuren bei Luftabschluss wurde kein Niederschlag erhalten, während bei der Bildung von Indigweiss in der Kalischmelze dieses sich jetzt hätte abscheiden müssen.

Da mit der durch Wasser erhaltenen, stark alkalischen Lösung wegen der enormen Leichtigkeit der Oxydation nicht gut gearbeitet

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem., N. F. 43, 111.

<sup>2)</sup> Rev. scient. 10, 371; s. a. Gmelin-Kraut's Lehrb. 3, 415.

werden konnte, so wurde bei den übrigen Versuchen die zerkleinerte Schmelze nicht mehr in Wasser, sondern in stark verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf 10—15 Theile Wasser) unter Zuhilfenahme von Benzol als Luftabschlussmittel gelöst, so dass die Lösung noch deutlich sauer reagirte; allerdings erlitt man hierbei einen kleinen Verlust, da durch die ausgetriebene Kohlensäure des Aetzkalis viele Gasblasen aufstiegen, die Flüssigkeitstheile mit durch das Benzol an die Oberfläche rissen, wo sich etwas Indigo in Form von feinen blauen Häutchen abschied. Das Benzol nahm eine intensiv purpurrothe Farbe an. Die saure Lösung besass eine hellgrüne Farbe, ähnlich wie die Indigoküpe; die Flüssigkeit schied aber an der Luft keinen Indigo mehr ab, wohl aber, und zwar sofort, beim Versetzen mit Alkalilauge bis zur alkalischen Reaction. Beim Stehen und noch mehr beim Erwärmen wird sie undurchsichtig und trüb durch Abscheidung eines braunen Harzes, weshalb die Schmelze unmittelbar vor jedem Versuch ausgeführt wurde.

Zum Nachweis des Indoxyls wurden die von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> angegebenen Reactionen benutzt, die er verwendet hatte, »um die Stellung des einen nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms im Indigo zu bestimmen«.

a) Benzolazoindoxyl. Versetzt man die saure Lösung der Indigokalischmelze mit frisch bereitetem Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung, so entsteht ein flockiger, aus kleinen rothen Nadelchen bestehender Niederschlag, der mit viel Wasser gewaschen und aus viel warmem Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei er in kleinen, gelbgrün metallglänzenden Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt wurde zu 229° gefunden, während A. v. Baeyer ihn zu 236° angiebt.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Gef. Proc.: N 17.49; ber. für  $C_{14}H_{11}N_3O$  Proc.: N 17.72.

Schon v. Baeyer giebt an, dass in alkalischer Lösung durch Zinkstaub das Benzolazoindoxyl in eine Verbindung übergeht, die beim Zutreten der Luft wieder Indigo abscheidet und vermuthete, dass bei dieser Reduction Indoxyl sich bilde. Versetzt man in der That die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Diazobenzolsulfosäure, so erhält man zuerat eine intensive Rothfärbung der Flüssigkeit und nach kurzem Stehen einen braunrothen, schwachen Niederschlag, der aus Indoxylazobenzolsulfosäure besteht, s. u.

Wir haben ferner in analoger Weise die seither noch nicht bekannte

b) Indoxylazobenzolsulfosäure dargestellt. Beim Zusammenbringen der sauren Lösung der Indigokalischmelze mit einer wässe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2188 u. f.

rigen Lösung von *p*-Diazobenzolsulfosäure erhält man zuerst eine lebhaft rothgefärbte Flüssigkeit, welche alsbald, oder wenn verdünnt, nach kurzer Zeit rothbraune Flocken abscheidet, die sich unter dem Mikroskop als Häuflein kleiner, brauner Kryställchen erkennen lassen. Man filtrirt nach einigem Stehen und wäscht den Niederschlag gut mit Wasser. Da beim Auflösen der Kalischmelze in verdünnter Schwefelsäure nothwendigerweise eine grosse Quantität Kaliumsulfat sich bilden muss, so erhält man beim Zusatz von Diazobenzolsulfosäure nicht Indoxylazobenzolsulfosäure, sondern deren Kaliumsalz. Getrocknet bildet es grün metallisch glänzende Krusten, die sich beim Zerreiben leicht in ein braunrothes Pulver verwandeln.

Die Analyse der längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

Gef.: Proc.: S 8.94, 9,20, K 10.84; ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O_4SK$  Proc.: S 9.01, K 10.98.

Beim Reiben nimmt das braune Pulver einen intensiv grünen Metallglanz an. In Wasser und kaltem Alkohol ist es mit brauner Farbe etwas löslich. In kaltem Ammoniak, ebenso in verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz mit dunkelpurpurrother Farbe.

Die Verbindung besitzt ausgesprochenen Farbstoffcharakter, denn ihre schwach angesäuerte Lösung färbt Seide und Wolle schön rothgelb. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung momentan entfärbt, die fast farblose oder nur sehr wenig grünliche Lösung giebt nach dem Ansäuern auf Zusatz von Diazobenzolsulfosäure eine schwache Rothfärbung, für sich allein beim Stehen an der Luft eine ganz schwache Indigoabscheidung.

Bei  $230^\circ$  schmilzt die Substanz noch nicht, beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter starkem Aufblähen fast momentan. — Vor dem Spektroskop zeigt es sich, dass die gelbe Lösung einseitig von E ab rechts den grünen und blauen Theil des Spectrums absorhirt; durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge, wodurch die Lösung intensiv roth gefärbt wird und passender Verdünnung wird von D ab rechts Alles absorhirt, nur Roth bleibt stehen, wird aber auch ziemlich gedämpft. Beim starken Verdünnen entsteht ein Absorptionsband im Grünen von E bis F.

c) Brenztraubensäureindogenid. Versetzt man die wässrige Lösung der Indigokalischmelze mit Brenztraubensäure und giebt alsdann viel concentrirte Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung, wie Baeyer<sup>1)</sup> für eine Indoxyllösung angiebt, intensiv rothbraun und scheidet beim Stehen rothbraune Krystalle ab, die zur Reinigung nach der Angabe Baeyer's in Ammoniak gelöst werden. Man leitet einige Zeit einen kräftigen Luftstrom durch die braungelbe Flüssigkeit und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2199.

fällt nach dem Abfiltriren den Brenztraubensäurekörper durch Zusatz von Salzsäure wieder aus und krystallisirt aus Alkohol um. Es wurden so kleine, braunrothe Nadeln vom Schmp.  $190^{\circ}$  erhalten, während Baeyer ihn zu  $197^{\circ}$  angiebt.

Die Ausbeute war nur eine sehr geringe und es konnte wegen Mangel an Substanz keine quantitative Analyse vorgenommen werden, doch liegt hier unzweifelhaft derselbe Körper vor, den Baeyer in seinen Abhandlungen beschrieben hat.

d) Indirubin. Dasselbe wurde analog den Angaben von Forrer<sup>1)</sup> dargestellt. Die wässrige Lösung der Schmelze versetzten wir mit einer Lösung von 0.5 g Isatin in 150 Th. heissem Wasser; beim darauffolgenden Zusatz von etwas Sodalösung fiel in rothbraunen Nadelchen das Indirubin aus, das mit viel Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet wurde. Man erhält so ein braunrothes Pulver, dass beim Reiben metallisch glänzend und stark elektrisch wird.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ .

Gef. Proc.: 10.34; ber. 10.68.

Die Eigenschaften und Reactionen des Körpers stimmen mit den von Forrer für Indirubin angegebenen genau überein.

Wie man aus allen diesen Reactionen ersieht, wird bei der Kalischmelze des Indigos wirklich Indoxyl (und kein Indigweiss) gebildet, es blieb nur noch übrig festzustellen, ob auch beim Erhitzen des Farbstoffes mit flüssigen, stark concentrirten Alkalilauge eine analoge Zersetzung des Indigos eintritt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Kalilauge vom spec. Gew. 1.45 dargestellt und nach dem Einstreuen von Indigo so lange erhitzt, bis die blauen Körner vollständig verschwunden waren und die Flüssigkeit eine gleichmässig braune Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten giebt man Benzol als Luftabschluss zu, versetzt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und filtrirt die erhaltene gelbgrüne Lösung von den Flocken ab. Beim Zusatz von Diazobenzolsulfosäure entsteht sofort eine starke Rothfärbung und nach kurzem Stehen auch eine schwache Abscheidung des indoxylazobenzolsulfosauren Kaliumsalzes.

Noch reichlicher entsteht Indoxyl, wenn man den Indigo erst mit Wasser anrührt, den Brei kocht und dann festes Kali einträgt<sup>2)</sup>.

Um hier auch auf das Vorhandensein von Indigweiss zu prüfen, wurde der durch Kochen mit Kalilauge erhaltene, dickflüssige, braune Brei in einen Scheidetrichter gebracht, über dessen Hahn etwas Asbest sich befand, mit Benzol überschichtet und in Wasser gelöst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 976.

<sup>2)</sup> s. Gmelin-Kraut's Handbuch 3, 415.

Die filtrirte, gelbgrüne Flüssigkeit schied an der Luft sofort reichlich Indigo ab, gab aber beim Einfließenlassen in verdünnte Säuren keine Fällung, wie dies bei der Anwesenheit von Indigweiss hätte der Fall sein müssen.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich also, dass die in der älteren Literatur zu findende Angabe, Indigo liefere beim Erhitzen mit Alkalien event. unter etwas Wasserzusatz neben anderen Producten Indigweiss, nicht der Wahrheit entspricht und dass der bei jener Reaction in der That entstehende Leukokörper mit Indoxyl identisch ist.

Zürich, chem.-techn. Labor. des Polytechnikums.

45. **Adolf Baeyer: Ueber die hydrirten Derivate des Benzols.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt, dass der Succinylobernsteinäther durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von *p*-Diketo-hexamethylen (1,4-Cyclohexandion nach der neuen Nomenclatur) glatt verseift wird<sup>1)</sup>. Dieses Diketon liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam den Chinit (*p*-Glykol des Hexamethylens, Hexacyclandiol), von dem ich sagte, dass er aller Wahrscheinlichkeit nach den Ausgangspunkt für die Darstellung aller einfachen hydrirten Derivate des Benzols bilden würde. Die folgende Mittheilung wird zeigen, dass dies wirklich der Fall ist.

Hexahydrobenzol (Cyclohexan).

Behandelt man Chinit mit conc. Jodwasserstoffsäure, so erhält man ein Dijodid, das bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig leicht Hexahydrobenzol als ein sehr flüchtiges nach Petroleum riechendes Oel liefert, welches ohne Einwirkung auf Permanganat ist.

Jodhydrin des Chinit (Jodcyclohexanol).

Bildet sich beim Behandeln des Chinit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, und stellt ein farbloses, etwas in Wasser lösliches Oel dar. Das Jod ist in dieser Substanz sehr reactionsfähig.

Hexahydrophenol (Cyclohexanol).

Dieser Körper bildet sich bei der Behandlung des Jodhydrins mit Zinkstaub und Eisessig mit grosser Leichtigkeit. Er siedet unter 720 mm Druck bei 157—159°, erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer blättrigen bei circa 15° schmelzenden Krystallmasse und riecht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1037.



wie Fuselöl. Als gesättigter Alkohol ist er gegen Permanganat in der Kälte vollständig beständig. Seine Löslichkeit in Wasser ist viel beträchtlicher, als die der entsprechenden Alkohole der Fettsreihe. Er ist als Muttersubstanz des Menthols zu betrachten.

#### Cyclohexenol?

Behandelt man das Jodhydrin mit Alkalien, so entsteht ein sehr intensiv nach Caprylalkohol riechendes Oel, welches ungesättigt, und daher wahrscheinlich ein Tetrahydrophenol ist. Die nähere Untersuchung dieses Körpers ist noch auszuführen.

#### Bromcyclohexan.

Erhitzt man den gesättigten Alkohol mit wässriger Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur, so erhält man das entsprechende Bromid als ein farbloses unter 714 mm Druck bei 162—163° siedendes Oel von schwachem Geruch. Es hat die Zusammensetzung eines Hexahydrobrombenzols.

#### Tetrahydrobenzol (Cyclohexen).

Dieser Kohlenwasserstoff destillirt über, wenn man das eben beschriebene Monobromid mit Chinolin erhitzt. Er siedet bei circa 82° corr., riecht lauchartig wie Dihydrobenzol und giebt mit Brom ein flüssiges Dibromid, ein bei 152—153° schmelzendes Nitroschlorid und ausserdem auch ein krystallisirendes Nitrosit oder Nitrosat. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure gelb.

#### Dihydrobenzol (Cyclohexadien).

Die Darstellung dieses Körpers durch Erhitzen des Dibromids des Chinits mit Chinolin, sowie die Bildung eines bei 180—182° schmelzenden Tetrabromides bei Zusammenbringen des Kohlenwasserstoffes mit Brom ist schon beschrieben worden<sup>1)</sup>. Nachzutragen ist noch, dass die blaue Lösung, welche man beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffes erhält, ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum mit zwei starken Streifen in Gelb und in Grün und einem schwachen in Blau zeigt, so dass man die geringsten Spuren des Dihydrobenzols mit Sicherheit erkennen kann.

Hr. Dr. Karl Hoffmann hat die Güte gehabt, die Lage dieser Streifen zu messen. Interessant wäre es nun zu untersuchen, ob die blaue Lösung des Sylvestrens in alkoholischer Schwefelsäure ein ähnliches Spectrum zeigt.

Die beiden äusserlich ganz ähnlichen Kohlenwasserstoffe Dihydrobenzol und Tetrahydrobenzol sind daher durch diese Reactionen leicht von einander zu unterscheiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1840.

Dihydrobenzol giebt ein krystallisirendes Tetrabromid und färbt sich mit alkoholischer Schwefelsäure blau.

Tetrahydrobenzol liefert ein flüssiges Dibromid und färbt sich mit alkoholischer Schwefelsäure gelb.

Ich hatte gehofft, durch Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff aus dem Dibromid des Tetrahydrobenzols die Constitution des Dihydrobenzols feststellen zu können, da ein auf diesem Wege gebildetes Dihydrobenzol die beiden doppelten Bindungen in benachbarter Stellung enthalten muss. Diese Erwartung hat sich aber nur theilweise erfüllt, da der beim Erhitzen des Dibromids mit Chinolin erhaltene Kohlenwasserstoff bei der Auflösung in alkoholischer Schwefelsäure zwar das dem Dihydrobenzol entsprechende Absorptionsspectrum zeigt, andererseits aber nur zwei Atome Brom aufnimmt. Die Reaction verläuft daher hauptsächlich in dem Sinne, dass freies Brom abgespalten wird, während sich Dihydrobenzol nur in Spuren bildet. Die Uebereinstimmung des Spectrums mit dem des aus Chinit gewonnenen Dihydrobenzols, macht es indessen bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, dass die beiden doppelten Bindungen in diesem Kohlenwasserstoff benachbart sind.

Von den einfachsten Derivaten des Hexahydrobenzols ist das Keton jedenfalls leicht durch Oxydation des Alkohols zu erhalten, analog der Ueberführung des Menthols in Menthon. Da andererseits die Bildung von Suberon aus Korkeäure, sowie die von Semmler<sup>1)</sup> beobachtete Ueberführung der Methyladipinsäure in Methylketopentamethylen es wahrscheinlich machte, dass die normale Pimelinsäure bei der Destillation mit Natronkalk das Keton des Hexamethylens liefert, habe ich die Ausführung dieses Versuches in Angriff genommen und das Ketohexamethylen als ein bei 155° corr. siedendes Oel von schwachem Pfeffermünzgeruch erhalten.

Aus dem Succinylobernsteinsäureäther sind jetzt alle Hydrirungsstufen des Benzols dargestellt worden, und es fehlt zur Vervollständigung dieses Kapitels nur noch die Auffindung des zweiten stellungsisomeren Dihydrobenzols, wenn man in Uebereinstimmung mit den von mir bei dem Studium der hydrirten Benzolcarbonsäuren gewonnenen Resultaten annimmt, dass alle Reductionsproducte des Benzols nur doppelte Bindungen enthalten.

Hrn. Dr. Dieckmann, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich für seine ebenso eifrige wie erfolgreiche Hülfe meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3517.

**46. Adolf Baeyer: Synthese eines Dihydrocymols.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wiss. zu München.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In der Mittheilung über Synthese des Dihydroparaxylols<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass man durch Behandlung des Natriumsuccinylobernsteinsäureäthers mit Jodmethyl den Dimethylsuccinylobernsteinsäureäther erhalten kann. Nach derselben Methode sind folgende dialkylierte Succinylobernsteinsäureäther dargestellt worden.

**Diäthylsuccinylobernsteinsäureäther**

siedet bei 215° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 65–66°, die cis-Verbindung ist ein Oel.

**Di-n-propylsuccinylobernsteinsäureäther**

siedet bei 217–218° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 86–87°, die cis-Verbindung ist ein Oel.

**Di-iso-propylsuccinylobernsteinsäureäther**

siedet bei 215–220° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 116–117°, die cis-Verbindung ist ein Oel.

Aus diesen Aethern können die dialkylierten Diketone durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Reduction mit Natrium in die betreffenden Chinite übergeführt werden. Letztere liefern endlich bei der Behandlung mit Bromwasserstoff Dibromide, welche beim Kochen mit Chinolin in die Dihydroverbindungen der betreffenden Homologen des Benzols übergehen. Als Beispiel seien die Eigenschaften der Diäthylverbindungen angeführt.

Diäthyl-diketon in der trans-Form schmilzt bei 49–50°, in der cis-Form bei ca. 12°. Der Chinin ist syrupös. Die Bromide sind Oele. Das Dihydrodiäthylbenzol siedet bei 180–185° uncorr. und riecht terpenartig.

Zur Darstellung gemischter Alkylverbindungen, z. B. des Isopropylmethyläthers, war zunächst die der Monoalkylverbindungen nöthig. Man erhält dieselben durch Erhitzen eines Gemenges von Succinylobernsteinsäureäther und der Natriumverbindung desselben mit den Jodalkylen.

Die Monoalkyläther sind alle flüssig und lösen sich ohne Zersetzung in verdünnten Alkalien, was bei den Dialkyläthern selbstverständlich nicht der Fall ist. Sie liefern alle Diketone, Chinite und Dihydrobenzole mit einer Alkylgruppe. Die Methylverbindung siedet unter 15 mm Druck bei 181–182°, die Mono-n-propyl- und Isopropylverbindung bei circa 200°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2122.

Gemischte Alkylverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

Da das Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Aethers ausserordentlich viel leichter einwirkt als das Jodpropyl, kann man die gemischten Verbindungen nicht durch gleichzeitige Einwirkung beider Jodide erhalten. Ebenso wenig war es möglich, die Propylgruppe in die Monomethylverbindung einzuführen. Dagegen gelang die Darstellung von Methyl-Propylverbindungen durch Erhitzen der Natriumverbindung des Monopropyläthers mit Jodmethyl. Zu diesem Zweck erhitzt man die mit der berechneten Menge alkoholfreien Natriumalkoholats und Jodmethyl versetzte Benzollösung des Monopropyläthers 4—5 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur. Der in Natronlauge unlösliche Theil des Reactionproductes wird darauf im Vacuum fractionirt.

Methyl-*n*-propylsuccinylobernsteinsäureäther

ist ein farbloses Oel, welches unter 15 mm Druck bei 195—200° siedet. Das Diketon schmilzt im rohen Zustande bei circa 80° und ist in Wasser schwer löslich.

Methyl-*iso*-propylsuccinylobernsteinsäureäther

ist ein farbloses Oel und siedet unter 15 mm Druck bei 195—200°. Das Diketon schmilzt in der *trans*-Form bei 64—65°, die andere scheint ölig zu sein. Schwerlöslich. Chinin und Dibromide sind ölig. Das Dibromid liefert endlich beim Erhitzen mit Chinolin das

Methyl-*isopropyl*-dihydrobenzol oder Dihydrocymol.

Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes wurde bei 174° corr. gefunden, doch war derselbe noch etwas feucht<sup>1)</sup>.

Das Dihydrocymol riecht sehr schwach terpeninartig und verharzt sehr schnell an der Luft. Es entfärbt Permanganat augenblicklich und addirt Brom wie ein Terpen, das Bromid war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen. Als der Kohlenwasserstoff über eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit geschichtet wurde, bildeten sich beim vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine Krystalle, wie ich dieses beim synthetischen Dihydroparaxylol beobachtet habe.

Dieses Verhalten, sowie der niedrige Siedepunkt sprechen nicht dafür, dass der Körper mit dem Terpinen, mit welchem er sonst grosse Aehnlichkeit besitzt, identisch ist.

<sup>1)</sup> Die Correctur des Siedepunktes nimmt man am besten so vor, dass man eine Flüssigkeit von ähnlichem aber genau bekanntem Siedepunkt — in diesem Falle z. B. Cymol — in demselben Apparat destillirt. Man eliminiert auf diese Weise nicht nur die Fehler des Thermometers, sondern auch den Einfluss des Barometerstandes. Es wäre wünschenswerth, dass Sammlungen derartiger Flüssigkeiten käuflich zu haben wären, wie z. B. Härteskalen.

Bei der kleinen Menge von Material, welche mir zu Gebote stand, war ich indessen nicht im Stande, die Versuche zu wiederholen, um mit Bestimmtheit zu constatiren, ob das synthetische Dihydrocymol Terpinen oder ein noch unbekanntes Terpen ist. Jedenfalls gehört es aber sowohl seiner Entstehung als auch seinem Verhalten nach unzweifelhaft zur Klasse der Terpene, sodass hiermit endlich das Problem der künstlichen Darstellung eines Terpentins aus den einfachsten Materialien — Essigsäure oder Aceton oder Bernsteinsäure — definitiv gelöst ist.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Villiger, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, für seine ebenso eifrige wie erfolgreiche Hilfe meinen besten Dank.

47. P. Melikoff und Ch. Schwalbe: Chemische Untersuchung des Meteoriten von Grossliebenthal.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Der Meteorit, welcher als Gegenstand unserer Untersuchung diente, fiel am 7./19. November 1881, 7 Uhr Morgens, beim Dorfe »Grossliebenthal«, unweit Odessa, nieder.

Die Erläuterung der näheren Umstände, unter welchen dieser Fall stattfand, scheint hier insofern unnöthig, als Daubrée hiervon seiner Zeit in den Compt. rend. 1884, p. 323 schon Mittheilung machte. Daubrée zählt diesen Meteoriten seinem Aeusseren nach zu den »Sporadosidères oligosidères«, während nach Meunier solcher dem Typus »Lucéite« der Abtheilung »Oligosidères« angehört.

Der Meteorit wiegt über 8 kg. Seine Oberfläche stellt ein unregelmässiges Polyeder mit einer schwarzen 1 bis 1.5 mm dicken Rinde dar. Die Hauptmasse des Meteoriten ist hell aschgrau und feinkörnig. Aus derselben glänzen viele unregelmässige, eckige Metallkörner hervor, die vom Magneten angezogen werden. Ihre Grösse erreicht ungefähr 2 mm. Ausserdem sind in der Hauptmasse stellenweise noch Schwefeleisenkörner und schwarze kleine Krystalle von Chromeisenstein wahrnehmbar.

Der Meteorit ist im Mineralogischen Cabinet der Neurussischen Universität aufbewahrt, und war Herr Professor R. Prendel, Verwalter dieses Cabinets, so freundlich, ein Bruchstück uns zur Untersuchung freizustellen.

Das spec. Gewicht des grob zerriebenen Meteoriten wurde mittels Pyknometers bestimmt, indem die Luft im Vacuum entfernt wurde. Die Bestimmung ergab:

bei 20° C. spec. Gew. = 3.584.

Zur chemischen Untersuchung wurde ein ganzes von innen genommenes Stück des Meteoriten in einem Achatmörser fein zerrieben: die Silikatmasse zerrieb sich sehr leicht, die metallischen Körner dagegen zerkleinerten sich bedeutend schwerer und wurden unter der Mörserkeule platt. Nachdem wir eine genügende Menge des mehr oder weniger gleichartigen feinen Pulvers vorbereitet hatten, schritten wir zur chemischen Analyse.

Das feine Pulver wurde in einer Platinschale mit Salzsäure bearbeitet. Die Reaction wurde anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur und dann unter Erwärmen ausgeführt. Die Salzsäure rief eine bedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoff und freiem Wasserstoff hervor, was eben auf das Vorhandensein von Schwefeleisen und gediegenem Metall deutlich hinwies. Ein Theil des Meteoritpulvers zersetzte sich dabei unter Ausscheidung von Kieselsäure, während der übrige Theil unzersetzt blieb.

Da wir es für überflüssig erachten, alle analytischen Methoden, die wir bei der Untersuchung anwandten, ausführlich zu detailliren, gehen wir direct zur Erläuterung der Resultate der Untersuchung über. Zu diesem Behufe bezeichnen wir den durch Salzsäure zersetzlichen Theil des Meteoriten mit A und den durch solche unzersetzbaren Theil mit B. Die Menge des letzteren bestimmten wir direct aus seinem Gewichte, und aus der Differenz berechneten wir den Theil A.

Es besteht demnach der Meteorit aus:

Theil A (durch Salzsäure zersetzbar)	58.72 pCt.
Theil B (durch Salzsäure unzersetzbar)	41.18 »
Hygroskopisches Wasser	0.10 »
	<u>100.00 pCt.</u>

#### Analyse des Theiles A.

Die Resultate der Analyse dieses Theiles sind:

	SiO <sub>2</sub>	16.46 pCt.
	MgO	16.49 »
	CaO	0.52 »
die Gesamtmenge des Eisens berechnet auf	FeO	23.56 »
	Ni (Spuren von CO)	1.29 »
	MnO	0.12 »
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 »
	Nä <sub>2</sub> O	} . . . . . Spuren
	K <sub>2</sub> O	
	Cr	

Metalle, die sich durch H<sub>2</sub>S ausscheiden

Die Kieselsäure dieses Theiles wurde vom Theile B durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat und Zersetzung des dabei entstandenen Natronsalzes mit Chlorwasserstoffsäure getrennt. Nach der Gewichtsbestimmung wurde die Reinheit der Kieselsäure geprüft.

Da der Theil A ausser löslichen Silikaten auch Schwefeleisen und gediegene Metalle enthält, so mussten wir, bevor wir die Natur der Silikate feststellten, die Quantität des Schwefeleisens und der gediegenen Metalle bestimmen.

Die Ermittlung des Schwefels wurde zweifach ausgeführt. Erstens wurde die Gesamtmenge des Schwefels durch Schmelzen des Meteoritpulvers mit chemisch reinem Natriumcarbonat und Kaliumchlorat festgestellt, und dann bestimmten wir die Quantität des Schwefels, welcher — beim Bearbeiten des Meteoritpulvers mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure — als Schwefelwasserstoff entweicht. Zu diesem Zwecke wurde der entweichende Schwefelwasserstoff durch Bromwasser zu Schwefelsäure oxydirt. Die Bestimmung nach der ersten Art ergab Schwefel = 2.72 pCt. (berechnet auf 100 Th. des Meteoritpulvers), während die Bestimmung nach der zweiten Art nur 2.29 pCt. Schwefel ergab.

Die zweifache Bestimmung des Schwefels wurde unternommen, um die Formel des im Meteoriten vorhandenen Schwefeleisens festzustellen. Eine derartige Bestimmung der chemischen Formel des Schwefeleisens kann aber nicht für ganz fehlerfrei betrachtet werden, da der freie Wasserstoff, der beim Bearbeiten des Meteoritpulvers mit Salzsäure durch die Einwirkung der Säure auf gediegene Metalle entweicht, und der durch die Einwirkung der Säure auf Schwefeleisen entstehende Schwefel leicht eine Bildung von Schwefelwasserstoff hervorbringen können. Dieser etwaige Fehler wird aber beim vorsichtigen Verfahren fast ganz beseitigt. Und wirklich, als wir die Reaction vom Anfange schon unter Erwärmen ausführten und fast die ganze Flüssigkeit aus dem Kolben, in welchem die Bearbeitung des Meteoritpulvers mit Salzsäure stattfand, abdestillirten, erhielten wir für den Schwefel ein Resultat (2.69 pCt.), das mit dem beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat erhaltenen Resultate (2.72 pCt.) vollkommen stimmte. Berücksichtigten wir aber, dass Schwefeleisen sich viel leichter und schneller in Säuren löst, als gediegene Metalle, und führten demnach die Bearbeitung des Meteoritpulvers mit Salzsäure anfangs ohne Erwärmen und dann unter schwachem, langsamen und allmählichen Erwärmen aus, wodurch sowohl die Bildung von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff, als das mechanische Fortreissen von Schwefel fast ganz vermieden wurde, so erhielten wir aus drei Bestimmungen folgende Resultate:

I. S = 2.27 pCt.      II. S = 2.29 pCt.      III. S = 2.31 pCt.

Aus allen angeführten Resultaten folgt der Schluss, dass sich Schwefeleisen in unserem Meteoriten als  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  befindet. Die Quantität desselben beträgt 6.73 pCt. (4.01 pCt. Fe und 2.72 pCt. S, auf 100 Th. des Meteoritpulvers berechnet).

Zur Bestimmung der Menge der gediegenen Metalle wählten wir aus einer ganzen Reihe von verschiedenen Methoden diejenige von Boussingault<sup>1)</sup>, die er zur Analyse des Stahles vorschlägt und die zuerst Nauckhoff zur Trennung der gediegenen Metalle in Meteoriten anwendete. Die Bestimmung nach dieser Methode ergab folgende Resultate:

Berechnet	Berechnet
auf 100 Th. des Meteoritpulvers	auf 100 Th. des Nickeleisens
Fe = 6.80 pCt.	Fe = 83.33 pCt.
Ni = 1.36 ,	Ni = 16.67 ,

Die Quantität des Nickels ist der oben erwähnten, bei der Gesamtanalyse des Theiles A erhaltenen Menge desselben (1.29 pCt.) fast gleich. Auf Grund dieser Resultate kann für das Nickeleisen die Formel  $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$  angenommen werden.

Der zersetzbare Theil des Meteoriten enthält ausserdem auch Phosphor und zwar: Phosphorsäure und Phosphoreisen (Schreibersit). Bei der Ermittlung der Gesamtmenge des Phosphors erhielten wir  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.25$  pCt. (berechnet auf 100 Th. des Meteoritpulvers), während die Bestimmung des Phosphors in den durch Magnet getrennten und möglichst von den Silikatpartikeln gereinigten Metallkörnern 0.02 pCt. Phosphor ergab; die Quantität der Phosphorsäure beträgt somit nur 0.21 pCt. Die Bestimmung des Chlors, dessen Vorhandensein in unserem Meteoriten wir eher der tellurischen Herkunft, als der kosmischen zuschreiben, ergab  $\text{Cl} = 0.04$  pCt.

Nachdem wir einerseits die Gesamtmenge des Eisens und andererseits die Quantität des Schwefeleisens und der gediegenen Metalle festgestellt hatten, wurde uns die Bestimmung der Menge des Eisenoxyduls, welches in den löslichen Silikaten als Bestandtheil vorhanden ist, ermöglicht.

Die Gesamtmenge des Eisens auf  $\text{FeO}$  umgerechnet = 23.56 pCt.; den 6.80 pCt. gediegenen Eisens und den 6.73 pCt. des  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  entsprechen 13.90 pCt.  $\text{FeO}$ ; es bleibt also für die Silikate  $\text{FeO} = 9.66$  pCt.

Laut allen angeführten Resultaten besteht der durch Salzsäure zersetzbare Theil A (58.72 pCt. des ganzen Meteoriten) aus:

<sup>1)</sup> Etudes sur la transformation du fer en acier etc., Paris 1875, p. 3.



		$\left. \begin{matrix} \text{Fe}_7\text{S}_8 \\ \text{Fe}_{11}\text{Ni}_2 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} \text{Fe} = 4.01 \text{ pCt.} \\ \text{S} = 2.72 \text{ ,} \\ \text{Fe} = 6.80 \text{ pCt.} \\ \text{Ni (Spuren von Co)} = 1.36 \text{ pCt.} \end{matrix} \right\}$		
15.16 pCt.				6.73 pCt.	
		P		0.02	,
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.21	,
		Cl		0.04	,
		Cr und Metalle, die sich durch H <sub>2</sub> S ausscheiden		Spuren	
		SiO <sub>2</sub>		16.46	,
		MgO		16.49	,
		CaO		0.52	,
43.30 pCt.	Silikat	FeO		9.66	,
		MnO		0.12	,
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.05	,
		Na <sub>2</sub> O und K <sub>2</sub> O		Spuren	
58.46 pCt.				58.46 pCt.	

Die unbedeutende Differenz zwischen den früher ausgerechneten 58.72 pCt. und dem wirklichen Resultate (58.46 pCt.) rührt davon her, dass wir manche Spuren von Alkali, Chrom und Metallen, die sich durch Schwefelwasserstoff ausscheiden, quantitativ nicht bestimmen konnten. Die geringe Menge von Thonerde (0.05 pCt.) betrachten wir als Beigemisch zum Silikate.

Die Zusammensetzung des löslichen Silikates stellt sich wie folgt heraus:

Auf 100 Th. des Silikates	Sauerstoff
SiO <sub>2</sub> 38.06	20.30 pCt.
MgO 38.12	15.25 pCt.
CaO 1.20	0.34 ,
FeO 22.34	4.96 ,
MnO 0.28	0.06 20.61 pCt.
100.00	

Aus dem Verhältnisse des Sauerstoffes der Kieselsäure zum Sauerstoffe der Basen (1:1) ist ersichtlich, dass das lösliche Silikat ein Monosilikat ist, während der vorherrschende Gehalt von MgO und FeO uns zur Annahme berechtigt, dass es einen Olivin von folgender Zusammensetzung darstellt:  $\left\{ \begin{matrix} 3 (\text{MgO})_2\text{SiO}_2 \\ (\text{FeO})_2\text{SiO}_2 \end{matrix} \right\}$ , worin ein geringer Theil von MgO durch CaO und ein unbedeutender Theil von FeO durch MnO ersetzt ist.

#### Analyse des Theiles B.

Der durch Salzsäure unzersetzbare Theil B wurde auf doppelte Weise untersucht: eine Portion wurde mit Kalinatroncarbonat geschmolzen, die andere mit Flussäure bearbeitet. Die Analyse dieser zwei Portionen ergab folgende Resultate:

Auf 100 Theile des Meteoritpulvers berechnet.

SiO <sub>2</sub>	23.11 pCt.
MgO	6.48 »
CaO	1.76 »
FeO	4.16 »
MnO	0.41 »
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.40 »
Na <sub>2</sub> O	1.30 »
K <sub>2</sub> O	0.45 »
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80 »
Chrom Eisenstein FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.12 »
	40.99 pCt.

Das Vorhandensein von Chrom in der Lösung der Schmelze erklärt sich daraus, dass beim starken und anhaltenden Schmelzen mit Kalinatroncarbonat, welches zum Zersetzen der schwer auflösbaren Silikate erforderlich war, auch ein bedeutender Theil des Chromeiseneisens zersetzt wurde. Davon, dass dieses wirklich der Fall war, überzeugten wir uns bei der Bestimmung des Alkalis durch Zersetzen des Theiles B mit Flusssäure, wobei nur geringe Spuren von Chrom in Lösung gingen. Deshalb fügten wir die ganze Menge von Chromoxyd (0.80 pCt.) sammt einer entsprechenden Quantität von Eisenoxydul (0.38 pCt.) dem Chromeiseneisen zu und dann ergab sich folgende Zusammensetzung des Theiles B:

Chrom Eisenstein FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.30 pCt.
SiO <sub>2</sub>	23.11 pCt.
MgO	6.48 »
CaO	1.76 »
FeO	3.78 »
MnO	0.41 »
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.40 »
Na <sub>2</sub> O	1.30 »
K <sub>2</sub> O	0.45 »
	39.69 »
	40.99 pCt.

Die unlöslichen Silikate (39.69 pCt. der ganzen Meteoriten), auf 100 Theile derselben berechnet, bestehen aus:

SiO <sub>2</sub>	58.23 pCt.	Sauerstoff	31.06 pCt.
MgO	16.32 »		6.53 pCt.
CaO	4.43 »		1.27 »
FeO	9.52 »		2.11 »
MnO	1.04 »		0.23 »
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.05 »		2.85 »
Na <sub>2</sub> O	3.28 »		0.85 »
K <sub>2</sub> O	1.13 »		0.19 »
	100.00 pCt.		14.03 »

Das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zum Sauerstoff der Basen (31:14) weist darauf hin, dass die unlöslichen Silikate eine Mischung von Bisilikat und Trisilikat darstellen. Obwohl manche Forscher das Vorhandensein von Trisilikaten in Meteoriten bestreiten, veranlassen uns viele Analysen anderer analoger Meteoriten, sowie die Analyse unseres Meteoriten, dennoch das Vorhandensein von Trisilikaten der Feldspathgruppe in einigen Meteoriten anzunehmen. Zu Gunsten einer solchen Annahme spricht nicht nur der Ueberschuss von Kieselsäure in unserem Meteoriten, sondern auch der bedeutende Gehalt an Thonerde und Alkali.

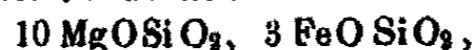
Unter dieser Annahme vertheilen sich die unlöslichen Silikate folgendermassen: die ganze Quantität der Thonerde (2.40 pCt.), des Natrons (1.30 pCt.) und des Kalis (0.45 pCt.) sammt einer entsprechenden Menge von Kieselsäure (8.67 pCt.), zusammen also 12.82 pCt. des ganzen Meteoriten stellen ein Trisilikat dar und zwar einen Albit von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , worin ein Theil  $\text{Na}_2\text{O}$  durch  $\text{K}_2\text{O}$  ersetzt ist, während das Uebrige und zwar

$\text{SiO}_2$ . . . . .	14.44 pCt.
$\text{MgO}$ . . . . .	6.48 »
$\text{CaO}$ . . . . .	1.76 »
$\text{FeO}$ . . . . .	3.78 »
$\text{MnO}$ . . . . .	0.41 »

zusammen 26.87 pCt.

des Meteoriten ein Bisilikat bilden.

Dieses Bisilikat ist ein Broncit von der Zusammensetzung:



worin ein Theil  $\text{MgO}$  durch  $\text{CaO}$  und ein Theil  $\text{FeO}$  durch  $\text{MnO}$  ersetzt ist.

Das spec. Gewicht der unlöslichen Silikate ist 3.179.

Die ganze Silikatmasse (Olivin — 43.30 pCt., Broncit — 26.87 pCt. und Albit — 12.82 pCt.) beträgt also 82.99 pCt. des Meteoriten.

Die Zusammensetzung des ganzen Meteoriten drückt sich folgendermassen aus:

0.10 pCt.	Hygroskopisches Wasser . . . . .	0.10 pCt.			
82.99 »	Silikatmasse {	$\text{SiO}_2$ . . . . .	39.57 »		
		$\text{MgO}$ . . . . .	22.97 »		
		$\text{CaO}$ . . . . .	2.28 »		
		$\text{FeO}$ . . . . .	13.44 »		
		$\text{MnO}$ . . . . .	0.53 »		
		$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	2.45 »		
		$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	1.30 »		
		$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0.45 »		
		16.46 »	{	Schwefeleisen, $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . . . . .	6.73 »
				Nickeleisen, $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_2$ (Spuren von Co) . . . . .	8.16 »
Chromisenstein, $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . . . . .	1.30 »				
Phosphor . . . . .	0.02 »				
Phosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	0.21 »				
		Chlor . . . . .	0.04 »		
		Cr u. Metalle, die sich durch $\text{H}_2\text{S}$ ausscheiden	Spuren		
99.55 pCt.			99.35 pCt.		

Als charakteristische Eigenschaften unseres Meteoriten ist das Vorhandensein von sauren Silikaten (Trisilikaten) und der hervorragende Gehalt von nickelreichem Nickeleisen, von Schwefeleisen und von Chromeisenstein zu bemerken.

Odessa, Universität.

**48. O. Manasse: Ueber die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid und über die Campherdioxime.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Das letzte Heft der Berichte enthält eine kurze Abhandlung von Herrn Angelo Angeli, welcher die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid durch concentrirte Schwefelsäure beschreibt. Obwohl ich die gleiche Reaction schon vor mehr als Jahresfrist beobachtet habe, nahm ich doch von einer Publication derselben aus verschiedenen Gründen Abstand. In den Annalen wird demnächst eine ausführlichere Arbeit von Herrn Prof. Claisen und mir über den Nitrosocampher erscheinen, deren Einsendung sich leider durch des Ersteren Uebersiedelung nach Aachen längere Zeit verzögerte und erst im December vorigen Jahres erfolgen konnte. Im Anschluss an diese Arbeit sollten einige neuere Versuche über den Nitrosocampher nebst der in Frage stehenden Reaction zusammenfassend beschrieben werden.

Zu diesem Aufschub glaubte ich mich um so eher berechtigt, als wir uns seinerzeit die weitere Untersuchung des Nitrosocamphers ausdrücklich vorbehalten haben<sup>1)</sup>. Wenn nun auch seitdem bald vier Jahre verstrichen sind, so hätte Herr Angeli sich doch in Anbetracht, dass der Nitrosocampher ein von Claisen und mir entdeckter Körper ist, mit uns über seine Absichten verständigen können, anstatt ohne Erwähnung unserer Arbeit sich das Studium dieser Verbindung zu reserviren.

Die Publication des Herrn Angeli nöthigt mich daher, meine theilweise noch lückenhaften Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, um die Richtung anzudeuten, nach der ich die Untersuchung des Nitrosocamphers zu verfolgen gedenke.

Was die Umlagerung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid betrifft, so kann ich die Beobachtungen von Angeli nur bestätigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 532. Die Stelle lautet wörtlich: »Ueber Reactionen und Umwandlungsproducte des Nitrosocamphers hoffen wir bald berichten zu können«.

In besonders charakteristischer Weise geht die Umwandlung vor sich, wenn man die Nitrosoverbindung mit etwas concentrirter Schwefelsäure überschichtet. Nach wenigen Sekunden erfolgt eine explosionsartige Reaction, so dass bei Anwendung grösserer Substanzmengen die Masse bisweilen aus dem Gefäss geschleudert wird. Giesst man nun das geschwärzte Reactionsproduct in wenig Wasser, so scheidet sich das Imid pulverförmig ab und ist durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein und weiss zu erhalten. Aus der schwefelsauren Lösung kann man den Rest durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern gewinnen.

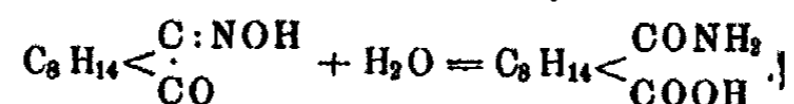
Aus 2 g Nitrosocampher erhielt ich so 1.3 g reines Imid vom Schmelzpunkt  $240^{\circ}$ .

Ber. für  $C_{10}H_{15}O_2N$  Proc.: N 7.73; gef. Proc.: N 7.95.

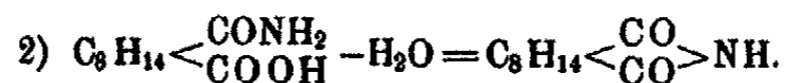
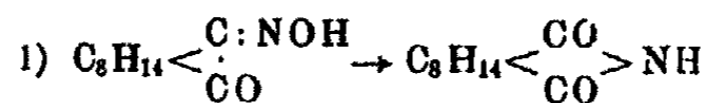
Die Umlagerung vollzieht sich auch unter dem Einfluss der Beckmann'schen Mischung.

Eine Lösung von 2 g Nitrosocampher in 20 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid wurde mit trockener Salzsäure gesättigt und drei Stunden im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Das gelbbraune Gemisch schied alsdann nach dem Neutralisiren mit Soda nebst etwas Harz das Camphersäureimid in feinen weissen Kryställchen ab, die bei  $240^{\circ}$  schmolzen.

In untergeordneter Menge bildet sich die Verbindung sogar schon beim Erwärmen des Nitrosocampfers mit concentrirter Salzsäure; der Hauptantheil des Letzteren nimmt jedoch unter dem Einfluss der Säure 1 Mol. Wasser auf und geht in Campheraminsäure über<sup>1)</sup>:



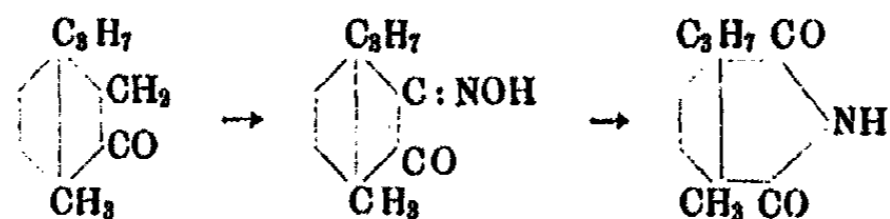
Dabei ist einstweilen als unentschieden zu betrachten, ob die Bildung des Imids durch Umlagerung oder durch Wasserabspaltung aus der Aminsäure vor sich geht.



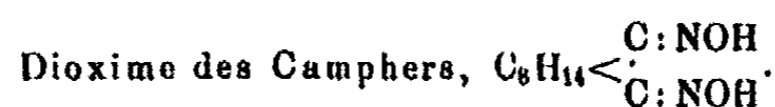
Von entscheidender Wichtigkeit für die Lösung der Campherfrage, die allmählich eine ganze Literatur von bisweilen nur historischem Werth erzeugt hat, scheinen mir die besprochenen Reactionen nicht zu sein. Es erhellt aus ihnen nur, dass der Uebergang vom Campher zur Camphersäure verhältnissmässig leicht und ohne tiefgreifende moleculare Veränderungen vor sich geht.

<sup>1)</sup> Die nähere Beschreibung dieser Reaction findet sich in der den Analen eingesandten Arbeit.

Legt man die Brühl'sche Ditetramethylenformel zu Grunde, so erklärt sich die Schliessung des einmal geöffneten stickstoffhaltigen Vierrings in einen Fünfring nicht allzu gezwungen:

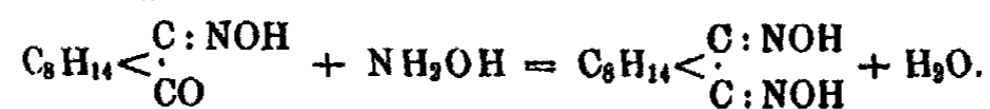


Dennoch dürfte es unstatthaft sein, deshalb die Brühl'sche Formel als den einzig richtigen Ausdruck der Constitution des Camphers zu betrachten. So lange man nicht einmal das dem Campher zu Grunde liegende Ringsystem genau kennt, ist der Entscheid für die eine oder die andere Formel nicht mit Sicherheit zu treffen.



Die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrosocampher bietet insofern einiges Interesse, als sie zu Isomerien führt, wie sie in der Camphergruppe bisher noch unbekannt waren. Da meine Versuche über die stereoisomeren Dioxime des Camphers noch nicht abgeschlossen sind, so kann ich einstweilen nur in gedrängter Kürze die bisherigen Ergebnisse zusammenstellen. Auch von theoretischen Erörterungen über die Art und Weise der Isomerie muss abgesehen werden, bis die Untersuchung darüber endgültig abgeschlossen ist.

Bisher ist es mir gelungen, mit einiger Sicherheit drei isomere Campherdioxime nachzuweisen. Zwei derselben entstehen, wenn man essigsaures, das dritte, wenn man freies Hydroxylamin auf Nitrosocampher einwirken lässt. Die Reaction vollzieht sich natürlich nach der Gleichung:



#### $\alpha$ - und $\beta$ -Dioxim.

14 g salzsaures Hydroxylamin und 28 g krystallisiertes Natriumacetat werden zusammen in soviel heissem Wasser gelöst, dass beim Hinzufügen einer Lösung von 18 g Nitrosocampher in 30 ccm Alkohol keine Ausscheidung von Chlornatrium erfolgt. Nach fünfständigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet; das ausgeschiedene Gemenge der Dioxime, eine weisse krystallinische Masse, wird abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Geringe Mengen desselben sind noch in der Mutterlauge enthalten und können durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt werden. Am besten trennt man die beiden Isomeren durch Schütteln mit kaltem Alkohol: dabei geht das eine Dioxim ( $\alpha$ ) in Lösung, das zweite ( $\beta$ ) bleibt zurück. Schon

nach einmaligem Behandeln mit Alkohol ist die Trennung eine nahezu vollständige.

$\alpha$ -Dioxim fällt aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser aus. Schmelzpunkt 181–182° unter Zersetzung. Zur Analyse noch einmal aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

Ber. für  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  Proc.: N 14.28; gef. Proc.: N 14.34.

$\beta$ -Dioxim. Zur Analyse aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 220–221° unter Zersetzung.

Ber. für  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  Proc.: N 14.28; gef. Proc.: N 14.21, 14.33.

#### $\gamma$ -Dioxim.

1 Mol. Nitrosocampher wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit 2–3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Die alkalisch gemachte gelbe Lösung erwärmt man alsdann einige Stunden auf etwa 60° und lässt ein paar Tage stehen. Das Dioxim fällt durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure anfangs als Oel nieder, das aber bald erstarrt. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einigem Stehen weitere Mengen in schneeweissen Krystallblättchen ab.

Aus Benzol umkrystallisiert schmilzt die Verbindung bei 131–132° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich nicht zersetzt. Erhitzt man höher, so wird sie wieder fest und schmilzt nun unter Zersetzung bei 181–182°, also bei dem Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Dioxims. Das  $\gamma$ -Dioxim wandelt sich demnach durch Schmelzen in das  $\alpha$ -Dioxim um. Von den drei Isomeren scheint überhaupt die  $\gamma$ -Verbindung weitaus am labilsten zu sein.

Zur Analyse wurde das  $\gamma$ -Dioxim aus Benzol umkrystallisiert.

Ber. für  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  Proc.: N 14.28, C 61.23, H 8.11; gefunden Proc.: N 14, 14.11, C 61.11, 61.6, H 8.32, 8.42.

#### Vergleich der drei Dioxime.

In Natronlauge lösen sich alle drei Verbindungen farblos und fallen durch Ansäuern als weisse krystallinische Pulver nieder.

#### Verhalten gegen Wasser.

$\alpha$ -Dioxim. Sehr wenig löslich.

$\beta$ -Dioxim. Gar nicht löslich.

$\gamma$ -Dioxim. In kochendem Wasser leicht löslich.

#### Verhalten gegen Alkohol.

$\alpha$ -Dioxim. Löst sich leicht.

$\beta$ -Dioxim. Kalt unlöslich, in kochendem Alkohol etwas löslich.

$\gamma$ -Dioxim. Schon in der Kälte sehr leicht löslich.

Die Löslichkeitsverhältnisse anderen Solventien gegenüber wie Aether, Benzol etc. sind ganz ähnliche.

#### Verhalten gegen Soda.

$\alpha$ -Dioxim. Löst sich beim Kochen leicht.

$\beta$ -Dioxim. Löst sich nur sehr wenig beim Kochen, denn es fallen beim Ansäuern der filtrirten Lösung nur geringe Mengen Dioxim wieder aus.

$\gamma$ -Dioxim. Löst sich leicht schon in der Kälte.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Dioxime gegen concentrirte Schwefelsäure.

Während  $\alpha$  und  $\beta$  durch 6stündiges Erhitzen mit viel concentrirter Schwefelsäure auf  $65^\circ$  absolut nicht verändert werden, wandelt sich das  $\gamma$ -Dioxim unter dem Einfluss der Säure in  $\alpha$ -Dioxim vom Schmp.  $181-182^\circ$  um.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxim werden aus ihrer schwefelsauren Lösung quantitativ wieder zurückgewonnen.

Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Ich habe auch bereits die Reduction der Dioxime in Angriff genommen, um zum Orthodiamin des Camphers, dem Bornylendiamin zu gelangen.

#### 49. C. Liebermann: Ueber das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Januar vom Verfasser.)

Wie Herr stud. L. Meyer kürzlich<sup>1)</sup> mitgetheilt hat, war es ihm in einer auf meine Veranlassung unternommenen Versuchsreihe gelungen, das Zimmtsäuredibromid (die Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure) mittels des Strychninsalzes in zwei optisch entgegengesetzte Modificationen zu zerlegen. Unmittelbar vorher hatte auch schon E. Erlenmeyer jun.<sup>2)</sup> die Spaltbarkeit des Zimmtsäuredibromides in die optisch activen Modificationen beiläufig erwähnt, ohne indessen seine Zerlegungsmethode anzugeben. Auch über die Grösse des Rotationsvermögens hatte er sich nur soweit geäußert, dass sie ungefähr so stark wie die der Weinsäure sei. Obwohl die letztere Angabe mit Meyer's Resultaten, der  $\alpha_D = -13.1^\circ$  und  $+14^\circ$  in maximo gefunden hatte, leidlich übereinstimmt, machte doch schon Meyer selbst darauf aufmerksam, dass zur sicheren Feststellung des Rotationsvermögens noch weitere Versuche nöthig seien, da wiederholt auch niedrigere Drehungszahlen gefunden waren, und es selbst für die höchstgefundenen Werthe noch nicht sicher feststand, ob sie einer vollständigen Trennung der optisch Isomeren entsprächen, oder ob das Drehungsvermögen nicht vielleicht noch grösser sei.

Da Hr. Meyer die Arbeit nicht fortzusetzen wünschte, habe ich selber sie wieder aufgenommen. Auch meine Versuche mit den von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3121.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 271, 160.



Meyer benutzten Verhältnissen (1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Säure) ergaben ziemlich beträchtliche Schwankungen in dem beobachteten spec. Drehungsvermögen. Die Zahlen blieben meist niedriger als die angegebenen und hingen offenbar von der Concentration und Temperatur der Lösungen ab, aus denen sich die Substanz ausgeschieden hatte. Als in einer Winternacht die Laboratoriumstemperatur auf wenige Grade über 0° gesunken war, enthielt das auskrystallisirte Strychninsalz sogar fast völlig inactive Säure.

Da Versuche mit anderen, in grösserem Maassstabe besser handlichen Alkaloiden — Chinin, Cinchonin — eine Trennung der optisch activen Zimmtsäuredibromide nicht ergaben, kehrte ich zur Benutzung der Strychninsalze mit folgender Abänderung zurück.

Meyer hatte gleiche Moleküle Strychnin und Zimmtsäuredibromid angewendet, wobei das neutrale Salz  $C_{21}H_{22}N_2O_7$ ,  $C_9H_8Br_2O_2$  ausfiel. Ich hatte dann beobachtet, dass die Lösung des Strychnins viel besser verläuft, wenn man dasselbe in die alkoholische Lösung der überschüssigen Säure einträgt, und dass sich dabei, auch bei Anwendung von 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Strychnin nur das obige neutrale Salz abscheidet. Und zwar war die Salzabscheidung bei den unten angegebenen Mischungsverhältnissen nach etwa 20 Stunden beendet, und betrug stets weniger als die Hälfte der Säure in Form des neutralen Strychninsalzes. In der abfiltrirten Mutterlauge, die auch nach Tagen nur noch wenig absetzte, befindet sich dann hauptsächlich freie Säure und nur noch relativ wenig Strychninsalz.

Diese Versuchsanordnung hat für das Arbeiten mit Strychnin schon den grossen Vortheil, dass man für das gleiche Resultat nur die Hälfte des früher erforderlichen Strychnins in Arbeit zu nehmen hat und auch weniger Alkohol braucht, was im vorliegenden Falle, wo man wegen der Zersetzlichkeit des Zimmtsäuredibromids die alkoholischen Lösungen nicht abdampfen darf, von nicht zu unterschätzendem Vortheil ist.

Vor allem leitete mich bei dieser Abänderung der Reaktionsverhältnisse aber der Gedanke, dass von den beiden, dem Strychnin dargebotenen Molekülen Zimmtsäuredibromid das Strychnin sich ausschliesslich oder doch zum überwiegenden Theil desjenigen bemächtigen würde, welches vermöge seiner Drehungsrichtung zur Salzbildung mit ihm am geeignetsten wäre.

Die gefundenen Thatsachen haben diese Voraussetzung vollauf bestätigt, obwohl, wie das Folgende zeigen wird, die Trennung auch hier keineswegs sogleich eine absolute ist. Vielmehr stellt sich stets erst ein gewisser Gleichgewichtszustand her, und es bedarf noch weiterer, sehr langwieriger Fractionirungen mittels Strychnin, um zu reineren, leider darf ich noch nicht sagen reinen, optischen Isomeren zu gelangen.

Betreffs der Ausführung der nachstehenden Versuche möchte ich noch Folgendes vorausschicken. Während Zimmtsäuredibromid in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist, ist das Strychnin darin so schwer löslich (100 Theile Alkohol lösen 0.94 Theile Strychnin), dass die Anwendung seiner alkoholischen Lösung mit Bezug auf die verlangte Endconcentration unthunlich ist. Rührt man andererseits krystallisiertes käufliches Strychnin in die alkoholische Säurelösung ein, so wird ersteres nur sehr wenig und äusserst langsam gelöst, und schliesslich bleibt sehr viel unverändertes Strychnin bei dem bereits ausfallenden Salz. Vorheriges Feinreiben des Strychnins, an sich sehr lästig, ändert daran wenig. Vorzüglich und momentan löst sich aber die erforderliche Strychninmenge in der alkoholischen Säurelösung, wenn man wie folgt, verfährt. Das zuvor abgewogene Strychnin wird mit überschüssiger, reiner Salzsäure und dann mit siedendem Wasser übergossen, bis, event. unter Weitererwärmung, Lösung eingetreten ist. Diese wird noch heiss mit Ammoniak ausgefällt, wobei sich das Strychnin feinkrystallinisch und vorzüglich filtrirbar abscheidet, so dass es sich in kürzester Zeit auswaschen lässt. Aus dem sehr dichten Niederschlag verdrängt man durch zweimaliges Nachspülen mit wenig Alkohol das Wasser — die geringe hierbei in Lösung gehende Menge Strychnin kann man eventuell schon beim Abwiegen berücksichtigen — durchstösst das Filter, und spritzt mit der gewünschten Menge Alkohol das Strychnin in den die Säurelösung enthaltenden Kolben. Diese Art des Verfahrens macht es möglich, selbst mit noch viel geringeren Mengen Alkohol auszukommen, als in den folgenden Versuchen benutzt sind, bei deren Anstellung die Methode zum Theil noch nicht so gut ausgebildet war.

Als geeignete Mischungsverhältnisse erwiesen sich:

20 g Zimmtsäuredibromid, 400 ccm absoluter Alkohol;

11 g Strychnin, 220 ccm absoluter Alkohol.

Die Vorversuche wurden meist mit kleineren absoluten Mengen, z. B. von 5 g Zimmtsäuredibromid ausgehend, angestellt.

Von den zahlreichen, einander sehr ähnlichen Einzelversuchen will ich hier nur das Wichtigste mittheilen.

Im Allgemeinen war die Ausscheidung nach 20 Stunden beendet und betrug, roh gewogen, meist nur  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  des gesammten Zimmtsäuredibromids, verbunden mit der äquimolecularen Strychninmenge. Beim späteren Freimachen der Säure aus dem auskrystallisirten Salz liess sich dies Verhältniss von Strychnin zu Säure durch Wägen der trocknen Säure noch jedesmal besonders controlliren. Zur Gewinnung strychninfreier Säure aus dem Salz genügt es vollständig, das mit Wasser angeschlemmte und mit verdünnter Salzsäure versetzte Salz mit Aether auszuschütteln, und die nochmals mit Wasser geschüttelte ätherische Lösung auf dem Wasserbade zu verdampfen. Die dabei

hinterbleibende Säure erwies sich stets, sowohl nach der directen Stickstoff- als nach der Strychninprobe, als strychninfrei. Meist wurde sie daher ohne weiteres in dieser Form für die Polarisation benutzt, bisweilen auch nach vorherigem Umkrystallisiren durch Lösen in kaltem Alkohol und Fällen mit Wasser.

Ganz ebenso wurde auch die Säure aus den alkoholischen Mutterlaugen, welche von dem ausgeschiedenen Strychninsalz abfiltrirt waren, herausgeholt, nachdem dieselben zuvor mit Wasser stark verdünnt worden waren. Beiläufig wurde festgestellt, dass diese alkoholischen Mutterlaugen neben hauptsächlich freier Säure auch Strychninsalz enthielten.

Die Polarisation wurde stets in alkoholischer, meist 12—15 procentiger Lösung vorgenommen.

Schon der erste Erfolg war ein sehr überraschender; die Säure des auskrystallisirten Strychninsalzes polarisirte  $\alpha_D = +42.3^\circ$ , also ungleich viel stärker als in den Meyer'schen Versuchen. Auffallend ist dabei auch die Umkehrung der Drehungsrichtung; während in Meyer's Versuchen, in denen die Strychninmenge zur Sättigung alles Zimmtsäuredibromids hinreichte, das Salz der linksdrehenden Säure ausfiel, fällt hier, wo nur die eine Hälfte der Säure sich an Strychnin binden kann, wie alle Versuche gleichmässig ergaben, das Salz der rechtsdrehenden Säure zuerst aus.

Die alkoholischen Mutterlaugen ergaben dementsprechend linksdrehendes Zimmtsäuredibromid, dessen spec. Drehungsvermögen sich aber stets beträchtlich geringer als das der Säure in den ausgeschiedenen Salzen erwies; im vorstehenden Falle wurde es beispielsweise zu  $\alpha_D = -21.8^\circ$  gefunden.

Ein anderer Versuch ergab:

Säure des ausgeschiedenen Salzes . . .	$\alpha_D = +33.8^\circ$ ,
› › Salzes aus den Mutterlaugen	$\alpha_D = -20.9^\circ$ ,
freie Säure der Mutterlaugen . . .	$\alpha_D = -17^\circ$ .

Das Drehungsvermögen beider Arten von Säuren liess sich nun dadurch anreichern, dass man sie einzeln von Neuem mit Strychnin im Verhältniss von 2 Molekülen Säure auf 1 Molekül Strychnin verband, wobei dieselben Concentrationen (Alkoholmengen) wie oben hergestellt wurden; und zwar drehte jetzt die Säure des neu ausgeschiedenen Salzes in demselben Sinne wie die der von ihm ablaufenden Mutterlauge, beide also im Sinne der angewendeten Säure; das Drehungsvermögen der ausgeschiedenen Salze war dabei stets stärker, das der Mutterlaugen schwächer als das der benutzten Säure.

Die Säure von dem Rotationsvermögen  $\alpha_D = +33.8^\circ$  ergab z. B.  
 aus dem ausgeschiedenen Salz . . .  $\alpha_D = +61.6^\circ$ ,  
 aus den Mutterlaugen . . . . .  $\alpha_D = +18.7^\circ$ .

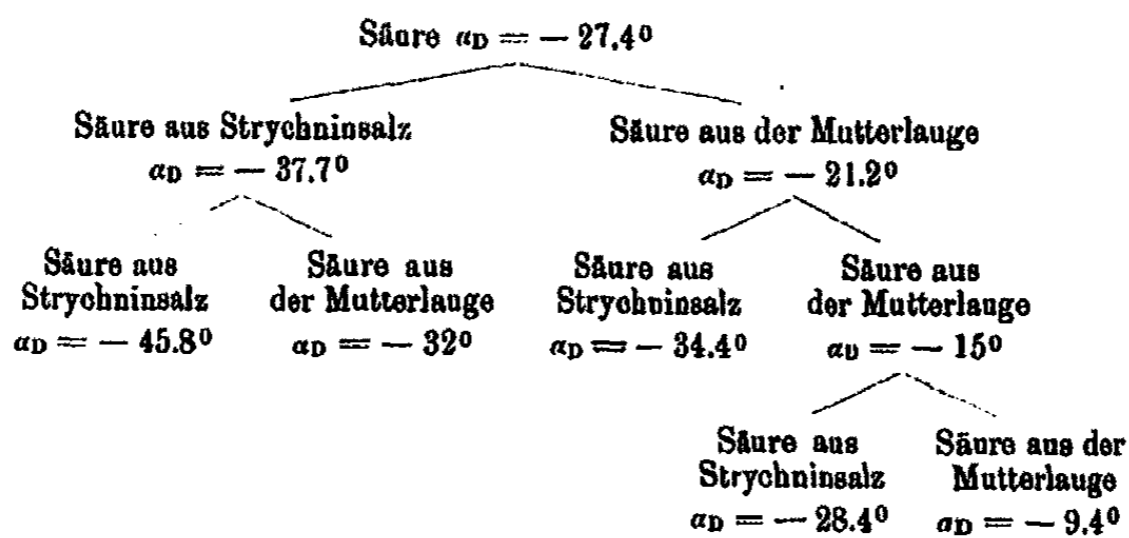
Die Säure von dem Rotationsvermögen  $\alpha_D = -21.8^\circ$  ergab:

aus dem ausgeschiedenen Salz . . .  $\alpha_D = -27.4^\circ$ ,  
aus den Mutterlaugen . . . . .  $\alpha_D = -13.6^\circ$ .

Die Summe der Drehungen der Einzelfractionen stimmte mit der vorher beobachteten Gesamtdrehung überein.

Die höchstbeobachtete Rechtsdrehung nach zwei weiteren Fractionierungen der Säure  $\alpha_D = +61.6^\circ$  war  $\alpha_D = +68.3$ ; dabei wuchs die Drehung nur noch sehr wenig; zum Zeichen, dass die Reinigung wohl nahezu erreicht war.

Es liegt noch eine andere Art der fractionirten Fällung dieser optisch activen Säuren nahe, nämlich ein systematisches, immer neues Einschleimen kleiner Mengen Strychnin in die Mutterlaugen. Auch dieser Weg wurde mit Erfolg z. B. an der linksdrehenden Säure von  $\alpha_D = -27.4^\circ$  und zwar mit ca. 10 g Substanz vorgenommen, wobei folgende Resultate erzielt wurden:



Diese Methode hat aber eine gewisse Grenze darin, dass man den jedesmaligen Strychninzusatz nicht zu sehr verkleinern darf, weil bei zu geringer Strychninmenge kein Ausfallen von Salzen stattfindet; und dass auch mit der Zahl der Einschleimungen die wachsenden Alkoholmengen die Concentration vermindern.

Auch das Anregen der Krystallisation mittels Splitter der Strychninsalze der stärkstdrehenden Säurefractionen wurde zuletzt mit Erfolg in Anwendung gebracht.

$\alpha_D = -45.8^\circ$  ist die höchste, bisher von mir beobachtete Linksdrehung.

Die definitive Drehung der beiden stärkstdrehenden Säuren hoffe ich nun bald angeben zu können.

Das vorliegende Bild der Fractionirung erweckt fast den Anschein, als ob hier mehr als zwei optisch active Zimmtsäurebromide vorlägen. Nach van 't Hoff lässt der Fall des Zimmtsäuredibromids, welches zwei ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffe besitzt, in

der That vier optisch active neben zwei racemischen Säuren zu, nämlich:

		optisch activ		inactiv	
	$C_\alpha$	$C_\beta$			
1.	+	+	stark + drehend	5.	+ + - -
2.	-	-	» - »	6.	- + + -
3.	-	+	schwach - »		
4.	+	-	» + »		

Vielleicht wären selbst noch Combinationen zwischen 1. und 3. und 2. und 4. denkbar.

Sobald ich sicher reine Individuen habe, werde ich mir die weitere chemische Untersuchung der Säuren angelegen sein, und auch Krystallmessungen anstellen lassen. — Aeusserlich gleichen die activen Säuren in der charakteristischen Art des Krystallisirens, der Löslichkeit, dem Schmelzpunkt (197°) der inactiven Säure vollkommen, und besitzen auch deren Zusammensetzung.

So ergab die Säure  $\alpha_D = -45^\circ$ .

Gef. Proc.: Br 51.40; ber. Proc.: Br 51.94.

Zu den Versuchen der Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in optisch active Modificationen bestimmte mich der Wunsch, neue Beweismittel für die Constitution der Zimmt- und Allozimmtsäure zu gewinnen; doch liegt dieser Fall eigentlich zu complicirt, zumal hier die Bromide beider Isomeren optisch active Modificationen theoretisch zulassen. Ich hatte daher gleich anfangs Versuche vorgenommen und angekündigt<sup>1)</sup>, um auf demselben Wege in dem viel einfacher liegenden Fall des Fumar- und Maleinsäuredibromids den Constitutionsbeweis zu führen.

In diesen beiden Säuren sind nämlich die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome gleichwerthig, und van 't Hoff<sup>2)</sup> hat bereits darauf hingewiesen, dass die Additionsproducte (mit gleichartigen Addenden) der

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H}$   
 $\text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  constituirten Säure, wegen der dann gleichen Reihen-

folge der Stücke an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffen, ausser in der inactiven in zwei entgegengesetzt activen Modificationen (+ + und - -) erhältlich sein sollten, während die entsprechenden Addi-

tionsproducte der  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H}$   
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H}$  constituirten Säure, wegen entgegen-

gesetzter Reihenfolge der Substituenten an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffen, unzerlegbar inactiv (+ -) sein müssten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3121.

<sup>2)</sup> van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raum (1877).

Ein experimenteller Beweis für die Constitution der Fumar- und Maleinsäure ist auf diesem Wege, durch Zerlegung eines ihrer Additionsproducte in optisch active Modificationen, bisher noch nicht versucht worden.

Da ja mit grösster Wahrscheinlichkeit der Fumarsäure die Formel  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H}$   
 $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zugeschrieben wird, so habe ich mich mit dem Maleinsäuredibromid nur wenig und mit negativem Erfolge beschäftigt. Dagegen habe ich von dem Fumarsäuredibromid eine ziemliche Anzahl von Alkaloidsalzen untersucht und möchte diese Versuche hier kurz anführen, obgleich mir eine Zerlegung des Bromids in die optisch activen Säuren bisher nicht geglückt ist.

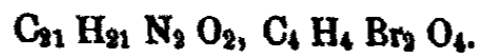
Auch hier wurde stets in kalter alkoholischer Lösung gearbeitet; Erwärmen und Eindampfen sind durchaus zu vermeiden, weil sonst, namentlich bei Alkaloidüberschuss, unter Bromwasserabspaltung leicht Salze der Monobrommaleinsäure entstehen. Wegen der theilweisen Löslichkeit der Salze sind hier die Alkoholmengen möglichst einzuschränken.

Es zeigte sich bald, dass das Fumarsäuredibromid nur eine geringe Neigung zur Bildung krystallisirter neutraler Alkaloidsalze besitzt, dagegen leicht schwerlösliche saure Salze bildet. Da aber von diesen stets weit mehr als die Hälfte des Gesamtmaterials, oft fast das Ganze auskrystallisirte, so wurden die Mengenverhältnisse meist so gewählt, dass zur Entstehung der vierfach sauren Salze Gelegenheit gegeben war. Hierbei blieb dann ungefähr die eine Hälfte der Säure in Lösung, die andere im ausgeschiedenen Salz. Aus beiden wurden die Säuren getrennt frei gemacht und diese dann aus alkoholischer Lösung, aber wie erwähnt, stets mit negativem Erfolge polarisirt.

Die ausgeschiedenen Salze bestanden aus farblosen wasserklaren Kryställchen, bis auf das Cotarninsalz, welches gelblich undurchsichtig war.

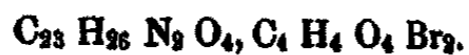
Sie wurden exsiccator trocken analysirt.

Saures dibrombernsteinsaures Strychnin,



Gef. Proc.: Br 25.87; ber. Proc.: Br 26.22.

Saures dibrombernsteinsaures Brucin,

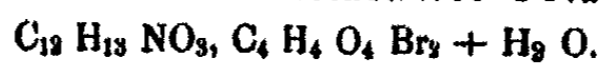


Gef. Proc.: Br 23.59; ber. Proc.: Br 23.88.

Saures dibrombernsteinsaures Cocain,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2.$

Gef. Proc.: Br 27.59, 27.42; ber. Proc.: Br 27.63.

## Saures dibrombernsteinsaures Cotarnin,



Gef. Proc.: Br 31.44; ber. Proc.: Br 31.20.

Auch mit Cinchonin, Narkotin und Asparagin wurden ähnliche Versuche zur Spaltung des Fumarsäuredibromids ohne Erfolg ausgeführt. Trotzdem halte ich die Frage nach der Spaltbarkeit des Fumarsäuredibromids noch keineswegs für erledigt, und werde diese Versuche, sowie solche an ähnlichen Säuren, weiter fortsetzen.

Bei dieser Arbeit bin ich von meinen Assistenten Dr. H. Sachse und A. Hartmann aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich denselben meinen besten Dank sage.

Organ. Labor. d. Technisch. Hochschule zu Berlin.

50. J. Sachs: Ueber Substitutionsproducte des Naphtyläthers.  
(Eingegangen am 2. Februar.)

Vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyläther,  $(C_{10}H_7)_2O$ , erhält man leicht schön krystallisierende Substitutionsproducte. Da ich einige derselben vom farbtheoretischen Gesichtspunkte weiter verfolgen möchte, theile ich hier kurz die bisher gewonnenen Resultate mit.

Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{12}Cl_2O$ .

1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyloxyd wird mit 4—5 Theilen Phosphorpentachlorid auf dem Drahtnetz bis zur Beendigung der Reaction erhitzt, das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt, und die grau gefärbte Reactionsmasse mit heissem Wasser ausgekocht. Aus Benzol krystallisirt der Rückstand analysenrein in schönen wasserhellen farblosen Prismen, die bei  $128^\circ$  schmelzen. Das Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd ist in Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslich.

Analyse: Gefunden Proc.: C 70.99, H 3.82, Cl 20.68; ber. für  $C_{20}H_{12}Cl_2O$  Proc.: C 70.79, H 3.54, Cl 20.94.

Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{12}Br_2O$ .

Zu einer Lösung des  $\beta$ -Dinaphtyloxydes in Schwefelkohlenstoff lässt man so lange Brom tropfen, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet. Die nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen Krystalle des Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyds reinigt man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol. Hierbei scheiden sich derbe, durchsichtige Prismen ab, die Krystallbenzol enthalten, bei  $89^\circ$  schmelzen und an der Luft nach einiger Zeit verwittern.

Analyse: Gefunden Proc.: Krystallbenzol 21.4; ber. für  $2C_{20}H_{12}Br_2O + 3C_6H_6$  Proc.: Krystallbenzol 21.3.

Durch Erwärmen der benzolhaltigen Krystalle bis zum constanten Gewicht auf 80° erhält man die benzolfreie Verbindung, die den Schmelzpunkt 132° besitzt.

Analyse: Gefunden Proc.: C 56.09, H 3.00, Br 37.16; ber. für  $C_{20}H_{12}Br_2O$   
Proc.: C 56.07, H 2.80, Br 37.38.

**Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O$ .**

1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyloxyd wird in 12 Theilen Eisessig aufgelöst, die Lösung auf 80 — 90° erwärmt und mit 8 Theilen Salpetersäure (spec. Gew. 1.45) versetzt. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man die Lösung noch einige Zeit auf dem Wasserbade, und verdünnt darauf mit Wasser. Der dabei ausgeschiedene Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisirt. Das Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd bildet gelbe, undeutliche Nadeln, schmilzt bei 145° und ist leicht in Aceton, dagegen schwer in Eisessig löslich.

Analyse: Gefunden Proc.: C 66.41, H 3.59, N 7.89; ber. für  $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O$   
Proc.: C 66.66, H 3.33, N 7.77.

Bei etwas verändertem Nitriren erhält man eine andre Nitroverbindung, nämlich

**Hexanitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_8(NO_2)_6O$ ;**

1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyloxyd wird unter Abkühlung in 12 Theile rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) eingetragen. Nach beendeter Reaction verdünnt man die Lösung mit kaltem Wasser, wobei sich ein flockiger, gelber Niederschlag ausscheidet; derselbe wird einige Male aus Essigäther umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise einen gelben krystallinischen Körper, der bei 270° sich zersetzt, ohne dabei zu schmelzen, in Alkohol und Eisessig sehr schwer, leicht dagegen in Essigäther sich löst.

Analyse: Gefunden Proc.: N 15.9; ber. für  $C_{20}H_8(NO_2)_6O$  Proc.: N 15.5.

**Dibromdinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O$ .**

Wird aus Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd in genau derselben Weise gewonnen wie das Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd aus dem  $\beta$ -Dinaphtyloxyd, und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Die Verbindung bildet gelbe undeutliche Prismen vom Schmelzpunkt 87° und ist leicht in Alkohol und Eisessig löslich.

Analyse: Gefunden Proc.: N 5.8, Br 30.8; ber. für  $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O$   
Proc.: N 5.4, Br 30.57.

**Dichlordinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{10}Cl_2(NO_2)_2O$ .**

Aus Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd in derselben Weise erhalten, bildet eine orangegelbe krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 76° die in Eisessig und Alkohol löslich ist.

Analyse: Gefunden Proc.: N 6.1, Cl 16.18; ber. für  $C_{20}H_{10}Cl_2(NO_2)_2O$   
Proc.: N 6.5, Cl 16.5.



Dibrom- $\alpha$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{12}Br_2O$ .

Wendet man beim Bromiren statt des  $\beta$ -Dinaphtyloxydes das entsprechende  $\alpha$ -Derivat an, so erhält man nach mehrmaligem UmkrySTALLISIREN aus Benzol schöne, wasserhelle Krystalle des Dibrom- $\alpha$ -dinaphtyloxydes welche, im Gegensatz zur  $\beta$ -Verbindung kein Krystallbenzol enthalten, bei  $158^\circ$  schmelzen und in kaltem Benzol, sowie heissem Eisessig löslich sind.

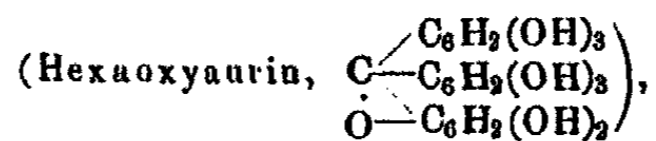
Analyse: Gef. Proc.: C 55.80, H 3.01, Br 37.19; ber. für  $C_{20}H_{12}Br_2O$  Proc.: C 56.07, H 2.80, Br 37.38.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 51. N. Caro: Ueber das Trioxyaurin aus Brenzkatechin.

(Eingegangen am 2. Februar).

In zwei früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich im Anschluss an die zuerst von Geigy<sup>2)</sup> dargestellte beizenfärbende Aurintricarbonsäure zahlreiche Aurincarbonsäuren mit variirenden Carboxyl- und Hydroxylzahlen dargestellt und gezeigt, dass diese Carbonsäuren, solange sie ein Carboxyl und Hydroxyl in Orthostellung besitzen, unabhängig von der Anzahl der Carboxyle, wenn auch bei Verringerung derselben schwächer, beizenfärbend sind. Ferner hatte ich ein von der Pyrogallussäure sich ableitendes Pyrogallaurin



dargestellt und nachgewiesen, dass hier trotz des Nichtvorhandenseins von Carboxylgruppen, die beizenfärbende Eigenschaft schon durch drei Gruppen von benachbarten Hydroxylen erreicht wird. — Zur Vervollständigung dieses Gedankenganges blieb noch der Nachweis übrig, dass auch bereits ein Trioxyaurin, welches sich vom Brenzkatechin ableitet und daher zwei Gruppen von je zwei ortho-gestellten Hydroxylen besitzt, beizenfärbend wird, im Gegensatz zu dem aus Resorcin entstehenden Trioxyaurin (Resaurin von Nencki und Schmid), welches die gleiche Zahl von Hydroxylgruppen aber nicht in Orthostellung hat, und von dessen vollständigem Unvermögen Beizen anzufärben ich mich überzeugt hatte. Zu diesem Zwecke versuchte ich zunächst wieder von dem Zwischenproduct, dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 939 und 2671.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 49970.



auszugehen. Diese Verbindung entsteht leicht, wenn man 5 Th. Brenzkatechin in 50 Th. Wasser löst, die Lösung mit 1 Th. 40 proc. Formaldehydlösung und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und eine Zeit lang kocht. Das Methyldibrenzkatechin scheidet sich dabei als ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der wiederholt aus 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt wird.

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4$  Proc.: C 67.24, H 5.17; gef. Proc.: C 67.14, H 5.11.

Die Verbindung krystallisirt in Nadeln, die bei  $220^\circ$  unter Zersetzung schmelzen; es löst sich leicht in Alkalien, schwer dagegen in Alkohol und Eisessig, und ist in Wasser ganz unlöslich.



Durch Condensation des Methyldibrenzkatechins mit Brenzkatechin mittels Schwefelsäure bei Zusatz eines Oxydationsmittels (Natriumnitrit und dgl.) konnte ich analysirbare Substanzen nicht erhalten. Das Ziel wurde indessen erreicht durch Anwendung des von Nencki und Schmid<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Aurinen. Zu dem Zweck wurden 5 Th. Brenzkatechin mit der gleichen Menge Zinkchlorid und 2 Th. Ameisensäure auf dem Oelbade im Kolben mit Rückflusskühler 3 Stunden lang auf  $115^\circ$  erhitzt. Die Schmelze wird mit Salzsäure behandelt, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung mit Aether versetzt. Es fällt dabei ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag aus, der durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt wird.

Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$  Proc.: C 67.45, H 4.14; gef. Proc.: C 67.15, H 4.38.

Die Analyse entspricht dem gesuchten Trioxyaurin. Dasselbe krystallisirt in Blättchen, ist leicht löslich in Alkalien und in Alkohol mit schöner, rother Farbe, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Das Färberesultat mit dieser Substanz entsprach ganz der Erwartung. Die wässrig alkoholische Lösung färbt mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizte Stoffe hübsch rothholzartig und kräftig an, im Gegensatz zum Resaurin, das Beizen durchaus nicht färbt.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 23, 547.

## 52. Ed. Buchner und M. Fritsch: Ueber 4-Phenylpyrazol.

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

(Eingegangen am 2. Februar.)

Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Mittheilungen L. Knorr's über verschiedene Pyrazolderivate geben Anlass, in dieser und der nächstfolgenden Abhandlung zwei am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole zu beschreiben, obwohl deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die Synthese beider Basen gelingt mittels Diazoessigester, der sich an ungesättigte Säureester mit doppelter Kohlenstoffbindung unter Entstehen von Pyrazolinabkömmlingen, an Ester mit dreifacher Kohlenstoffbindung unter Entstehen von Pyrazolderivaten anlagert. Die Beweise für diesen Verlauf der Additionsreactionen sind in einer Mitte December vorigen Jahres an die Redaction der »Ann. d. Chem.« eingesandten Mittheilung ausführlich besprochen.

Durch Einwirkung von Diazoessigester auf Zimmtsäureester erhält man einen Phenylpyrazolindicarbonsäureester, aus dessen Säure einerseits Phenylpyrazolin, andererseits durch Destilliren des Silbersalzes freies Pyrazol zugänglich sind; auch lässt sich der Pyrazolinester mit Hilfe von Brom direct zum entsprechenden Phenylpyrazoldicarbonsäureester oxydiren. Phenylpropionsäureester und die Diazoverbindung geben gleichfalls einen Phenylpyrazoldicarbonsäureester, welcher sich aber von der eben erwähnten Verbindung wesentlich unterscheidet und nach Verseifen und Abspalten der Kohlensäure ein anderes Phenylpyrazol liefert. Aus  $\alpha$ -Bromzimmester und Diazoessigester entsteht zunächst ein Brompyrazolinderivat, welches aber schon beim Verseifen unter Abspaltung von Bromwasserstoff in dieselbe Phenylpyrazoldicarbonsäure übergeht, deren Synthese bei Anwendung von Phenylpropiolester erfolgt.

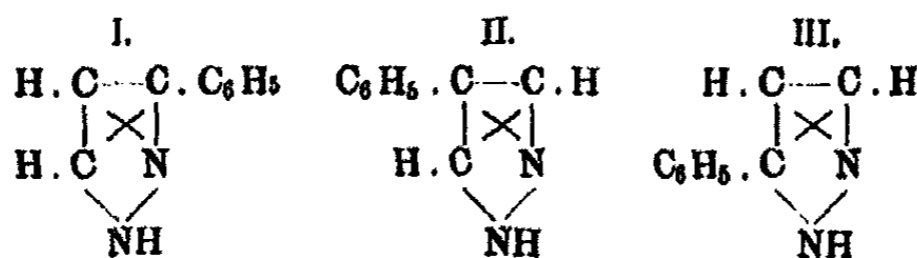
Am Kohlenstoff substituirte Phenylpyrazole sind drei denkbar<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Die angewandten Symbole zeigen im Pyrazolring Diagonalbindungen, wodurch die Benzol ähnliche Festigkeit und der grosse Unterschied hierin gegenüber Dihydrobenzol-, Pyrazolin- und Pyrrolringen, welchen nur periphere Doppelbindungen zukommen, angedeutet werden soll.

L. Knorr, diese Berichte 26, 116, hält die Existenz einer Imidogruppe im freien Pyrazol für experimentell nicht sicher erwiesen. Die von mir beschriebene Silberverbindung der Base (diese Berichte 22, 2166), sowie deren Verhalten gegen Jodmethyl dürften schwerlich durch eine andere Annahme erklärt werden können.

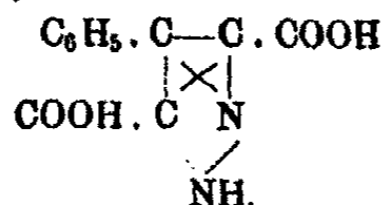
Auf die von Knorr, l. c. S. 102, erwähnte Thatsache, dass Pyrazol selbst die sog. Pyrazolreaction nicht giebt, habe ich schon, diese Berichte 22, 847, hingewiesen.

Buchner.



Ein 4-Phenylpyrazol nach Knorr's Nomenclatur (Formel II) ist die Base aus Phenylpropiolester; denn deren Dicarbonsäure giebt bei der Resorcinschmelze kein Fluoresceïn, enthält also die Carboxyle nicht in benachbarter Stellung. Die Formeln I und III unterscheiden sich nur durch die Lage des Phenylrestes zur Imidogruppe. Welche von beiden der Base aus Zimmtester zukommt, ist experimentell nicht entschieden. Da aber eine gewisse Anziehung zwischen Phenyl- und Imidogruppe bestehen wird, dürfte sich synthetisch leichter ein Körper bilden, der vom 5-Phenylpyrazol (Formel III) derivirt. Die Dicarbonsäure des Phenylpyrazols aus Zimmtester giebt sehr deutliche Fluoresceïnreaction.

4-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonsäure,



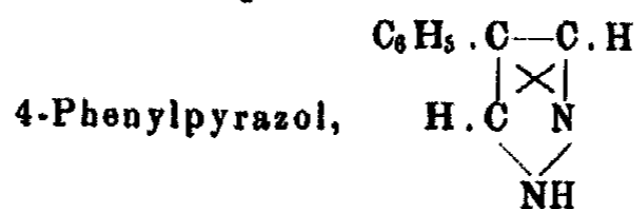
Die Vereinigung von Diazoessigmethylester mit Phenylpropiolester sowohl als mit  $\alpha$ -Bromzimmtsäuremethylester (vorher bei gewöhnlichem Drucke fractionirt) erfolgt bei andauerndem Erhitzen auf 80—90° ohne Gasentwicklung; man erhält ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches im ersten Falle den 4-Phenylpyrazoldicarbonsäureester, im zweiten aber einen Brompyrazolinester repräsentirt. Die Ester selbst wurden nicht weiter untersucht, sondern direct mit Alkalien verseift, wobei beide dieselbe 4-Phenylpyrazoldicarbonsäure lieferten. Beim bromhaltigen Ester war also mit der Verseifung gleichzeitig Bromwasserstoffabspaltung eingetreten, welche sich trotz einiger modificirten Versuche nicht verhindern liess.

4-Phenylpyrazoldicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadelchen, die nur durch Aufnehmen in absolutem Aether von hartnäckig anhaftenden anorganischen Salzen getrennt werden können. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 243°. Wird von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen. Giebt keine Fluoresceïnreaction.

Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$  Proc.: C 56.9, H 3.45, N 12.1; gef. Proc.: C 57.0, H 3.7, N 12.0.

Kalksalz. Aus dem neutralen Ammonsalz durch Calciumacetat erhalten. Krystallisirt aus heissem Wasser mit 4 Mol. Krystallwasser, welche erst bei 200° entweichen.

Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4Ca + 4aq$  Proc.:  $H_2O$  21.05; gef. 21.6; ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4Ca$  Proc.: Ca 14.8; gef. Proc.: Ca 14.6.



Entsteht beim Erhitzen der Dicarbonsäure auf  $250-270^\circ$  unter Entwicklung von Kohlensäure und destillirt zwischen  $280$  und  $290^\circ$  als gelbliches, bald in Nadeln erstarrendes Oel über. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigt es den Schmelzpunkt  $78^\circ$ . Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag. Ist schwer verbrennlich.

Ber. für  $C_9H_8N_2$  Proc.: C 75.0, H 5.6, N 19.4; gef. Proc.: C 74.5, 74.5, H 5.5, 5.6, N 19.3.

Chlorhydrat,  $C_9H_8N_2 \cdot HCl$ . Bildet aus der Aetherlösung der Base durch Salzsäuregas gefällt ein feines, farbloses Krystallpulver. Schmelzpunkt  $144-145^\circ$ .

Ber. für  $C_9H_8N_2Cl$  Proc.: Cl 19.8; gef. Proc.: Cl 19.6.

Chloroplatinat,  $(C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in schwerlöslichen, sehr hellgelben Prismen. Sintert bei  $193^\circ$  unter geringer Zersetzung, wird darauf wieder fest, um bei etwa  $218^\circ$  von neuem zu schmelzen. Enthält bei  $100^\circ$  getrocknet 2 Mol. Krystallwasser, welche nicht direct bestimmt werden können.

Analyse (bei  $100^\circ$  getrocknet): Ber. für  $(C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2aq$  Proc.: Pt 26.5; gef. Proc.: Pt 26.55, 26.5.

Benzoylphenylpyrazol,  $C_9H_7N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Nach der Methode von Schotten und Baumann zunächst als schweres, wasserhelles Oel erhalten. Bildet farblose Nadelchen. Schmelzpunkt  $57$  bis  $59^\circ$ .

Ber. für  $C_9H_7N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  Proc.: N 11.3; gef. Proc.: N 11.25.

53. Ed. Buchner und H. Dessauer: Ueber 5-Phenylpyrazol<sup>1)</sup>.  
[Aus dem chem. Labor. der Akademie der Wissensch. zu München; mitgetheilt von Ed. Buchner.]

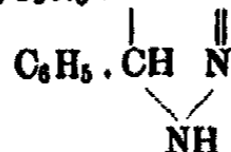
(Eingegangen am 2. Februar.)

Zimmtester und Diazoessigester vereinigen sich bei  $100^\circ$  zu einem krystallinischen Additionsproduct, welches früher als Zimmt-diazoessigester beschrieben wurde<sup>2)</sup>. Der Körper ist

<sup>1)</sup> Wie in der vorhergehenden Mittheilung bereits erörtert, kann dieser Verbindung auch die Formel eines 3-Phenylpyrazols zukommen, doch ist obige Annahme wahrscheinlicher.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2643. Vgl. a. H. Dessauer, Dissert., München 1892.

5-Phenylpyrazolin-3,4-dicarbonsäureester,  
 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}-\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$



Diäthylester: Schmp. 79°. Geht in Schwefelkohlenstofflösung, mit Brom behandelt, sehr leicht in den entsprechenden Phenylpyrazolidicarbonsäureester über, mit dessen Untersuchung Hr. W. Behaghel beschäftigt ist. Zerfällt beim Destillieren in Stickstoff und einen Phenyltrimethyldicarbonsäureester<sup>1)</sup>.

Dimethylester: Schmp. 105°. Aus Zimmtmethyl- und Diazoessigmethylester.

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  Proc.: C 59.5, H 5.3, N 10.7; gef. Proc.: C 59.3, H 5.35, N 11.0, 10.8.

Durch Combination der Methyl- und Aethylester der Componenten wurden auch die beiden gemischten Ester erhalten, welche sich als sehr verschieden erwiesen, wie es die Constitutionsformel verlangt.

3-Aethyl-4-Methylester: Schmp. 76°. Aus Zimmtmethyl- und Diazoessigäthylester. In kochendem Aether ziemlich löslich (2 g in etwa 22 ccm).

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  Proc.: C 60.9, H 5.8, N 10.15; gef. Proc.: C 60.7, H 6.0, N 10.6.

3-Methyl-4-Aethylester: Schmp. 107°. Aus Zimmtäthyl- und Diazoessigmethylester. In kochendem Aether schwer löslich (2 g in etwa 80 ccm).

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  Proc.: C 60.9, H 5.8, N 10.15; gef. Proc.: C 60.8, H 6.1, N 10.4.

Beim Vergleiche dieser vier Ester wird ersichtlich, dass dieselben nach der Lage ihres Schmelzpunktes zwei Gruppen bilden. Die Zugehörigkeit zur höher oder zur niedriger schmelzenden ist lediglich von dem Alkoholradical der Diazoverbindung, also von demjenigen, welches den Stickstoffatomen näher steht, abhängig.

Silberverbindung des Diäthylesters: Die Lösung des Esters in 50procentigem Alkohol wird mit etwas Ammoniak und einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Durch allmählichen Wasserzusatz fallen citronengelbe Flocken, die im Vacuum getrocknet werden.

Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4$  Ag Proc.: N 7.05, Ag 27.2; gef. Proc.: N 7.3, Ag 27.5, 27.55.

Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak erhält man Niederschläge mit bedeutend höherem Silbergehalt. Es scheint demnach unter Wanderung der doppelten Bindung im Ringe eine zweite Imidogruppe entstehen zu können.

<sup>1)</sup> Buchner und Dessauer, diese Berichte 25, 1147.

Amid,  $C_9H_8N_2(CONH_2)_2$ . — Aus dem Ester durch wässriges Ammoniak in der Kälte erhalten. Schmilzt bei  $228^\circ$  unter Zersetzung.

Ber. für  $C_{11}H_{13}N_4O_2$  Proc.: C 56.9, H 5.2, N 24.1; gef. Proc.: C 56.6, H 5.3, N 24.2.

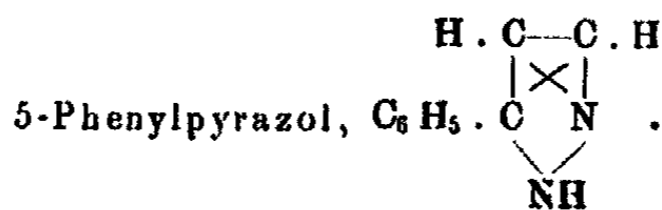
Dicarbonssäure,  $C_9H_8N_2(CO_2H)_2$ . — Schmilzt bei  $178^\circ$  unter starker Zersetzung<sup>1)</sup>. Der früheren Beschreibung sei hinzugefügt, dass die Substanz Krystallwasser enthält, welches aber schon im Vacuum entweicht.

Bei der Reduction durch Natriumamalgam entsteht eine Phenylpyrazolidindicarbonsäure, deren Untersuchung jedoch nicht abgeschlossen ist. Die Oxydation mittels Ferricyankalium in alkoholischer Lösung führt zur

#### 5-Phenylpyrazol-3,4-dicarbonssäure.

Dieselbe, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, blieb immer noch gelblich gefärbt. Ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig. Schmilzt bei  $243^\circ$  unter Zersetzung, nachdem schon vorher die Farbe beträchtlich dunkler geworden. Giebt mit Resorcin 20 Minuten auf  $110^\circ$  erhitzt nach Aufnehmen in Alkohol und Zusatz von Ammoniak eine röthlichgelbe, prachtvoll grün fluorescirende Lösung.

Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_4$  Proc.: C 56.9, H 3.45; gef. Proc.: C 56.6, H 3.9.



Entsteht aus der eben beschriebenen Dicarbonssäure bei höheren Temperaturen unter Kohlendioxydentwicklung, sowie beim Erhitzen des Silbersalzes der 5-Phenylpyrazolidindicarbonsäure am besten im Kohlensäurestrom nach der Methode von W. Königs<sup>2)</sup>. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flimmernden Blättchen. Schmp.  $228^\circ$ . Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen farblosen Niederschlag. Ist schwer verbrennlich.

Ber. für  $C_9H_8N_2$  Proc.: C 75.0, H 5.6, N 19.4; gef. Proc.: C 74.75, H 5.6, N 19.4.

<sup>1)</sup> Ein wahrscheinlich stereochemisch Isomeres dieser 5-Phenylpyrazolidindicarbonsäure entsteht aus dem Additionsproduct von Benzalacetessigester und Diazoessigester beim Verseifen, wobei zugleich die Acetylgruppe abgespalten wird. Schmilzt bei  $159^\circ$  unter völliger Zersetzung; giebt bei der Destillation des Silbersalzes auch 5-Phenylpyrazol. Vgl. A. Papendieck, Dissertation, München 1892.

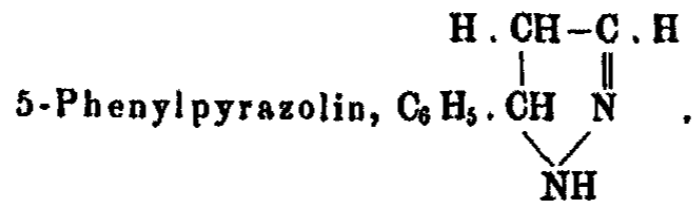
<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2153. Anm.

Chlorhydrat,  $C_9H_8N_2 \cdot HCl$ . — Durch Kochen der Base mit Salzsäure in farblosen Nadeln erhalten. Schmilzt nicht scharf, bei  $215-218^\circ$ .

Ber. für  $C_9H_8N_2Cl$  Proc.: N 15.5, Cl 19.8; gef. Proc.: N 15.6, Cl 19.8.

Chloroplatinat,  $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . — Fällt beim Vermengen heisser alkoholischer Lösungen der Componenten in orangerothen Krystallen. Dieselben nehmen bei  $240^\circ$  eine hellere Farbe an und schmelzen unter Zersetzung gegen  $287^\circ$ .

Ber. für  $(C_9H_8N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$  Proc.: N 8.0, Pt 27.8; gef. Proc.: N 7.9, Pt 27.8.



Das Chlorhydrat dieser Verbindung<sup>1)</sup> entsteht bei anhaltendem Kochen von Phenylpyrazolindicarbonsäure mit Salzsäure, wobei die Carboxyle abgespalten werden. Nachdem die Flüssigkeit über Aetzkali im Vacuum nahezu vollständig verdampft ist, hinterbleiben fast farblose Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Ber. für  $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$  Proc.: C 59.2, H 6.0, N 15.3, Cl 19.45; gef. Proc.: C 58.9, 59.2, H 6.1, 6.3, N 15.7, 15.6, Cl 19.2, 19.15.

Phenylpyrazolinchlorhydrat schmilzt bei  $162^\circ$  unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Scheidet aus Kupferacetatlösung schon in der Kälte sehr bald Oxydul aus. Giebt in wässriger Lösung mit Benzaldehyd eine ölige Fällung. Geht durch Behandeln mit Brom bei Gegenwart von Wasser in 3-Phenylpyrazol, Schmp.  $228^\circ$ , über; wahrscheinlich bildet sich zunächst durch Substitution ein Brompyrazolin, welches sogleich Bromwasserstoff abgiebt.

Die Ausbeute an diesem Phenylpyrazolinchlorhydrat beträgt 74 pCt. der Theorie. Auffallender Weise ist daneben kein Hydrazinsalz in der Lösung, wogegen die nicht phenylirten Pyrazolincarbonensäuren beim Kochen mit Mineralsäuren unter Bildung beträchtlicher Mengen von solchen zerfallen.

Das freie Phenylpyrazolin wurde bisher aus dem Chlorhydrat nur in geringer Menge als bald sich gelblich färbendes Oel abgeschieden.

<sup>1)</sup> Für Untersuchung desselben bin ich Hrn. Dr. M. Fritsch zu grossem Danke verpflichtet. Buchner.

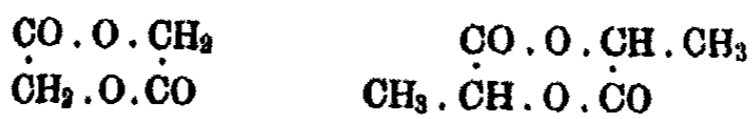


54. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber das Glycolid und seine Homologen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor Kurzem hat Anschütz<sup>1)</sup> einige Gründe angegeben, die ihn veranlassen, das Glycolid nicht als das dem Lactid entsprechende innere Esteranhydrid der Glycolsäure aufzufassen:



In Folge einer Reihe von Beobachtungen sind auch wir zu dem Schlusse gekommen, dass die seither als »Glycolid« beschriebene Verbindung ein Polymeres der hier gezeichneten Formel darstellt. Gleichzeitig ist es uns aber gelungen, das echte — dem Lactid entsprechende — Glycolid darzustellen, und da die hierzu verwandte Methode auch die Gewinnung einiger Homologen des Glycolides gestattet, so erlauben wir uns, um das weitere Studium der Reaction uns zu sichern, hier in Kürze über die bisher erzielten Erfolge zu berichten.

Der von uns eingeschlagene Weg wich insofern von dem »Norton-Tcherniak'schen«<sup>2)</sup> Verfahren ab, als wir die Zersetzung der Natriumsalze der  $\alpha$ -halogensubstituirten Fettsäuren im Vacuum vornahmen, beziehungsweise die neu entstandenen organischen Körper von Chlor-(Brom-)natrium durch Destillation im Vacuum trennten. Da wir bei diesen Arbeiten andere Ziele verfolgen als Anschütz, so hoffen wir, dass die Weiterverfolgung der Reactionen dieser Körperklasse, die wir schon vor einem Jahre zu studiren begannen, zur Collision keine Veranlassung giebt.

Als Ausgangsmaterial dienten die Natriumsalze der  $\alpha$ -Bromfettsäuren, welche in der Art gewonnen wurden, dass die ätherischen Lösungen der Säuren zu der äquivalenten Menge Natriumäthylat (in wenig Alkohol gelöst) hinzugegeben und die Ausscheidung durch Zusatz von Aether, Absaugen und Nachwaschen mit Aether isolirt wurden.

I. Derivate der Glycolsäure nach Versuchen des Hrn. Blacker.

Ausbeute an bromessigsäurem Natrium<sup>3)</sup>: 95 pCt. Quantitativer Versuch: Verwendet 20 g Salz; erhalten nach dem Destilliren im Vacuum aus dem Oelbad: Bromnatrium: 13.75 g statt 12.79 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3511; Ann. d. Chem. 273, 101.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 30, 102.

<sup>3)</sup> Vgl. Perkin und Duppa, Ann. d. Chem. 108, 108.

Destillat 5.05 g. Summa 18.8 g statt 20 g. Gase waren also so gut wie nicht aufgetreten.

Das Destillat erstarrte zu grossen glänzenden Blättern, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und heissem Chloroform gereinigt wurden.

Das neue Glycolid schmilzt zwischen 86 und 87° C. Der Siedepunkt der Verbindung unter Luftdruck konnte nicht bestimmt werden, da der Körper sich zersetzt. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Chloroform. In Aether ist sie schwer löslich, in Aceton sehr leicht löslich.

Ber. für  $C_4H_4O_4$  Proc.: C 41.38, H 3.44; gef. Proc.: C 41.16, H 3.46.

Moleculargewicht: Ber. für  $C_4H_4O_4$  116, gef.: 117.1 und 119.1 (Gefrierpunktniedrigung in Phenollösung), gef. 118 (Acetonlösung nach der Siedemethode).

Das Glycolid geht beim längeren Kochen mit Wasser in Glycolsäure über, durch Erhitzen mit Anilin in das bekannte Glycolsäureanilid.

Dieses Glycolid ging beim Erhitzen für sich, oder mit einer Spur Zinkchlorid versetzt, in das Polyglycolid Schmp. 223° über. Die Umwandlung beginnt im geschlossenen Rohr schon bei 120—150°.

Das Polyglycolid geht bei der Destillation im Vacuum in das neue Glycolid wieder über.

Bei der Destillation der Glycolsäure im Vacuum wurde constatirt, dass sich zunächst das Polyglycolid im Kolben bildet, indem Wasser abdestillirt, worauf bei dem weiteren Steigen der Temperatur das neue Glycolid überdestillirt. Aus chloressigsaurem Natrium entstand bei der Destillation im Vacuum ebenfalls das neue Glycolid.

## II. Derivate der Milchsäure nach Versuchen des Hrn. Anstadt.

Brompropionsaures Natrium, weisse krystallinische Masse.

Ber. für  $C_3H_5BrO_2Na$  Proc.: Na 13.14, Br 45.7; gef. Proc.: Na 13.11, Br 45.68.

Quantitativer Versuch wie oben im Vacuum. Verwendet 20 g Salz; erhaltener Rückstand 11.95 g statt 11.7 g; Destillat 7.0 g statt 8.2 g.

Das Destillat bestand aus dem bekannten Lactid, Schmp. 125°.

Ber. für  $C_6H_8O_4$  Proc.: C 50.00, H 5.56; gef.: C 49.54, H 5.60.

Polymerisationsversuche sind bisher resultatlos geblieben.

Dasselbe Lactid entstand auch bei der Destillation des brompropionsauren Natriums an der Luft.

Die Zersetzungstemperatur des brompropionsauren Natriums liegt dem Siedepunkt des Lactids sehr nahe, da bei Versuchen, das Salz auf unterhalb 250° liegende Temperaturen an der Luft zu erhitzen, aus dem Rückstand durch Aceton, Benzol, Aether (worin Lactid in der Hitze leicht löslich ist) nichts extrahirt werden konnte.

Die Destillation der Milchsäure im Vacuum führte zu demselben Product, welches früher Gay-Lussac, Pelouse und Wislicenus bei der Destillation an der Luft erhalten hatten.

III. Derivate der  $\alpha$ -Oxynormalbuttersäure nach Versuchen des Hrn. Begun.

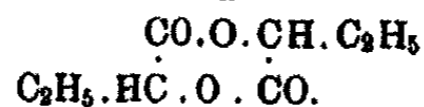
Das  $\alpha$ -bromnormalbuttersaure Natrium wurde mit 86 pCt. Ausbeute erhalten.

Ber. für  $C_4H_5BrO_2Na + \frac{1}{2}H_2O$  Proc.: Na 11.61, Br 40.40; gef. Proc.: Na 11.70, 11.68, Br 40.46, 40.54.

Die Destillation im Vacuum ergab ein hellgelbes Oel. Dasselbe wurde an der Luft rectificirt. Aus den niedrigsiedenden Antheilen konnte eine kleine Menge Crotonsäure, Schmp.  $72^\circ$ , isolirt werden. Die Hauptmenge ging zwischen  $255$  und  $260^\circ$  über. Sdp.  $257-258^\circ$  bei 760 mm. Diese Fraction erstarrte in der Winterkälte zu warzigen Aggregaten, die bei  $21-22^\circ$  schmolzen.

Ber. für  $C_3H_5O_4$  Proc.: C 55.31, H 6.98; gef. Proc.: C 55.96, H 7.05. Moleculargewicht ber. für  $C_3H_5O_4$ :  $172^\circ$ ; gef.  $166^\circ$  (Acetonlösung nach der Siedemethode).

Danach besitzt die Verbindung die Formel:



Dieses bimoleculare innere Anhydrid der  $\alpha$ -Oxybuttersäure besitzt im Gegensatz zu dem Glycolid und Lactid einen auffallend süssen, an Honig erinnernden Geschmack.

IV. Destillation des  $\alpha$ -bromisobuttersauren Natriums nach Versuchen des Herrn Petroff.

Ausbeute an Salz 94 pCt.

Ber. für  $C_4H_5BrO_2Na + \frac{1}{2}H_2O$  Proc.: Na 11.61, Br 40.40; gef. Proc.: Na 11.56, 11.59, Br 40.22, 40.28.

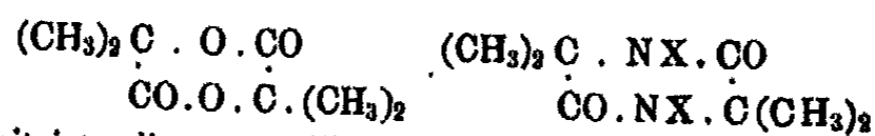
Destillation im Vacuum. Die Zersetzung des an der Luft bei  $40^\circ$  getrockneten Salzes im Oelbad ergab, dass gasförmige Producte nicht auftraten. Bei der Destillation von 100 g Salz ergaben sich unter einem Druck von ca. 10 mm:

2.5 g bis  $65^\circ\text{C}$ . (wasserhaltig); 22.5 g bis  $128^\circ$ ; hierauf sank die Temperatur des im Dampf befindlichen Thermometers bis  $98^\circ$ , wobei 13 g übergingen, und schliesslich gingen noch unter weiterem Sinken der Temperatur 4 g über. Summa 42 g statt 47 g. Bei der Rectification der Destillate an der Luft ergab sich die bekannte Methacrylsäure (Sdp.  $160^\circ$ , Schmp.  $16^\circ$ ), von der ein grosser Theil während der Destillation sich polymerisirte zu der porzellanartigen Modification. Die letztere konnte durch Destillation im Vacuum theilweise wieder in die gewöhnliche Modification zurückverwandelt werden. Ausserdem konnte die Polymerisation sowohl beim Stehenlassen mit rauchender Salzsäure, als durch Erhitzen der Säure für sich (Sdp.  $160^\circ$ ) im Druck-

rohr bewerkstelligt worden. In kleiner Menge (10—12 pCt. der Gesamtausbeute) trat in der Fraction 170—220° C. (b = 760 mm)  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (Schmp. 79°) auf. Bemerkenswerth ist nun die Beobachtung, dass die bei der Destillation des Salzes übergegangene Säure bei der Wiederholung der Destillation im Vacuum bis zu 60 pCt. der polymeren Modification liefert, während bei 75° 40 pCt. abdestilliren.

Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das sogenannte Glycolid — nun wohl definitiv als Polyglycolid zu bezeichnende Product — hat ebenso wie die Einwirkung von Halogenen und Phosphorpentachlorid nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Wir behalten uns vor, nunmehr das echte Glycolid in dieser Beziehung zu untersuchen. Ferner erlauben wir uns mitzuthellen, dass im hiesigen Laboratorium auch die Amide der zuvor genannten  $\alpha$ -Bromfettsäuren dargestellt wurden und auf ihre Reactionsfähigkeit hin untersucht werden sollen.

Die in vorstehender Mittheilung beschriebenen Reactionen haben eine weitere Stütze für die »dynamische Hypothese« insofern erbracht, als aus ihnen hervorgeht, dass die Erzeugung des 4 Methylgruppen enthaltenden Ringes hier ebensowenig gelingt, wie in der Piperazin-gruppe<sup>1)</sup>:



Damit ist selbstverständlicherweise nicht gemeint, dass derartige Gebilde überhaupt nicht existiren können<sup>2)</sup>. Der Zuwachs der einen Methylgruppe äussert sich hier eben dahin, dass  $\alpha$ -Brompropionsäure keine Acrylsäure,  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäure Crotonsäure nur in geringer Menge,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure aber Methacrylsäure als Hauptproduct liefert, wenn man ihre Natriumsalze destillirt, dass die Bildung des sauerstoffhaltigen sechagliedrigen Ringes bei der Glycol-Milch- und  $\alpha$ -Oxynormalbuttersäure glatt, bei der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure garnicht erfolgt. Letztere destillirt ja auch ohne wesentliche Zersetzung. Endlich verdient noch hervorgehoben zu werden, dass von den Glycoliden nur dieses selbst der Polymerisation fähig ist, während die Alkylsubstitute unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nicht polymerisirt werden. Die Bedeutung dieser Beobachtung für die Aufklärung der »Spannungszustände« in sauerstoffhaltigen Ringen werden wir an anderer Stelle erörtern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2931.

<sup>2)</sup> Vergl. »Benzilide«, diese Berichte 22, 1213.

55. C. A. Lobry de Bruyn: Darstellung des *o*-Dinitrobenzols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. November 1892 vom Verfasser.)

Die Darstellung — wenigstens grösserer Quantitäten — von verschiedenen reinen orthodisubstituirten aromatischen Körpern bietet öfters besondere Schwierigkeiten. Deshalb möchte ich eine sehr einfache Methode zur Darstellung grösserer Mengen reinen *o*-Dinitrobenzols, welche ich schon vor mehr als drei Jahren gefunden, der Oeffentlichkeit übergeben.

Bekanntlich entsteht bei der Nitrirung des Benzols das *m*-Dinitrobenzol in bei weitem grösster Menge. Rinne und Zincke haben nun aus den Rückständen der Darstellung dieses letzten Körpers die zwei damals noch unbekanntenen Isomeren durch mehrfache Umkrystallisation aus Alkohol und Eisessig in kleinen Quantitäten isoliren können und ihre Constitution festgestellt<sup>1)</sup>. Der von diesen Chemikern eingeschlagene Weg leidet jedoch an dem doppelten Uebelstand, dass er mehrfache Umkrystallisationen mit grossen Mengen Flüssigkeit erfordert und dass er nur sehr geringe Ausbeuten liefert.

Die genannten Rückstände<sup>2)</sup> schmelzen bei 50—70°; sie bestehen noch grösstentheils aus *m*-Dinitrobenzol, enthalten meiner Erfahrung nach mindestens 15—20 pCt. *o*- und nur sehr wenig *p*-Dinitrobenzol. Es gelingt nun leicht, das *o*-Dinitrobenzol, wenigstens grösstentheils, dadurch zu isoliren, dass man sich als Lösungsmittel der gewöhnlichen Salpetersäure des Handels (spec. Gew. mindestens 1.4) bedient. Wie in allen Lösungsmitteln löst sich das leichter schmelzende *m*-Dinitrobenzol (89°) weit mehr in dieser Säure auf als das höher schmelzende *o*-Dinitrobenzol (115°), der Regel von Carnelley gemäss. Ich verfare nun in folgender Weise: Man erhitzt in einem Ballon auf dem Wasserbade eine gewisse Quantität (0.5 bis 1 kg) der Rückstände mit dem zweifachen Gewicht Salpetersäure, bis die schmelzende Masse sich gelöst hat. Dann lässt man die Lösung während ungefähr einer halben Stunde auf directer Flamme sanft sieden, bis die Entwicklung rother Dämpfe fast aufgehört und die Lösung sich beinahe entfärbt hat. Durch diese Art des Verfahrens werden harzartige Verunreinigungen zerstört und erhält man sogleich ein fast reines Product. Die heisse Lösung wird jetzt in einem oder mehreren grossen Ballons in das ungefähr fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure unter Umrühren eingegossen. Es ist nothwendig, diese Menge Säure zu nehmen, um beim Erkalten der Ausscheidung der gelösten Körper in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 870 und 1372. Körner hat auch gleichzeitig das *o*-Dinitrobenzol entdeckt.

<sup>2)</sup> Von der Kahlbaum'schen Fabrik; sogenanntes käufliches Dinitrobenzol.

flüssigem Zustande vorzubeugen. Man sieht nun, indem die Temperatur langsam sinkt, in der lauwarmen Lösung sich undurchsichtige Theile bilden, welche sich bald in Krystalle verwandeln. Diese Krystalle sind reines *o*-Dinitrobenzol. Wenn die Menge dieses Körpers, welcher theilweise an den Wänden des Ballons haftet, ziemlich reichlich geworden, und ehe die Bildung von undeutlich krystallinischen Partien (unreinem *m*-Dinitrobenzol) anfängt, filtrirt man schnell über Glaswolle in einem grossen Porzellansiebtrichter ab und wäscht einige Male mit einer geringen Menge Salpetersäure aus. Wenn die Operation gut gelungen, erhält man fast reines *o*-Dinitrobenzol, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt ( $115^{\circ}$ ) zeigt. Ich habe so in einer einzigen Operation aus 5 kg Rückständen mehr als 800 g *o*-Dinitrobenzol erhalten, also 15—20 pCt. Aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich beim weiteren Erkalten nach und nach fast alles Gelöste ab, das jedenfalls grösstentheils aus gleichzeitig theilweise gereinigtem *m*-Dinitrobenzol besteht (Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ ). Filtrirt man auch dieses ab, so kann die Säure noch einmal zu einer neuen Operation verwendet werden.

Das *o*-Dinitrobenzol kann zur Darstellung verschiedener anderer Körper dienen. So bekommt man mit Natriummethylat und -äthylat höchst bequem *o*-Nitroanisol und -phenetol durch directe Substitution der Nitrogruppe<sup>1)</sup>; mit verdünnten Alkalien bildet sich, wie Laubenheimer gezeigt, das reine *o*-Nitrophenol. Ich habe es mit Hilfe von methylalkoholischem Ammoniak (siehe folgende Abhandlung) in *o*-Nitrilanilin umgesetzt durch Erhitzen während ungefähr 8 Stunden bei  $100^{\circ}$ <sup>2)</sup>. Wiewohl man zu dieser Umsetzung Einschliessröhren braucht, so ist doch diese Darstellungsweise des *o*-Nitrilanilins meiner Erfahrung nach den bekannten Methoden vorzuziehen, wenigstens bei Arbeiten im Laboratorium, da bei genügend langer Einwirkung die Umsetzung quantitativ verläuft. Auch lassen sich im *o*-Dinitrobenzol die zwei Nitrogruppen direct durch Chlor ersetzen, oder eine dieser Gruppen durch Brom<sup>3)</sup>. Vielleicht bieten auch diese Reactionen einen Vortheil über die bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung des *o*-Dichlor- und *o*-Bromnitrobenzols, besonders wenn man Halogenüberträger anwendet<sup>4)</sup>.

Ich bemerke noch, dass ich mit dem Studium verschiedener Reactionen des *o*-Dinitrobenzols schon seit längerer Zeit beschäftigt bin.

<sup>1)</sup> *Rec. d. Pays-Bas* 2, 236; 9, 211.

<sup>2)</sup> Auch diese Reaction ist von Hrn. Laubenheimer aufgefunden (diese *Berichte* 11, 1155).

<sup>3)</sup> Lobry de Bruyn, diese *Berichte* 24, 3749.

<sup>4)</sup> F. Schiff, *Monatsh. f. Chem.* 11, 329.

## 56. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber Methyl- und Aethylalkohol.

(Eingegangen am 3. Februar.)

In einer im Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> über Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel, welche auszugsweise unlängst in der Z. f. physik. Ch.<sup>2)</sup> aufgenommen ist, habe ich gezeigt, welche öfters bedeutenden Unterschiede die zwei genannten Flüssigkeiten als Lösungsmittel aufweisen. Da einige dieser Unterschiede im Verhalten der zwei Alkohole ein gewisses Interesse für die tägliche Laboratoriumspraxis bieten und vielfach die Anwendung des Methylalkohols, statt des bis jetzt fast ausschliesslich benutzten gewöhnlichen Alkohols empfohlen werden kann, so erlaube ich mir im Nachfolgenden auf einige dieser Fälle (und gleichzeitig auf einige andere Unterschiede im Verhalten) besonders die Aufmerksamkeit meiner Fachgenossen zu lenken. Betreffs der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung hingewiesen<sup>3)</sup>.

Gasförmiges Ammoniak löst sich in Methylalkohol in höherem Grade als in Aethylalkohol. So enthält eine gesättigte Lösung in der ersten Flüssigkeit, z. B. bei 0°, 29.3 pCt., bei 17° 20.8 pCt., in der zweiten resp. 19.7 pCt. und 12.6 pCt. Es wird also vielfach einen gewissen Vortheil bieten, methylalkoholisches Ammoniak statt äthylalkoholischem zu benutzen. Solches gilt auch von Salzen, welche man in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen wünscht, z. B. Cyankalium<sup>4)</sup> (für M.  $n = 4.9$ , für Ae.  $n = 0.875$ ), Jodkalium (für M.  $n = 16.5$ , für Ae.  $n = 1.75$ ), Quecksilbercyanid (für M.  $n = 44.2$ , für Ae.  $n = 10.1$ ). Braucht man eine wasserfreie Lösung von salzsaurem oder von freiem Hydroxylamin (aus  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und Natriumalkylat) so ist M. dem Ae. vorzuziehen, da die Löslichkeit dieses Chlorhydrats für M. bedeutend grösser ist ( $n = 16.4$ ) als für Ae. ( $n = 4.4$ ).

Die Löslichkeit von Natrium in M. (oder besser von Natriummethylat ist erheblich grösser als jene von Natriumäthylat in Ae.; man kann mit M. bequem Lösungen bekommen, welche  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  g Na im Cubikcentimeter enthalten. Es bieten die methylalkoholischen Lösungen

<sup>1)</sup> Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas 11, 112—157.

<sup>2)</sup> Z. f. physik. Chem. 10, 782.

<sup>3)</sup> Es sind die beiden Alkohole nur ausnahmsweise einer systematischen, vergleichenden Untersuchung unterzogen worden, besonders weil mit dem Methylalkohol, nach dem Erscheinen der klassischen Abhandlung von Dumas und Póligot im Jahre 1835, relativ wenig gearbeitet worden ist. Man hat vielfach stillschweigend eine Identität der Eigenschaften dieser zwei Körper angenommen in Fällen, wo bedeutende Unterschiede vorliegen.

<sup>4)</sup> M. = absol. Methylalkohol, Ae. = absol. Aethylalkohol,  $n$  = Theile auf 100 Th. Lösungsmittel.

(auch die sehr concentrirten) über die äthylalkoholischen den grossen Vortheil, dass sie sich an der Luft nicht bräunen<sup>1)</sup>. Eine sehr concentrirte Lösung, während sechs Monaten dem freien Zutritt von trockner, kohlenstofffreier Luft ausgesetzt, war ganz ungefärbt geblieben. Eine andere Lösung, welche im Cubikcentimeter 0.1265 g Natrium enthielt, hatte nach sechs Monaten ihren Titer nicht geändert. Eine derartige Lösung wird öfters, z. B. bei gewissen Condensationen in der synthetischen Chemie, vortheilhaft das metallische Natrium ersetzen können, in den Fällen also, wo die Anwesenheit von Alkohol nothwendig ist. Es verdient auch für Titrirungen (z. B. von freien Fettsäuren in Fetten) das methylalkoholische Natrium oder Natron den Vorzug über das äthylalkoholische<sup>2)</sup>.

Aus dem verschiedenen Verhalten der zwei concentrirten Alkylatlösungen dem Sauerstoff der Luft gegenüber geht hervor, dass Natriumäthylat leichter oxydirt wird, also stärker reducirende Eigenschaften besitzt als Natriummethylat<sup>3)</sup>; solches ist bekanntlich auch bei der Reduction aromatischer Nitrokörper durch Alkoholate wahrgenommen. Michler hat gezeigt, dass man beim Kochen von m-Dinitrobenzol mit äthylalkoholischem Natron nur harzartige Producte erhält<sup>4)</sup>, indem nach Klinger und Pitschke methylalkoholisches Natron denselben Körper in bekannter Weise in Dinitroazoxybenzol umwandelt, aber erst nach 48stündigem Kochen<sup>5)</sup>. Dadurch, dass ich die Art des Einwirkens des Aethylats etwas modificirt und der Umsetzung in harzartige Producte habe vorbeugen können, kann man eben mit dem m-Dinitrobenzol in eclatantester Weise die Verschiedenheit im Reductionsvermögen der beiden Alkohole zeigen. Ich habe nämlich den Nitrokörper nicht mit äthylalkoholischem Natron gekocht, sondern zu der auf 55° erwärmten alkoholischen Lösung (100 g auf 1.5 L Alkohol von 96 pCt.) eine sehr concentrirte, wässrige Lösung von 40 g Natronhydrat (von 55°) gefügt und den Ballon sich selbst überlassen. Die Temperatur steigt erst ein wenig, dann fällt sie in 20 Min. bis 54.5° und behält diese Temperatur während ungefähr einer Stunde bei, ein sicherer Beweis, dass eine Reaction stattfindet.

Das Reactionsproduct ist ziemlich reines Dinitroazoxybenzol. Unter den gleichen Umständen wirkt methylalkoholisches Natron nicht in messbarer Weise ein; solches ist begreiflich gegenüber der

<sup>1)</sup> Es muss bei der Darstellung das Berühren mit organischen Körpern (z. B. Korken) vermieden werden. Der Methylalkohol muss beim Zufügen des Natriums erst abgekühlt, später erwärmt werden.

<sup>2)</sup> Auch Schaedler weist darauf hin in seinen »Untersuchungen der Fette, Oele etc.« 1890, S. 132.

<sup>3)</sup> S. F. von Hemmelmayr. Monatsh. 12, 151.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 7, 423.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 18, 2551.



Wahrnehmung von Klinger und Pitschke, dass man 48 Stunden kochen muss, ehe die Reduction vollständig ist. Von Willgerodt ist zum ersten Male darauf hingewiesen worden, dass methylalkoholisches Kali [auf *p*-Chlor- und -Bromnitrobenzol] weniger stark reducierend einwirkt als äthylalkoholisches Kali<sup>1)</sup>. Ich habe diese Verschiedenheit im Verhalten der zwei Alkohole auch schon seit längerer Zeit und öfters beobachtet, in allen jenen Fällen, wo durch directe Substitution die Oxymethyl- und Oxyäthylgruppe in Nitrokörper eingeführt worden ist<sup>2)</sup>. Da nun überdies Lösungen von Kali in Alkoholen stärker reduciren als solche von Natron, so ist es einleuchtend, dass, wenn man in die Nitrogruppe enthaltende Körper Oxyalkyl durch Substitution einzuführen wünscht, man sich vorzugsweise des methylalkoholischen Natrons bedienen muss; handelt es sich jedoch andererseits darum, die Nitrogruppe zu reduciren, so ist es vielfach angezeigt, äthylalkoholisches Kali [oder einen anderen Alkohol, s. Willgerodt, loc. cit.] zu verwenden<sup>3)</sup>.

Dumas und Péligot haben schon festgestellt, dass Platinschwamm und Luft den Aethylalkohol heftiger und schneller oxydirt als den Methylalkohol. Solches gilt auch für Kaliumpermanganat in wässriger Lösung<sup>4)</sup>. Auch die Lösung von festem Permanganat in den reinen Alkoholen entfärbt sich beim Aethylalkohol nach 5 Min., beim Methylalkohol nach 10 Min., wiewohl die letztere Lösung ungefähr vier Mal mehr gelöst hält und dann auch stärker gefärbt ist<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2632; 15, 1002.

<sup>2)</sup> Rec. d. Pays-Bas. 2, 219, 236; 9, 190, 197, 208; s. Gattermann und Ritschke, diese Berichte 23, 1742; O. Witt, diese Berichte 25, 77.

<sup>3)</sup> Um nach der von Noetting und Grandmougin gefundenen Methode die Stickstoffwasserstoffsäure darzustellen, zersetzen diese Chemiker (diese Berichte 25, 3328) verschiedene nitrirte Azoimide mit concentrirtem, äthylalkoholischem Kali; sie bemerken, dass die Ausbeute meistens bedeutend hinter der berechneten Zahl zurückbleibt, weil das Kaliumäthylat reducierend einwirkt. Höchst wahrscheinlich wird beim Gebrauch von methylalkoholischem Natron dieser Reduction grösstentheils vorgebeugt und dadurch die Ausbeute erhöht werden können.

<sup>4)</sup> Es wird mit Unrecht von Wagner, Journ. f. prakt. Chem. 44, 257, behauptet, dass Methylalkohol oxydabler sei als Aethylalkohol. Er sagt: Auf der grossen Oxydationsfähigkeit des Methylalkohols beruht bekanntlich eine Prüfungsmethode auf Verhandensein desselben in Aethylalkohol. Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 584. Es wird aber bei der Beschreibung dieser Prüfungsmethode von Cazenove und Cotton ausdrücklich darauf hingewiesen, auch an der citirten Stelle, dass die Methode nur gilt für unreinen Methylalkohol und dass reinem Methylalkohol diese reducierende Wirkung nicht zukommt.

<sup>5)</sup> 100 Thl. der während 5 Min. mit festem Kaliumpermanganat geschüttelten und abgegossenen Lösung hinterlassen bei Aethylalkohol 0.19, beim Methylalkohol 0.8 Thl. eines braunen Pulvers.

Oxydirenden Einflüssen gegenüber ist also der Methylalkohol viel weniger empfindlich als der Aethylalkohol [und die höheren Homologen]; in seinem Verhalten zu den Halogenen zeigt es analoge Verschiedenheiten. Das Methylalkohol von Chlor nur langsam angegriffen wird, haben Dumas und Péligot schon hervorgehoben und ist später von Städeler anderen Wahrnehmungen gegenüber bestätigt worden<sup>1)</sup>. Goldberg<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass trockner Chlorkalk bei gewöhnlicher Temperatur auf Methylalkohol nicht einwirkt, indem bei Aethylalkohol die Reaction spontan nach 7—10 Min. anfängt. Ich habe mit Chlor einen vergleichenden Versuch angestellt, woraus die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Alkohole deutlich hervorgeht. Unter ganz gleichen Umständen wurde ein kräftiger, trockner Chlorstrom in demselben Ballon in gleiche Quantitäten (50 ccm) der beiden Alkohole geleitet. Beim Aethylalkohol stieg die Temperatur in 9 Min. bis zum Sieden, beim Methylalkohol nur in 12 Min. um 8°, nachher noch langsamer, indem das Chlor nach Sättigung des Methylalkohols unabsorbirt entwich; es erhitze sich die Atmosphäre über der Flüssigkeit etwas mehr durch Einwirkung von Chlor auf dampfförmigen Methylalkohol<sup>3)</sup>. Bei niedrigeren Temperaturen habe ich einige Löslichkeitsmessungen von Chlor in Methylalkohol gemacht; bei 0° entstand eine Lösung mit 27 pCt. Chlor, bei —11.5° eine mit 42 pCt. Die letzte Lösung, in einem Rohr eingeschlossen, wurde bei Wintertemperatur sich selbst überlassen; sie entfärbte sich nach und nach, aber erst vollständig nach 6 Tagen. Nach einigen Monaten hatten sich im Rohr zwei Schichten gebildet, die obere bestand aus Chlormethyl, die untere aus wässriger Salzsäure mit Methylalkohol gemischt. Auch war eine beträchtliche Quantität Kohlensäure gebildet; es findet also Substitution, Bildung von Salzsäure und (wahrscheinlich) von Methaldehyd, Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol und Oxydation des Aldehyds statt.

Die Einwirkung von Brom auf reinen Methylalkohol ist bis jetzt meines Wissens nicht studirt worden<sup>4)</sup>; wohl ist solches mit den höheren Homologen der Fall<sup>5)</sup>. Ein einfacher Versuch lehrt schon, dass auch dieses Halogen auf Aethylalkohol viel stärker einwirkt als

<sup>1)</sup> Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Aceton, Ann. d. Chem. 111, 303.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 24, 97; Dumas und Péligot, Ann. Chim. Phys. 58, 13 u. f. In Kolbe—E. v. Meyer's Lehrbuch (2. Aufl., S. 64) findet sich angegeben, dass Chlor sehr heftig auf Methylalkohol einwirkt und das Chlorkalk den Methylalkohol in Chloroform umwandelt.

<sup>3)</sup> s. Städeler, loc. cit.

<sup>4)</sup> Cloëz, Compt. rend. 48, 642, hat offenbar nicht mit reinem Methylalkohol gearbeitet.

<sup>5)</sup> s. u. a. Etard, Compt. rend. 114, 753.

auf Methylalkohol. Fügt man zu 10 ccm Aethylalkohol  $\frac{1}{2}$  bis 1 ccm Brom, so tritt starke Erwärmung und Aldehydgeruch auf; bei Methylalkohol ist unter gleichen Umständen keine Einwirkung merkbar. Man kann auch grössere Mengen Brom zu Methylalkohol giessen, ohne dass Einwirkung eintritt, falls man nicht zu schnell zugiesst und für Abkühlung Sorge trägt. Die so erhaltene Mischung, der gewöhnlichen Lufttemperatur des Laboratoriums ausgesetzt, ändert ihren Bromgehalt nur sehr langsam. So enthielt eine dieser Mischungen am Anfang 61.7 pCt. Brom, nach einem Tage 60.2 pCt., nach 8 Tagen 59.7 pCt., nach 78 Tagen 57 pCt. Brom; ein Beweis, dass die Einwirkung nur höchst langsam verläuft. Man wird also den Methylalkohol sehr gut zu Additionen von Brom verwenden können, z. B. in solchen Fällen, wo die Löslichkeitsverhältnisse des zu bromirenden Körpers solches vortheilhaft erscheinen lassen. Erst bei höherer Temperatur wirkt Brom auf Methylalkohol ein, aber auch dann noch langsam. Beim Kochen am aufgerichteten Kühler findet eine langsame Kohlensäure-Entwicklung statt. Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. Brom und 2 Mol. Methylalkohol im Rohr, während 12 Stunden auf  $75^{\circ}$ , so haben sich wie beim Chlor Bromäthyl und Kohlensäure gebildet, indem noch viel freies Brom anwesend ist. Während eines Jahres sich selbst überlassen, enthielt die Flüssigkeit neben wässrigem Bromwasserstoff noch freies Brom und Methylalkohol.

Es lässt sich vermittelst Brom bequem in einem Vorlesungsversuch zeigen, dass die erste Einwirkung nach der Gleichung:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{O} + 2\text{HBr}$  verläuft. Beim Aethylalkohol lässt sich schon, nachdem einige Tropfen Brom zugefügt, der Aldehydgeruch deutlich wahrnehmen und die Bildung von Bromwasserstoff zeigen. Man kann nun auch von den beiden, mit einigen Tropfen Brom gemischten Alkoholen einige ccm abdestilliren, im Destillat, nach Verdünnung mit Wasser, den Bromwasserstoff nachweisen und gleichzeitig vermittelst Silbernitrat entfernen, dann abfiltriren und im Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung den Silberspiegel hervorrufen. Mit den beiden Alkoholen, besonders mit Methylalkohol, gelingt dieser Versuch gut.

Jod löst sich in den beiden Alkoholen in ziemlich gleichen Mengen. Es wirkt auf Aethylalkohol langsam, auf Methylalkohol nicht messbar ein; eine gesättigte Lösung von Jod in Methylalkohol ändert ihren Titer nicht nach vielen Wochen; eine gesättigte, äthylalkoholische Lösung von Jod aber wird bekanntlich nach und nach schwächer. Lässt man im Gegentheil den Alkohol in Berührung mit überschüssigem Jod, so löst Aethylalkohol immer mehr auf; solches rührt von der grösseren Löslichkeit des Jods in den Reactionsproducten her; beim Methylalkohol bleibt aber auch in diesem Fall der Titer con-

stant<sup>1)</sup>. Die Hygroskopicität des Methylalkohols ist etwas grösser als die von Aethylalkohol. In Krystallisationsschalen gleicher Capacität und Form wurden gleiche Volumina der beiden Alkohole neben einander dem Einfluss der freien Luft ausgesetzt. Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit änderten sich nur wenig. Zeitweise wurde nun mit einer Westphal'schen Waage das specifische Gewicht und gleichzeitig das Volumen der Alkohole bestimmt. Folgendes Resultat wurde erhalten:

Zeit	M.				Ae.			
	spec. Gewicht	Vol. in com	Wasser pCt.	Menge absorb. Wasser	spec. Gewicht	Vol. in com	Wasser pCt.	Menge absorb. Wasser
b. Anfang	0.7946	150	0		0.794	150	0	
nach 24 Std.	0.8156	73	7.5	4.5 g	0.8056	105	4	3.4 g
» 31 »	0.8800	52	13	5.6 g	0.8128	90	6.5	4.75 g
» 38 »	0.8594	30	25	6.7 g	0.8192	76	9	5.6 g
» 45 »	0.9015	16	43	6.2 g				
» 86 »					0.8810	21	34	6.3 g

Es hat also z. B. nach 24 Stunden der Methylalkohol 4.5 g, der Aethylalkohol 3.4 g Wasser absorbiert. Die Zahlen weisen darauf hin, dass von einem gewissen Grad der Verdünnung ab (gegenüber einer Atmosphäre eines bestimmten Feuchtigkeitsgehaltes) die Menge Wasser nicht mehr zunimmt. Solches war übrigens a priori zu erwarten.

Seit dem Erscheinen von Dumas und Péligot's Abhandlung sind bekanntlich mehrere Unterschiede im Verhalten der beiden Alkohole festgestellt worden, wovon einige dem Bedürfniss entsprungen sind, eine Methode auszufinden, welche gestattet, die Gegenwart und die Menge von einem der Alkohole in einer Mischung der zwei zu

<sup>1)</sup> 1 cem der bei 16° gesättigten Lösung in Methylalkohol enthält 0.148 g, in Aethylalkohol 0.170 g Jod. Die erste Lösung enthielt nach 22 Tagen noch dieselbe Menge, nach 52 Tagen ebenfalls (0.146); die zweite Lösung bzw. 0.163 und 0.158 g Jod. In Berührung mit überschüssigem Jod enthielt 1 cem der Lösung in Aethylalkohol nach 12 Tagen 0.214 g, nach 21 Tagen 0.267 g Jod. Bei Propylalkohol sind die Löslichkeit und die Schnelligkeit der Einwirkung noch grösser.

Ich habe versucht, den Methylalkohol zu verwenden zur Hübl'schen Jod-additionsmethode in der Hoffnung, dass die Lösung von Jodquecksilberchlorid (im Gegensatz von jener in Aethylalkohol) ihren Titer beibehalten würde. Es hat sich aber herausgestellt, dass unter dem Einfluss des Halogenüberträgers auch der Methylalkohol von Jod angegriffen wird, wenn auch nicht so schnell als Aethylalkohol.

bestimmen<sup>1)</sup>. Auch liegt schon seit verschiedenen Jahren das Ergebniss mehrerer physikalisch-chemischer Arbeiten vor, nämlich dass der Methylalkohol (wie andere Methylverbindungen) als das erste Glied der Reihe, den anderen Alkoholen gegenüber, mehr oder weniger eine besondere Stelle einnimmt.

Die verschiedenen Beobachtungen nun, welche ich über das Verhalten der beiden Alkohole habe machen können, bestätigen, wenigstens in verschiedenen Hinsichten, diese Auffassung.

Als Lösungsmittel nähert sich der Methylalkohol bald seinem niederen Homologen, dem Wasser, bald dem höheren, dem Aethylalkohol. Aber nicht immer nimmt er eine Zwischenstelle ein; viele organische Körper (auch HCl, SO<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>), welche in Wasser nicht oder wenig löslich sind, lösen sich in Methylalkohol besser als in Aethylalkohol.

Amsterdam, Januar 1893.

Marinelaboratorium.

<sup>1)</sup> Das Hexachlortriketohexan wird nach Zincke und Hegel (diese Berichte 23, 230) von Methylalkohol in anderer Weise zersetzt als von Aethylalkohol. Wasserstoff aus Aethylalkohol und Natrium entwickelt reducirt Tolan zu Dibenzyl, mit Methylalkohol und Natrium entsteht aber Stilben und kein Dibenzyl (Aronstein und Holleman, diese Berichte 21, 2881, 22, 1181). Es wäre sehr erwünscht, dass dieser letzte eigenthümliche Unterschied im Verhalten der beiden Alkohole näher erforscht würde.

#### Berichtigungen.

Jahrg. XXV, Heft 19, S. 3665, Z. 13 v. o. lies: »Hexahydro-*m*-toluylsäure«  
statt Hexahydro-*m*-xylylsäure.

« « « 19, « 3668, « 22 v. o. lies: »40 g« statt »4 g«.

Sitzung vom 13. Februar 1893.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Glatzel, Fr.,  
Methner, Theod., }  
Müller, Georg, } Breslau;  
Mugdan, Martin, }  
Schwerin, Ernst, }  
Lilienfeld, L., Berlin;  
Schrader, H., }  
Scharpenack, J., } Göttingen;  
Rowe, G. Vanner, London;  
Beckh, W.,  
Farchy, J. M., }  
Kann, M., } Würzburg;  
Mai, L., }  
Nassauer, M., }  
Fritzweiler, Dr. E., Heilbronn;  
Frank, Dr. O., Leipzig;  
Zikes, Dr. H., Wien;  
Woltering, Dr. P., Herzogenbusch, Niederl.;  
Bodenstein, M., }  
Piepenbrink, P., } Heidelberg;  
Liebmann, A., }  
Haas, J., } Giessen;  
Kaehler, M., Berlin;  
Pfeiffer, Dr. H., }  
Helff, A., } Erlangen;  
Gernhardt, V., }  
Weinschenk, P., }  
Klages, A., Heidelberg;  
Pickel, Prof. J. M., Alabama, U. S. A.;  
Arntz, E.,  
Montfort, W. J., }  
Parlato, E. M. G., } Bonn;  
Landolt, Dr. H., Kalk b. Köln;

Richardson, Fred., Wm., Bradford, Yorksh.;  
 Epstein von Melnik, W., Kleinhüningen;  
 Schweikert, L., Pabianice bei Lodz.  
 Schenk, Rud., Halle;  
 Klemm, A., Hannover;  
 Juce, Dr. W. H.,  
 Boole, Miss L. E.,  
 Luxmoore, C. M.,  
 Harrison, E. J.,  
 Jakobi, S.,  
 Sachs, J.,  
 Spear, J.,

} London;

} Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Strauss, Rob.,  
 Münch, Gustav,  
 Stepjan, M. A.,  
 Rubenbauer, Jakob,  
 Schneefuss, Aug.,

} Techn. Hochschule, München  
(durch W. von Miller und  
J. Plöchl);

Gerlings, H. J., Rapenburg 35, Leiden, Holl. (durch H.  
 van Erp und A. P. N. Franchimont);

Martz, Ed., Kanzleistr., Stuttgart (durch C. Haussermann  
 und E. A. Kehrler);

Eschke, Holzmarkt 2,

Macdonald, John,

Waterhouse, Rob.,

Rabe, Paul,

Heip, Fritz,

} Univ.-  
Labor.} Jena (durch L. Knorr  
und P. Duden);

Stohr, Dr. Anton, Schiffamtsgasse 13, Wien (durch C.  
 Willgerodt und K. Elbs);

Aberda van Ekenstein, W., Hoogstraat, Oost Indisch Huis,  
 Amsterdam (durch L. Th. Reicher und E. Cohen);

Caim, John, Neckarhalde 60, } Tübingen (durch L. Meyer  
 Wild, John, Neckarhalde 52, } und K. Seubert);

Tuttle, F. E., Lotzestr. 1, Göttingen (durch O. Wallach  
 und Fr. Heusler);

Blalock, T. L.,

Griffin, J. J.,

Suter, F.,

} Johns Hopkins Univers., Baltimore  
(durch J. Remsen und E. Renouf);

Julius, Dr. Paul, Anil- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen  
 (durch A. Bernthsen und B. Beyer);

Ullner, Fritz, am Circus 10, Berlin NW. (durch C. Harries  
 und G. Pulvermacher);

Reubold, Friedr.,  
 Hauberrisser, Georg, } Polytechnikum, München (durch  
 Escherich, Ferd., } W. von Miller und K. Daniel);  
 Schott, H., Obstmarkt 1, }  
 Schryver, Samuel, B., } Leipzig (durch C. Hagemann  
 Liebigstr 18, } und B. Rassow);  
 Pott, Fr. Herm., Chausseestr. 44, Berlin N (durch H.  
 Drehschmidt und S. Gabriel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 54. Lfrg. (Sprang-  
 stoffe—Stereochemie). Breslau 1893.  
 705. Losanitsch, S. M. Anorganische Chemie. Belgrad 1893. (In ser-  
 bischer Sprache.)  
 434. Scheele, Carl Wilhelm. Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen;  
 herausgegeben von A. E. Nordenskiöld. Stockholm 1892.

Der Vorsitzende:  
 H. Landolt.

Der Schriftführer:  
 i. V.  
 W. Will.

### Mittheilungen.

57. Spencer Umfreville Pickering: Die Hydrate der  
 Chlorwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 2. Januar.)

Bestimmungen des specifischen Gewichts von Lösungen der Chlor-  
 wasserstoffsäure wurden im Jahre 1872 von Kolb <sup>1)</sup> ausgeführt. Die-  
 selben erstrecken sich auf Lösungen von 43 pCt. abwärts und zwar  
 wurden die Beobachtungen bei 0° und bei 15° angestellt. Beim Auf-  
 zeichnen dieser Beobachtungen zeigt es sich deutlich, dass sie keinen  
 sehr hohen Grad von Genauigkeit besitzen und nur dazu dienen  
 können, das allgemeine Aussehen der Figur zu zeigen. Eine Eigen-  
 schaft zeigen dieselben jedenfalls mit bemerkenswerther Deutlichkeit,  
 dass nämlich von 0 bis 37.5 pCt. beide Reihen innerhalb des Versuchs-  
 felders durch eine vollkommen gerade Linie dargestellt werden können,  
 während an diesem Punkte die Werthe zu fallen beginnen und sich

<sup>1)</sup> Comptes rendus 74, 737.

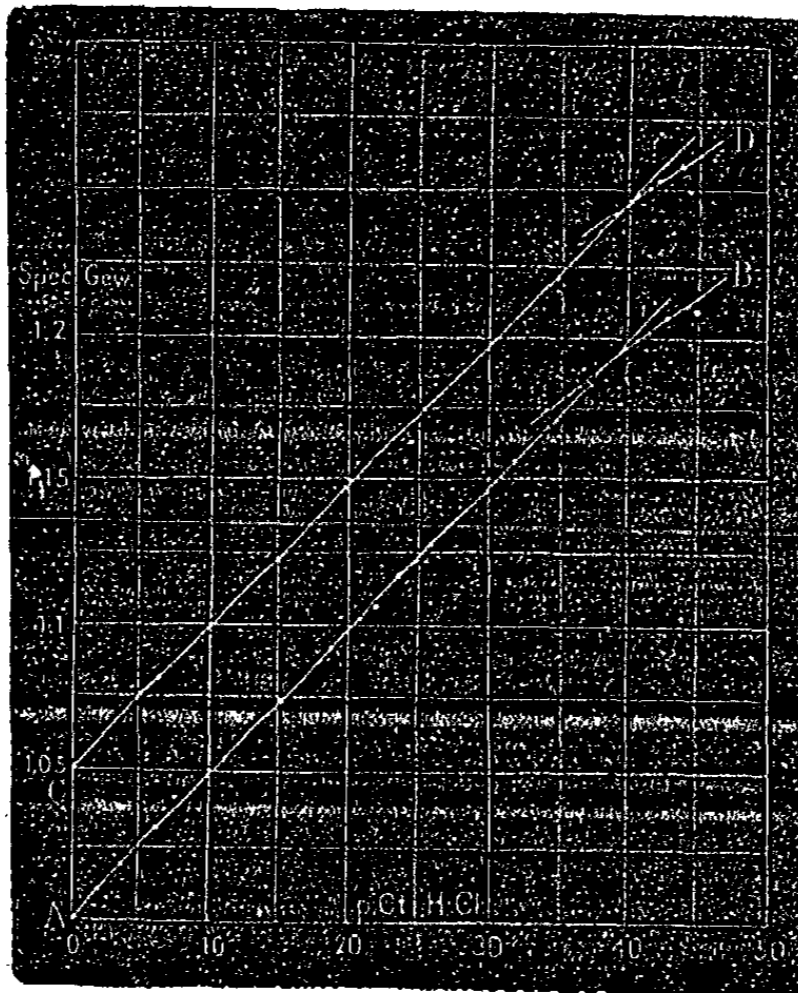


bei 43 pCt. beträchtlich unterhalb der Verlängerung der geraden Linie befinden. Die Resultate sind in Figur I AB wiedergegeben. Die Lage des auf diese Weise angedeuteten Knickes (37.5 pCt.) entspricht der Formel  $\text{HCl} + 3.36 \text{H}_2\text{O}$ , also nicht weit entfernt, andererseits aber auch nicht so nahe, als es sein sollte, von einem einfachen Molecularverhältniss. Es erschien mir möglich, dass die für die stärksten der angewandten Säurelösungen erhaltenen specifischen Gewichte in Folge eines Verlustes an Säure zu niedrig bestimmt sein könnten, und ich hielt es daher für rathsam, genügende Bestimmungen zur Feststellung dieses Punktes auszuführen; dieselben sind in Tabelle I und in Figur I CD wiedergegeben.

Tabelle I. Specifische Gewichte der Chlorwasserstofflösungen bei 15°; Wasser von 15° = 1.

pCt. HCl	Spec. Gew.	pCt. HCl	Spec. Gew.
44.345	1.21479	34.464	1.17138
43.136	1.21076	25.260	1.12479
41.901	1.20430	19.688	1.09675
41.212	1.20204	14.788	1.07255
39.831	1.19703	6.382	1.03150
37.596	1.18687		

Figur 1. Specifische Gewichte bei 15°.



Die Stärke der Lösungen wurde nur nach der Bestimmung ihrer Dichten festgestellt, indem der Inhalt der Flasche, in welcher die Dichte bestimmt worden war, in überschüssiges Wasser entleert und dann titirt wurde. Die so erhaltenen Resultate zeigen genau denselben Charakter wie die von Kolb, mit der Ausnahme, dass das Abfallen der Werthe bei den stärksten Lösungen nicht bei einem so niedrigen Procentgehalt beginnt. Die gerade Linie lässt sich bis zu 39.5 pCt. oder 3.1 H<sub>2</sub>O anwenden und deutet also darauf hin, dass der Knick sich auf das Trihydrat bezieht.

Die Linie ist jedoch bis zu 40 pCt. aufwärts wahrscheinlich nicht vollkommen gerade. Der mittlere Fehler meiner Bestimmungen, abgeschätzt aus den Differenzen zwischen doppelten Analysen von Lösungen (der Fehler in den Dichtebestimmungen kann im Vergleich mit demjenigen der Bestimmungen der Stärke vernachlässigt werden) betrug 0.067 pCt. entsprechend 0.00033 in den specifischen Gewichten, während der mittlere Fehler der Punkte im Vergleich mit der hier wiedergegebenen Zeichnung etwa um ein Drittel grösser ist als jener, und ebenso sind es auch die Fehler  $e_2$  und  $e_3$  <sup>1)</sup>. Eine Zeichnung, welche den experimentellen Punkten genauer folgt, zeigt eine geringe Krümmung in der Strecke von 25 bis 40 pCt., und eine solche Zeichnung bringt nicht nur den hauptsächlichsten Knick in fast absolute Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung des Trihydrats (40.33 pCt.), sondern sie deutet auch einen geringen Knick bei 25 pCt. an, also an einem Punkte, wo, wie unten gezeigt werden wird, auch die Resultate der Lösungswärme einen Knick anzeigen.

Die Reihe der Gefrierpunktsbestimmungen, welche in Tabelle II und Figur II <sup>2)</sup> wiedergegeben sind, zeigen, dass dieses Trihydrat nicht nur existirt, sondern sich auch in krystallisirter Form erhalten lässt.

Chlorwasserstoffgas wurde in Wasser geleitet, welches in einer Kältemischung abgekühlt wurde, bis das Ganze zu einer trocknen Krystallmasse des Dihydrates erstarrte, welches schon von Pierre und Puchot <sup>3)</sup> isolirt und analysirt worden ist. Der Gefrierpunkt dieses Dihydrats erreicht ein Maximum bei ungefähr 49.5 pCt. und  $-17.4^\circ$ ; die Formel HCl, 2 H<sub>2</sub>O erfordert 50.35 pCt. Da die Krystalle nicht zum Schmelzen gebracht werden können, ohne etwas Gas abzugeben, so lässt sich die Lage des Maximums (welche mit der Zusammensetzung der reinen Krystalle übereinstimmen muss [siehe *Chem. Soc. Trans.* 1893, 143], nur durch Verlängerung der Figur mittels eines gebogenen Drahtes bestimmen.

<sup>1)</sup> siehe diese Berichte 25, 1101.

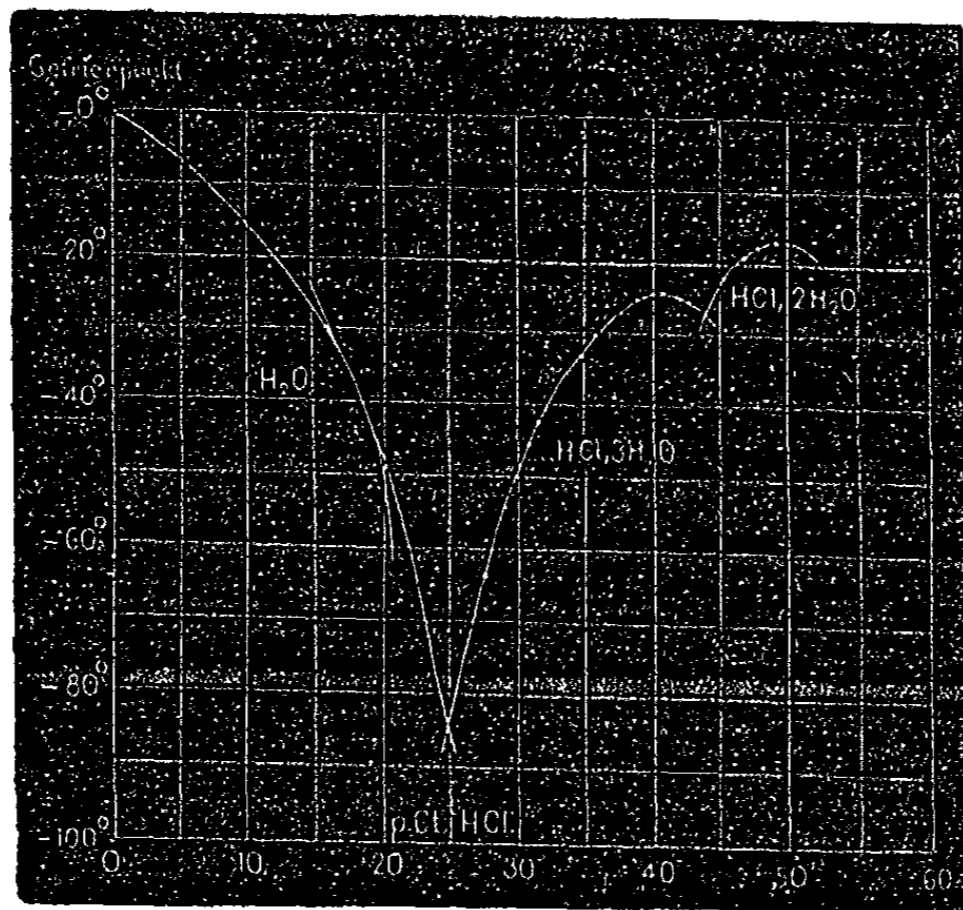
<sup>2)</sup> Die Bestimmungen mit schwächeren Lösungen sind zu zahlreich, als dass sie in die Figur eingesetzt werden könnten.

<sup>3)</sup> *Compt. rend.* 82, 45.

Tabelle II. Gefrierpunkte wässriger Lösungen von Chlorwasserstoffsäure,  $\text{HCl} = 36.5$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 18$ .

Procent HCl	Moleküle HCl auf 100 $\text{H}_2\text{O}$	Gefrierpunkt	Procent HCl	Moleküle HCl auf 100 $\text{H}_2\text{O}$	Gefrierpunkt
Erste Reihe.			Zweite Reihe.		
Das Dihydrat krystallisirt					
48.81	47.02	— 17.50°	24.11	15.66	nicht bei — 82°
47.53	44.67	— 18.00	23.50	15.15	» » — 82
46.89	42.67	— 19.75	Wasser krystallisirt		
45.21	40.68	— 22.45	22.84	14.60	— 77.25
43.93	38.64	— 26.25	22.39	14.28	— 73.55
Das Trihydrat krystallisirt			21.87	13.81	— 69.25
42.49	36.26	— 25.65	21.32	13.37	— 67.05
41.41	34.86	— 24.85	20.69	12.86	— 62.25
40.38	33.40	— 24.85	20.04	12.36	— 57.95
39.17	31.75	— 25.4	19.41	11.88	— 55.75
37.97	30.20	— 26.95	18.83	11.44	— 50.75
36.68	28.56	— 29.3	18.16	10.94	— 46.85
35.33	26.94	— 32.45	17.45	10.43	— 43.45
33.74	25.11	— 37.05	16.72	9.90	— 40.05
31.99	23.20	— 42.0	15.89	9.31	— 35.6
31.87	22.90	— 44.25	15.04	8.73	— 32.15
31.24	22.40	— 46.2	14.17	8.14	— 28.45
30.32	21.46	nicht bei — 83	13.29	7.56	— 25.25
29.30	20.43	» » — 84	12.32	6.93	— 22.25
28.19	19.36	— 68.5	11.27	6.27	— 19.4
27.19	18.41	nicht bei — 79	10.29	5.65	— 15.95
26.14	17.46	» » — 82	9.37	5.10	— 13.8
25.10	16.53	» » — 79	8.41	4.53	— 11.45
Wasser krystallisirt			7.43	3.95	— 9.75
23.89	15.48	— 79.5	6.19	3.26	— 7.60
22.81	14.58	— 66.5	5.23	2.00	— 5.95
21.46	13.48	— 58.5	3.81	1.95	— 4.00
20.48	12.70	— 52.6	2.37	1.20	— 2.25
19.49	11.94	— 46.1			
18.56	11.23	— 41.75			
17.36	10.36	— 36.65			
16.18	9.52	— 32.2			
14.97	8.68	— 27.6			
13.75	7.86	— 23.55			
12.46	7.02	— 19.1			
11.24	6.26	— 16.75			
10.04	5.51	— 13.75			
8.95	4.85	— 11.55			
7.90	4.23	— 9.45			
6.89	3.65	— 8.0			
5.91	3.10	— 6.3			
4.82	2.50	— 4.7			
3.32	1.69	— 3.0			
2.07	1.04	— 1.6			
1.20	0.60	— 1.0			

Figur 2. Gefrierpunkte.



Das Dihydrat decrepitiert laut, während es krystallisiert.

Nachdem eine genügende Menge Wasser zugesetzt war, um den Gefrierpunkt auf  $-27^{\circ}$  zu erniedrigen, veränderte sich die Krystallisation deutlich, indem die nun entstehenden Krystalle grösser und durchsichtiger waren als diejenigen des Dihydrats; der Gefrierpunkt begann darauf zu steigen, erreichte ein Maximum bei  $-24.9^{\circ}$  und fiel dann bis auf etwa  $-85^{\circ}$  bei einem Gehalt von 24 bis 25 pCt., worauf dann das wohlbekanntere Auskrystallisiren von Wasser begann.

Die Lage des Maximums der zweiten Krystallisation ergab 40.8 pCt. oder  $\text{HCl} + 2.94 \text{H}_2\text{O}$ , ein Befund, welcher keinen Zweifel daran lässt, dass die krystallisirende Substanz das Trihydrat ist, welches 40.33 pCt. enthält. Die krystallinische Abscheidung dieses Hydrates aus Lösungen, welches 25—35 pCt. enthalten, geschieht mit grosser Schwierigkeit; man erreicht dieselbe nur durch zeitweiliges Abkühlen bis auf  $-80^{\circ}$ , und in vielen Fällen konnte sie garnicht erzielt werden.

Im vorliegenden Falle habe ich die Gefrierpunktebestimmungen ausgeführt, bevor ich die Werthe für die specifischen Gewichte aufzeichnete, und ich kann daher nicht sagen, wie das beim Tetrahydrat der Schwefelsäure<sup>1)</sup> sowie beim Mono- und Trihydrat der Salpeter-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Trans. 1890, 339.

säure der Fall war<sup>1)</sup>, die Existenz des Trihydrates sei vorausgesagt worden, ehe dasselbe isolirt wurde; aber die Beziehung zwischen dem isolirten Hydrat und dem Knick in den Resultaten der specifischen Gewichte ist gerade so einleuchtend, als ob das geschehen wäre, denn wenn man ein gerades Lineal an diese letzteren Resultate anlegt, so kann Niemand übersehen, dass dieselben einen markirten Knick genau an dem Punkte aufweisen, welcher mit der Zusammensetzung des isolirten Hydrates übereinstimmt.

Die Frage nach der Existenz und der Natur von Hydraten in Lösungen, welche schwächer sind als die oben angeführten, ist oft discutirt worden. Es ist bekannt, dass die Stärke der Säure, welche bei 760 mm Druck unverändert überdestillirt, fast genau mit der Zusammensetzung  $HCl, 8 H_2 O$  übereinstimmt; es ist gleichfalls bekannt, dass Roscoe und Dittmar<sup>2)</sup> durch ihre Versuche gezeigt haben, dass die Zusammensetzung der nach der Destillation in der Retorte zurückbleibenden Säure mit dem Druck wechselt, sowie dass die Stärke der Säure, welche beim Hindurchleiten eines Luftstromes durch dieselbe nicht verändert wird, mit der Temperatur wechselt. Diese Resultate sind jedoch weit entfernt, die Nichtexistenz von Hydraten in der Lösung zu beweisen, vielmehr hat Berthelot<sup>3)</sup> aus dem geringen Betrag der Veränderung in der Zusammensetzung bei beträchtlichen Aenderungen von Druck und Temperatur den stärksten Beweis für das Vorhandensein von Hydraten in diesem Fall hergeleitet.

Mendelejeff zieht einen ähnlichen Schluss aus diesen Resultaten<sup>4)</sup>, obgleich ich ihm darin nicht zustimmen kann, dass ein Hexahydrat (25.24 pCt.) durch die Grenze angedeutet sei, welche man durch Veränderung des Druckes oder Erhöhung der Temperatur erhält, denn die Extrapolation, welche nothwendig ist, um diese Grenze im ersteren Fall zu erreichen, (siehe Fig. III A B), ist zu beträchtlich, um irgend welche sichere Schlüsse zu ermöglichen, und bei Erhöhung der Temperatur zeigt ein Blick auf Fig. III C D, dass diese Grenze bei 25 pCt. jedenfalls noch nicht erreicht ist.

Aus einer mathematischen Prüfung der Dichtigkeitswerthe, welche von verschiedenen Autoritäten mit Lösungen von 0—40 pCt. erhalten worden waren, schloss Mendelejeff, dass ein Krümmungswechsel bei 25 pCt. einträte; die von mir selbst erhaltenen Dichtigkeitsresultate geben bei der graphischen Prüfung, wie ich schon erwähnt habe, eine ähnliche Andeutung, und ferner habe ich gefunden, dass sowohl Berthelot's als auch Thomsen's Werthe für die Lösungs-

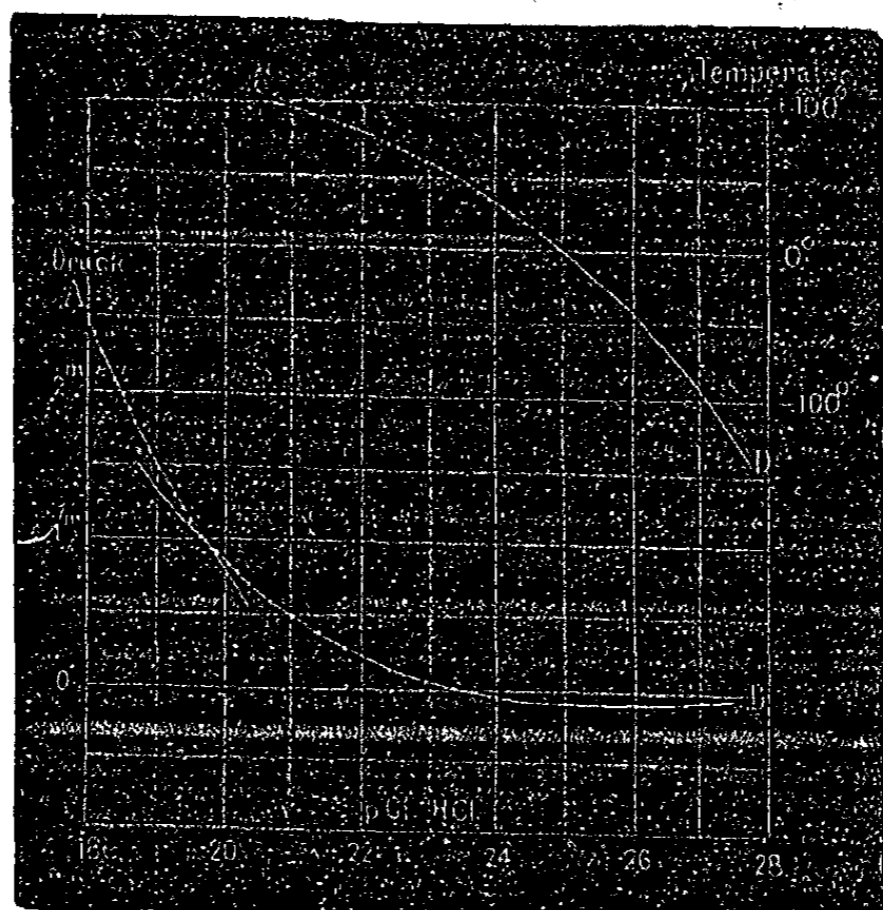
<sup>1)</sup> Chem. Soc. Trans. 1893, März.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Quart. Journ. 13, 156.

<sup>3)</sup> Méc. Chim. 2, 149.

<sup>4)</sup> Principles of Chemistry 1, 99.

Figur 3. Roscoe's und Dittmar's Versuche.



wärme Andeutungen, wenngleich schwache, für das Vorhandensein eines Wechsels bei demselben Procentgehalt geben<sup>1)</sup>, so dass die Existenz des Hexahydrats in Lösung wahrscheinlich ist.

Meine Gefrierpunktbestimmungen können keinen Beweis bezüglich des Hexahydrats liefern, denn gerade bei der Stärke, wo ein Knick, welcher die Existenz dieses Hydrats anzeigen würde, statthaben könnte, hört die Krystallisation von Wasser auf und es beginnt diejenige des Trihydrats (s. Fig. II); jedoch deuten beide Reihen auf einen Knick bei 16.9 pCt. (17.0 bzw. 16.8) hin, welcher fast genau mit der Zusammensetzung  $\text{HCl}, 10\text{H}_2\text{O}$  zusammenfällt. Die Werthe für die Dichten würden zu spärlich gewesen sein, um diesen Knick zu zeigen, ebenso wie diejenigen beim Hexahydrat, besonders wenn dieser letztere der wichtigere von beiden wäre.

Weder Roscoe's noch Dittmar's Versuchsreihen erstrecken sich bis zu einem so niedrigen Gehalt wie 17 pCt., so dass dieselben hier keinen Knick anzeigen können, die erste Reihe jedoch (A B, Fig. III) zeigt einen deutlich markirten Knick bei 19.46 pCt., (die zweite Versuchsreihe erstreckt sich nicht so weit), welcher gut mit

<sup>1)</sup> Meine Schlüsse betreffs dieses Punktes wurden gezogen, bevor ich die Ansicht von Mendelejeff kennen lernte. Berthelot's Werthe für Lösungen oberhalb 40 pCt. können nicht acceptirt werden, da diese Lösungen bei Temperaturen unterhalb derjenigen des calorimetrischen Wassers gesättigt waren.

der Zusammensetzung eines Octohydrate übereinstimmt, dessen theoretische Zusammensetzung 20.2 pCt. verlangt.

Obgleich die Gefrierpunktsbestimmungen das Octohydrat einschliessen, so sind sie doch nicht zahlreich und in Folge der sehr niedrigen Temperaturen auch nicht exact genug, um es irgendwie wahrscheinlich zu machen, dass sie hier wie beim Dekahydrat einen Knick aufgewiesen haben würden.

Wir haben mithin einigen Grund zur Annahme der Existenz von Hydraten mit 6,8 bzw. 10 H<sub>2</sub>O, doch ist ferneres Beweismaterial, wie es sich z. B. aus einer vollkommenen und genauen Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen ergeben könnte, nothwendig, bevor diese Annahme als genügend sichergestellt betrachtet werden kann. Diese Hydrate schliessen die Zusammensetzung von Lösungen der Säure ein, welche selbst unter grossen Veränderungen in Temperatur und Druck unverändert destilliren, und liefern mithin eine weitere Bestätigung für die Ansicht Berthelot's, dass diese Lösungen aus mehreren dissociirenden Hydraten bestehen.

58. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[X. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

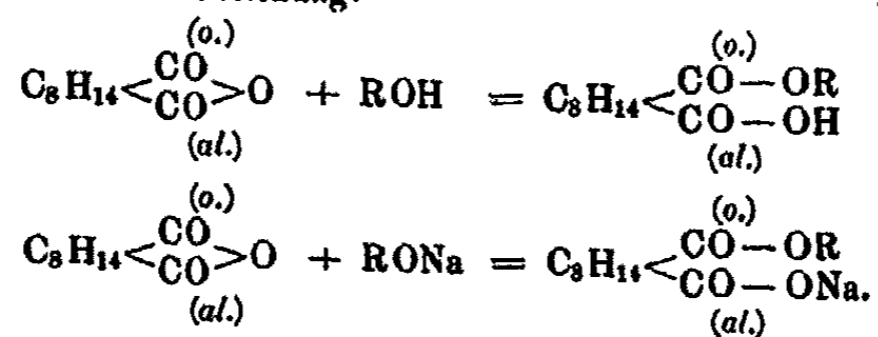
I. Weitere Beobachtungen über die Ester der Camphersäure von Richard Braunschweig.]

Die Camphersäure bildet zwei Reihen isomerer saurer Ester. Die als *Ortho*-Verbindungen bezeichneten, entstehen durch hälftige Esterification der Camphersäure, während die *Allo*-Verbindungen durch hälftige Verseifung der Neutralester erhalten werden<sup>1)</sup>. Bei der Esterification der Camphersäure entstehen stets Gemenge von neutralen und sauren (*ortho*-) Estern und die Trennung derselben, sowie die Reingewinnung der letzteren ist immerhin eine ziemlich zeitraubende Operation. Es ist nun neuerdings ein elegantes Verfahren aufgefunden worden, welches die directe Reindarstellung dieser *Ortho*-ester in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten gestattet. Die Methode ist allgemein anwendbar zur Gewinnung saurer Ester von Bicarbonsäuren und wird bei Anwendung asymmetrischer Säuren voraussichtlich wie bei der Camphersäure stets zu den Estern der *Ortho*-reihe führen. Sie beruht auf der Benutzung der Säureanhydride.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1796, (1892).

Es wird nicht unwillkommen sein, hier unsere Erfahrungen über die beste Methode der Gewinnung des Camphersäureanhydrids zu beschreiben. Man findet überall die Angabe, die Camphersäure sei nicht destillierbar, sondern gehe bei der Destillation in Anhydrid über. Diese Angabe ist indessen nicht genau. Denn wird Camphersäure unter Einleitung eines lebhaften Kohlensäure- oder anderweitigen indifferenten Gasstromes rasch erhitzt, so geht sie zum grössten Theil unzersetzt über, wovon man sich schon durch den fast unveränderten Schmelzpunkt des Destillates überzeugen kann. Freilich ist die Wasserabspaltung kaum ganz zu vermeiden und dies ist auch der Grund, weshalb ein constanter Siedepunkt nicht zu beobachten ist. Zur Darstellung von Anhydrid erhitzt man die in einer tubulirten Retorte befindliche Camphersäure zum Schmelzen und leitet einen *langsamen* Strom von Kohlensäure hindurch, welcher das gebildete Wasser fortführt, ohne nennenswerthe Mengen von Anhydrid mitzunehmen. Wenn kein Wasser mehr abtropft, wird die Vorlage gewechselt und unter *beschleunigter* Einleitung der Kohlensäure stark erhitzt. Das Anhydrid geht dann, fast ohne zu sublimiren, im flüssigen Zustande rasch und absolut farblos über. Für die meisten Zwecke wird dieses Präparat direct anwendbar sein. Soll es von etwaigen Spuren unzerlegter Camphersäure befreit werden, so löst man es in wenig warmem Chloroform auf, von welchem das Anhydrid äusserst leicht, die Säure dagegen gar nicht aufgenommen wird. Nach Abdunsten des Chloroforms krystallisirt man am zweckmässigsten aus heissem Alkohol und erhält so prächtige, zolllange Säulen. Die Ausbeute ist eine nahezu theoretische. Binnen einer Stunde lassen sich so bequem 50 g des Anhydrids darstellen. Das Verfahren mittelst Chloracetyl ergab sich als minder vortheilhaft.

Wird das Anhydrid der Camphersäure unter geeigneten Bedingungen mit einem Alkohol oder Natriumalkoholat zusammengebracht, so wird direct der saure Orthoester, beziehungsweise das Natriumsalz desselben gebildet. Von der isomeren Alloverbindung entsteht hierbei keine Spur und ebenso wenig Neutralester. Die Reaction vollzieht sich also nach der Gleichung:



Darstellung des *o*-Methyl- und *o*-Aethylesters.

15 g Camphersäureanhydrid wurden mit 50 g Methylalkohol 6 Std. am Rückflusskühler erhitzt: keine Einwirkung. Darauf im Bomben-



ofen bei 160°, ca. 12 Stunden. Kein Druck. Nach Abdunstung des Methylalkohols wurde ein Krystalleplitter von *o*-Methylester (durch Esterification erhalten) eingepft. Die Masse erstarrte vollständig und zeigte nach der Krystallisation aus heissem Benzin den Schmelzpunkt 77°, welcher sich bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht änderte. Dies ist auch der Schmelzpunkt des reinen, durch Esterification erhaltenen Orthoesters. Die Alloverbindung schmilzt bei 86° und zeigt auch andere Krystallform.

Bei Anwendung von Aethylalkohol anstatt Holzgeist resultirt unter denselben Bedingungen ein dicker Syrup, der durch Einimpfen eines Krystalles von Alloäthylester nicht zum Festwerden gebracht werden kann. Nach der Destillation im Vacuum bleibt die Substanz syrupförmig, während der Alloester sofort erstarrt. Es liegt also der Orthoäthylester vor.

Höher siedende Alkohole brauchen nicht unter Druck digerirt zu werden, es genügt mehrstündiges Kochen mit dem Anhydrid. Ueber entsprechende Verbindungen soll später berichtet werden.

#### Darstellung der Natriumsalze des *o*-Methylesters und des *o*-Aethylesters.

15 g Camphersäureanhydrid wurden in ca. 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und die einem Atom Natrium entsprechende Menge Metall ziemlich rasch eingetragen. Es resultirt eine klare, farblose Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols das Natriumsalz als zerfliessliche, in Wasser ohne Rückstand lösliche Masse zurücklässt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird mit Benzin ausgeschüttelt und der Extract zur Krystallisation gestellt. Es hinterblieben prachtvoll ausgebildete, centimetergrosse Krystalle des *o*-Methylesters, welche scharf bei 77° schmelzen.

Mittels Aethylalkohol erhält man auf demselben Wege den syrupförmigen, nicht erstarrenden *o*-Aethylester.

Lässt man anstatt Natrium eine Lösung von Natriumalkoholat auf das Gemisch von Anhydrid und Alkohol einwirken, so ist das Resultat dasselbe.

Hr. Cazeneuve machte in der Sitzung der Pariser Chemischen Gesellschaft vom 8. April 1892 die mündliche Mittheilung<sup>1)</sup>, dass er den durch Verseifung des Diäthylesters der Camphersäure erhältlichen sauren Aethylester (also die Alloverbindung von Brühl) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Camphersäurehydrid dargestellt habe. Diese Angabe beruht auf Irrthum. Es entsteht auf diesem Wege nicht die Alloverbindung, sondern, wie oben gezeigt wurde, die

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 7, 244, Procès verbal.

Orthoverbindung. Die Alloester können bisher auf keine andere Weise als durch Halbverseifung der Neutralester erhalten werden.<sup>1)</sup>

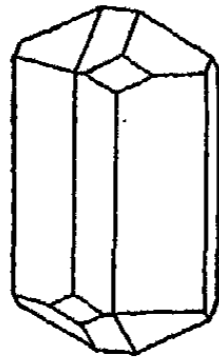
Die hier mitgetheilten Methoden zur Gewinnung der Orthoester werden sich vermuthlich auch auf mehratomige Alkohole ausdehnen lassen.

Bei dieser Gelegenheit mögen auch noch einige ergänzende Beobachtungen über die Krystallformen und Siedepunkte der sauren Camphersäureester registrirt werden.

Der Orthomethylester kann, wie bereits berichtet worden ist<sup>2)</sup>, sowohl aus Wasser wie aus Ligroin in wohlausgebildeten, rautenförmigen Tafeln erhalten werden. Bei wiederholten Krystallisationen grösserer Mengen dieses, durch ein besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Körpers wurden aus Ligroinlösungen noch zwei andere, auf den ersten Blick sehr verschiedene Formen beobachtet. Hr. Prof. Dr. Osann hat dieselben im kaiserlichen mineralogischen Institute gemessen und uns darüber folgende Mittheilung gemacht:

#### Camphersaures Orthomethyl.

Von dieser Substanz wurden 2 Typen von Krystallen erhalten:



1. Nach der  $a$ -Achse prismatische von rhombischem Habitus, deren Typus durch das Vorherrschen von  $\infty P(110)$  bedingt ist. Ausserdem zeigen sie die Flächen  $\infty P\infty(010)$ ,  $\infty P\infty(100)$ ,  $P(111)$ ,  $P\infty(101)$ ,  $\frac{2P^2}{2}(211)$ .

2. Nach  $\infty P\infty(100)$  tafelförmige Krystalle von hexagonalem Habitus, derselbe wird hervorgebracht, dadurch dass  $\infty P\infty(100)$  und  $P\infty(101)$  ein scheinbar hexagonales

<sup>1)</sup> Während des Druckes der vorliegenden Mittheilung kam mir das Heft vom 23. Januar a. c. der Compt. rend. 116 zu, aus welchem p. 148 ersichtlich, dass Hr. Cazeneuve sich inzwischen ebenfalls davon überzeugt hat, dass man mittels Natriumalkoholaten keine Allo-, sondern Orthoester der Camphersäure erhält. Den  $\alpha$ -Amylester erwähnt Hr. Cazeneuve als undestillirbaren Syrup, Hr. Stern hat in meinem Laboratorium den Körper in Krystallen erhalten, er soll später beschrieben werden. Die Isolirung der sauren Ester der Bernsteinsäure und Phtalsäure gelang Hrn. Cazeneuve nicht. Dies bietet jedoch keine Schwierigkeit und das einzuschlagende Verfahren ist aus der vorliegenden Mittheilung und einer folgenden über asymmetrische Bicarbonensäuren zu ersehen. Bei Anwendung der Alkohole anstatt der Alkoholate erhält man nämlich direct die sauren Ester, benutzt man aber die Natriumalkoholate zur Reaction, so können die freien Estersäuren aus den entstehenden Salzen ebenfalls leicht abgeschieden werden, nämlich durch Zerlegung mit wasserfreien starken Säuren.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1808 (1892).



Prisma  $P(111)$  und  $\infty P(110)$  eine scheinbar hexagonale Pyramide bilden.

Beide Arten von Krystallen zeigen im physikalischen Verhalten vollständige Uebereinstimmung. Auch die Differenzen der Winkel fallen in die Abweichungen, welche die Messungen an Krystallen einer Art aufweisen, so dass ihre Identität sicher ist. Den unten mitgetheilten Messungen wurden die Winkel des Typus 1 zu Grunde gelegt, da die Krystalle desselben im Allgemeinen die besseren sind.

Krystallsystem: rhombisch sphenoidisch hemiëdrisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.7855 : 1 : 0.4949$ .

Winkel:

	Gemessen	Berechnet
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$= 45^\circ 26'$	—
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	$= 58^\circ 54'$	—
$110 : \bar{1}\bar{1}0$	$= 75^\circ 44'$	$76^\circ 18'$
$110 : 111$	$= 50^\circ 52'$	$51^\circ 18'$
$101 : \bar{1}0\bar{1}$	$= 64^\circ 22'$	$64^\circ 25'$

Die Abweichungen der gemessenen und berechneten Winkel sind recht bedeutende, ein Umstand, der sich aus dem sehr starken Schwanken der Winkel und der schlechten Beschaffenheit der Flächen besonders der Prismenzone ergibt.  $2P\bar{2}$  ist an allen Krystallen des 1. Typus nur in sphenoidischer Ausbildung vorhanden, sie ist stets sehr matt, stark zugerundet oder zerfällt in mehrere Vicinalflächen. Ihr Symbol wurde bestimmt dadurch, dass sie in der Zone  $111 : 101$  liegt und dann durch ihren Winkel zu  $111$ , der zu ca.  $31^\circ$  (Schimmermessung) bestimmt wurde. Aus dem Axenverhältniss berechnet sich dieser Winkel

$$111 : 211 = 30^\circ 24'$$

Das Symbol ist also mit grosser Wahrscheinlichkeit richtig.

Circularpolarisation in Lösung.

Die Krystalle spalten vollkommen nach  $\infty P\bar{\infty}(010)$ . Optische Axenebene ist  $\infty P\bar{\infty}(100)$ .  $b = a$  ist spitze negative Bisectrix, so dass also

$$a = b, b = \bar{a}, c = c \text{ ist.}$$

Die Bedingungen, von welchen die Bildung der einen oder der anderen der drei bisher beobachteten Krystallformen abhängt, sind nicht sicher festgestellt worden, wahrscheinlich spielt die verschiedene Zusammensetzung der als Krystallisationsmittel angewandten Lignoïne, vielleicht auch die Temperatur eine Rolle.

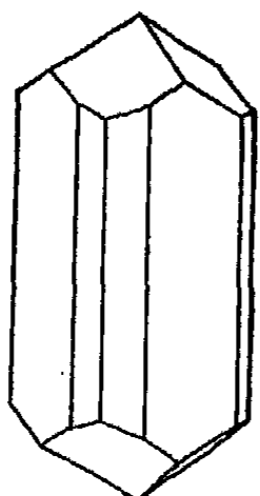
#### Camphersaures Allomethyl

wurde früher<sup>1)</sup> nur aus wässrigen Lösungen krystallisiert erhalten, in langen, unvollständig ausgebildeten Spiessen. Seither gelang es, auch diesen Körper aus Lignoïn in schönen, messbaren Krystallen zu ziehen, über deren Form Hr. Prof. Osann die Güte hatte, uns das Folgende zu berichten:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1806 (1892).

## Camphersaures Allomethyl.

Krystallesystem: rhombisch.

 $a : b : c = 0.7815 : 1 : 0.7609$ .Beobachtete Formen:  $\infty P \infty (010)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $\infty P \bar{2} (210)$ ,  $P \infty (101)$ ,  $P \infty (011)$ .

Krystalle stets prismatisch ausgebildet,  $\infty P \infty$  und  $\infty P$  gross entwickelt,  $\infty P \bar{2}$  schmal,  $P \infty$  und  $P \infty$  gewöhnlich im Gleichgewicht.

	Gemessen	Berechnet
$011 : 0\bar{1}1$	$= 74^\circ 32'$	—
$101 : \bar{1}01$	$= 88^\circ 27'$	—
$110 : \bar{1}\bar{1}0$	$= 75^\circ 58'$	$76^\circ 0'$
$210 : 2\bar{1}0$	$= 42^\circ 46'$	$42^\circ 42'$

Optische Axenebene  $\infty P \infty$ ; b ist spitze negative Biseatrix a;  $c = c$ ,  $a = b$ . Winkel der optischen Axen klein. Spaltbarkeit nach  $\infty P \infty$  schlecht, muschlicher Bruch.

Von den sauren Camphersäureestern ist unter Luftdruck kein einziger destillierbar, unter stark vermindertem Drucke gehen sie jedoch, bis auf den *o*-Aethylester, der auch dann eine partielle Zersetzung erleidet, unverändert über. Es wurden folgende Constanten festgestellt:

*o*-Methylester, Siedepunkt  $198.5^\circ$  bei 15 mm<sup>1)</sup>, Schmelzpunkt nach der Destillation wie vorher scharf  $77^\circ$ .

*al*-Methylester, Siedepunkt  $193^\circ$  bei 15 mm, Schmelzpunkt nach der Destillation unverändert bei  $86^\circ$ .

*o*-Aethylester, flüssig, Siedepunkt ca.  $204^\circ$  bei 14 mm, unter partiellem Zerfall in Anhydrid und Neutraester.

*al*-Aethylester, Siedepunkt  $196.5^\circ$  bei 13 mm, Schmelzpunkt nach der Destillation unverändert bei  $57^\circ$ .

Die Orthoester scheinen demnach allgemein um einige Grade höhere Siedepunkte zu besitzen als die Alloverbindungen.

Die im Vorstehenden mitgetheilte Synthese der Orthoester liefert zugleich ein neues und ein gewichtiges Argument zu Gunsten der Auffassung der Camphersäure als Bicarbonsäure. In der That unterscheidet sich das Camphersäureanhydrid in seinem Verhalten gegen Alkohole in nichts von den Anhydriden anderer, ganz unzweifelhafter Bicarbonsäuren, wie z. B. von demjenigen der Methylbernsteinsäure. Ueber die diesbezüglichen Beobachtungen wird in einer folgenden Arbeit über asymmetrische Bicarbonsäuren berichtet werden. Wenn

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1808 ist irrtümlich der Siedepunkt  $223^\circ$  bei 21 mm angegeben.

dagegen die Camphersäure, nach der Anschauung des Hrn. Friedel, eine Ketoxymonocarbonsäure wäre, so würde das Camphersäureanhydrid ein Lacton darstellen. Dass aber Lactone durch Erwärmung mit Alkoholen Ester liefern, ist bisher noch nie beobachtet worden.

Es ist vor Kurzem gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass keine einzige der für die Ketogruppe charakteristischen Reactionen bei der Camphersäure oder deren Anhydrid zutrifft. Ebenso versagen aber auch alle diejenigen Reactionen, welche die Anwesenheit eines alkoholischen oder Phenolhydroxyls bezeichnen.

Die Camphersäure selbst liefert bekanntlich bei der Behandlung mit Chloracetyl kein Acetylderivat, sondern geht in das Anhydrid über. Noch auffallender ist es, dass der Orthoäthylester der Camphersäure, welcher nach Friedel noch ein alkoholisches Hydroxyl enthalten soll, mit Chloracetyl ebensowenig eine Acetylverbindung, sondern unter Bildung von Chloräthyl und Essigsäure wieder nichts anderes als Camphersäureanhydrid liefert<sup>2)</sup>.

Es wurde nun neuerdings versucht, ob durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der sauren Camphersäureester Acidylderivate erhältlich sind.

Sowohl der ortho- wie der allo-Methylester nehmen, in Toluol oder Xylol gelöst, ein Atom Natriummetall auf. Gegen Chloracetyl wie gegen Chlorbenzoyl verhalten sich beide Natriumsalze gleich: aus keinem ist ein Acetyl- oder ein Benzoylderivat zu erhalten.

Da somit in der Camphersäure weder eine Ketogruppe, noch auch ein alkoholisches Hydroxyl durch irgend eine Thatsache beglaubigt werden kann, vielmehr das ganze Verhalten der Camphersäure demjenigen der Bernsteinsäure, der Phtalsäure und anderer Orthobicarbonensäuren entspricht, ist wohl auch kaum eine gleichartige Structur in Abrede zu stellen.<sup>3)</sup>

## II. Ueber das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäureester.

Beim Erwärmen gleicher Moleculargewichte von Phenylhydrazin und camphocarbonsaurem Aethyl entsteht, wie früher mitgetheilt wurde<sup>4)</sup>, unter Austritt von Aethylalkohol ein Additionsproduct von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1788 (1892).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3411 (1891).

<sup>3)</sup> Ein weiteres und schlagendes Argument für die Auffassung der Camphersäure als Orthobicarbonensäure hat kürzlich (diese Berichte 26, 58 und 241 [1893]) Hr. Angeli und Hr. Manasse geliefert, indem sie den Nitrosocampher  $C_8H_{14} \begin{matrix} C=NOH \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$  durch einfache Umlagerung direct in das Imid

der Camphersäure  $C_8H_{14} \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} NH$  überführten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 3395 (1891).

der Formel  $C_{17}H_{22}N_2O_2$ . Ob dasselbe das Hydrazid der Camphorcarbonsäure darstellt, oder das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende Pyrazolon  $C_{17}H_{20}N_2O + H_2O$  war damals unentschieden geblieben. Die folgenden Versuche sind grösstentheils von Herrn Hans Vogt-herr ausgeführt worden.

Es zeigte sich zunächst bei wiederholten Krystallwasserbestimmungen, dass der früher für die Formel  $C_{17}H_{20}N_2O + H_2O$  gefundene Gewichtsverlust ein zufälliger gewesen ist. Denn die Gewichtsabnahme beim andauernden Erwärmen des Körpers auf ca.  $100^\circ$  lässt keine Grenze erkennen und es tritt offenbar eine tiefer greifende Zersetzung ein. Demnach fällt der Hauptgrund zur Annahme der obigen Formel mit 1 Mol. Krystallwasser fort und das Product ist nicht als Pyrazolon, sondern als Hydrazid aufzufassen. Hierfür scheint auch das physiologische Verhalten zu sprechen.

Bei den Versuchen des Umkrystallisirens aus verschiedenen Lösungsmitteln ergab sich nun das überraschende Resultat, dass das Präparat, trotz des ziemlich constanten Schmelzpunktes von  $132-134^\circ$ , kein einheitliches ist, sondern aus zwei verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Körpern besteht.

Das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Camphorcarbonsäureester ist in den meisten Solventien löslich, es tritt aber in fast allen Rothfärbung ein und es ist sehr schwer, wohlausgebildete Krystalle zu erzielen. Vollkommen farblos bleiben nur die Lösungen in verdünnter Essigsäure und in Ligroin. Aus der heissen Essigsäurelösung erhält man hübsche, farblose, anscheinend gleichartige Schüppchen. Das einzige Lösungsmittel, welches ausgebildete Krystalle liefert und dadurch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Körpern erkennen liess, ist Petroleumäther (Benzin). Leider ist aber die Substanz darin äusserst schwer löslich, auch in der Siedehitze, und ferner weicht das Lösungsvermögen und die Krystallisationsfähigkeit verschiedener Benzinsorten, je nach der Zusammensetzung sehr ab, was gleichfalls die Arbeit bedeutend erschwerte.

Aus kochenden Benzinlösungen scheiden sich zunächst mehr oder weniger ausgebildete Krystallkörner, anscheinend Rhomboëder aus, nach einiger Zeit feine Nadeln. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation und Absieben der gröberen Körner gelingt endlich, wenn auch sehr mühsam, eine Trennung der beiden Körper, von welchen der nadelförmige in untergeordneter Menge vorhanden ist.

Die Körner, von der Grösse eines Sandkornes bis zu etwa 2 mm Durchmesser, besitzen den Schmelzpunkt von  $137^\circ$ , während die Nadeln bei  $126-127^\circ$  schmelzen. Wiederholte Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ergaben, dass die beiden Substanzen gleiche, auf die Formel  $C_{17}H_{22}N_2O_2$  passende Zusammensetzung be-

sitzen. Es liegen also wahrscheinlich zwei stereochemische Modificationen von Camphocarbonsäurephenylhydrazid vor, was bei einem Campherderivat nicht Wunder nehmen kann.

Gegenüber starker Salzsäure verhalten sich beide Körper gleich. Sie lösen sich darin beim Aufkochen leicht, und nach wenig Minuten scheidet sich plötzlich und massenhaft eine weisse, krystallinische Substanz aus, aus Alkohol umkrystallisirbar, vermuthlich das salzsaure Salz des entsprechenden Pyrazolons.

Sobald die Untersuchung dieser Verbindungen weiter fortgeschritten sein wird, sollen detaillirtere Mittheilungen folgen.

Heidelberg, im Januar 1893.

#### 59. A. Pinner: Ueber Nicotin. Die Constitution des Alkaloids.

(Vorgetragen vom Verfasser am 9. Januar.)

[V. Mittheilung.]

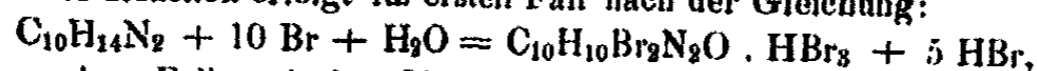
Vor einigen Monaten habe ich der Gesellschaft mitgetheilt (diese Berichte 25, 2807), dass bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin je nach den Versuchsbedingungen zwei gebromte Producte entstehen, von denen das erstere bereits von Huber (Ann. d. Chem. 131, 257), wenn auch auf unpraktischem Wege, dargestellt und näher untersucht worden war. Ich habe damals nachgewiesen, dass der Verlauf der Reaction in der Weise sich vollzieht, dass je 10 Atome Brom auf 1 Mol. Nicotin einwirken und 6 Mol. Bromwasserstoffsäure entstehen, während 2 Br in das Mol. des Nicotins eingehen, zwei andere mit der gebromten Base lose verbunden sind. Da Hr. Huber dem Bromproduct die Formel  $C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$  beilegte und dasselbe als Perbromid des Dibromnicotins auffasste, so habe ich, in der Annahme, die von Huber mit der freien Base ausgeführten Analysen seien einigermaassen verlässlich und nur in Bezug auf den Wasserstoffgehalt nicht richtig interpretirt, um diese Formel mit den von mir gefundenen Thatsachen in Einklang zu bringen, die Zusammensetzung  $C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ , gemäss der Gleichung:  $C_{10}H_{14}N_2 + 10 Br = C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2 + 5 HBr$  angenommen, zumal da ich bei verschiedenen Analysen dieses »Perbromids« stets weniger Wasserstoff gefunden habe, als die Huber'sche Formel verlangt. Allein im weiteren Verlauf der Untersuchung bin ich wegen mancher eigenthümlichen Erscheinungen genöthigt gewesen, auch die von Huber benutzten Analysenresultate der freien Base anzuzweifeln. Ich habe deshalb die freie Base und aus derselben mehrere Derivate dargestellt und durchanalysirt. Hierbei hat es sich herausgestellt, dass die ge-

bromte Base nicht  $C_{10}H_8Br_2N_2$ , sondern  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$  ist, also um  $H_2O$  reicher als von mir früher angenommen worden ist.

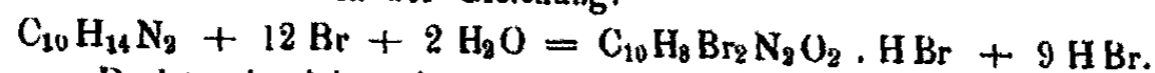
Bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin entstehen zwei Bromderivate:

1)  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HBr_3$  und 2)  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$ .

Die Reaction erfolgt im ersten Fall nach der Gleichung:



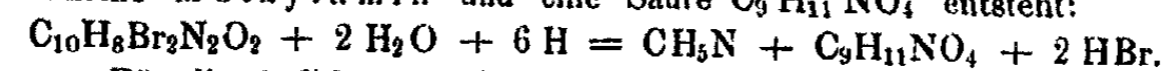
im zweiten Fall nach der Gleichung:



Es ist mir nicht gelungen, aus dem Perbromid der ersten Base die zweite darzustellen.

Da die ziemlich sichergestellte Constitution der beiden gebromten Basen, die früher von mir gewählte Bezeichnung derselben als Dehydronicotin nicht gerechtfertigt erscheinen lässt, möchte ich, um denselben, da sie den Ausgangspunkt für eine grössere Reihe von Derivaten bilden, einfachere Namen zu ertheilen, die Verbindung  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$  als Dibromcotinin, die Base  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$  als Dibromticonin bezeichnen. Die Namen »Cotinin« (für die bereits dargestellte, im Folgenden beschriebene Base  $C_{10}H_{12}N_2O$ ) und »Ticonin« (für die noch nicht bekannte  $C_{10}H_{10}N_2O_2$ ) sind, wie leicht zu erkennen ist, durch Umstellung der Silben des Wortes »Nicotin« gebildet.

Durch Zinkstaub werden beide Basen reducirt. Genauer untersucht ist bis jetzt die Einwirkung von Zink auf Dibromcotinin in saurer Lösung, wobei das Brom vollständig durch Wasserstoff ersetzt und Cotinin erzeugt wird, und die Wirkung des Zinkes auf eine alkalische Lösung des Dibromticonins, wobei in der Kälte Monobromticonin  $C_{10}H_9BrN_2O_2$  gebildet wird, während in der Wärme Methylamin und eine Säure  $C_9H_{11}NO_4$  entsteht:



Für die Aufklärung der Constitution des Nicotinmoleküls ist die Zersetzung der beiden gebromten Verbindungen durch Basen entscheidend geworden. Hierbei entstehen aus dem Dibromcotinin  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ :

1) Methylamin, 2) Oxalsäure, 3) die Verbindung  $C_7H_7NO$ , (wahrscheinlich das  $\beta$ -Methylpyridylketon,  $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_3$ , welches von C. Engler und W. Kiby <sup>1)</sup> beschrieben ist).

Aus dem Dibromticonin  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$  entstehen:

1) Methylamin, 2) Malonsäure, 3) Nicotinsäure.

Aus diesen Thatsachen lässt sich die Constitution des Nicotins in folgender Weise ableiten.

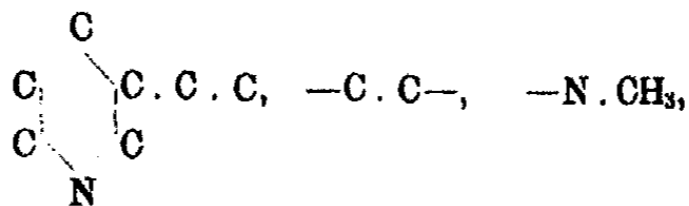
1) Das Nicotin muss, wie schon durch frühere Untersuchungen festgestellt worden ist, ein Pyridinderivat sein, 2) das zweite Stück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 597.

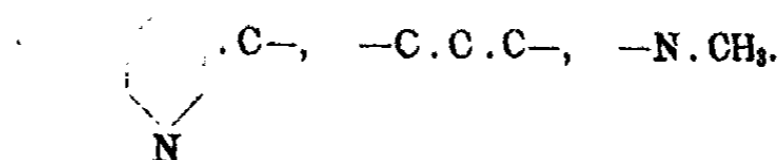


stoffatom im Nicotin muss mit Methyl verbunden sein, folglich ist es unmöglich, dass das Nicotin von einem Dipyridin sich herleite.

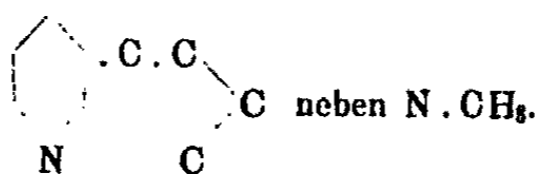
Da 3) in dem einen Falle neben Methylamin Oxalsäure  $C_2H_2O_4$  und die Verbindung  $C_7H_7NO$  entstehen, im anderen dagegen neben Methylamin Malonsäure  $C_3H_4O_4$  und die Nicotinsäure  $C_6H_5NO_2$ , so folgt, dass die drei Bruchstücke:



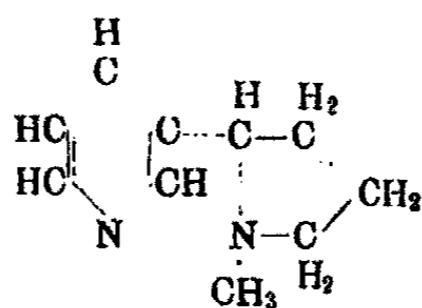
welche aus  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$  sich bilden, so zusammengehören, dass der Kohlenstoff der Oxalsäure am letzten Kohlenstoff des  $C_7H_7NO$  sich befinden muss, denn sonst wäre es nicht möglich, dass aus  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$  Nicotinsäure und Malonsäure sich bilden, also die Bruchstücke:



Folglich haben wir im Nicotin die zusammenhängende Gruppe:



Nun sprechen aber alle bisher bekannten Thatsachen dafür, dass das Nicotin eine bitertiäre Base ist, folglich würde die Constitution desselben sein:



d. h. das Nicotin würde ein Condensationsproduct von Pyridin mit Methylpyrrolidin sein.

Es sei jedoch gleich hervorgehoben, dass aus meinen Versuchen lediglich die Gruppierung der Kohlenstoffatome und das Vorhandensein des  $NCH_3$  mit Sicherheit hervorgeht, dass demnach die Vertheilung der Wasserstoffatome nicht ebenso sichergestellt ist. Denn es wäre immerhin denkbar, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass ein theilweiser hydrirter Pyridinring im Nicotin sich befindet und durch die Einwirkung von Brom zum Pyridin oxydirt wird. Man könnte vielleicht die leichte Oxydirbarkeit des Nicotins, sein leichtes Ver-

harzen, und sein erhebliches Drehungsvermögen auf eine Verbindung eines theilweise hydrirten Pyridins mit einem theilweise hydrirten Methylpyrrol deuten. Das würde erst durch weitere Versuche zu bestätigen sein.

Gegen die Auffassung des Nicotins als hydrirtes Pyridylmethylpyrrol können folgende zwei Thatsachen angeführt werden. 1. Es ist Laiblin durch Erhitzen von Nicotin mit Salzsäure auf  $200^{\circ}$  nicht gelungen, eine Methylgruppe aus dem Alkaloid abzuspalten. Ich selbst habe bei  $127^{\circ}$  siedende Jodwasserstoffsäure mit Nicotin auf  $200^{\circ}$  erhitzt, ohne Jodmethyl zu erhalten. Allein abgesehen davon, dass dieser negative Beweis für das Fehlen von Methyl am Stickstoff bei weitem nicht den positiven Beweis, dass die erwähnten Bromderivate des Nicotins bei der Zersetzung durch Basen in verhältnissmässig niedriger Temperatur die berechnete Menge Methylamin, keine Spur von Ammoniak liefern, also sicher das zweite Stickstoffatom mit Methyl verbunden enthalten, entkräften kann, habe ich auch den Nachweis zu liefern vermocht, dass die Nichtabspaltbarkeit des Methyls vom Stickstoff durch Säuren bei  $200^{\circ}$  keineswegs den Schluss erlaubt, dass im Nicotin kein  $-NCH_3$  vorhanden ist. Denn wie bereits erwähnt, gelingt es aus der Dibrombase  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$  leicht das Brom zu entfernen und die Base  $C_{10}H_{12}N_2O$  zu erhalten. Diese Base aber wird auch durch concentrirteste Salzsäure bei  $180-200^{\circ}$  nicht verändert, obwohl sie doch unstreitig ebenso wie die bromhaltige Base den Methylaminrest enthält.

2. Durch Reduction von Nicotin in alkoholischer Lösung mittels Natrium hat Liebrecht eine Base  $C_{10}H_{20}N_2$  erhalten, welche zwei Nitrosogruppen aufzunehmen vermag, also eine Diimidbase ist. Aber abgesehen davon, dass bei kräftiger Reduction sich vielleicht der zweite Ring öffnet, ist diese Nitrosoverbindung sehr wenig untersucht und nicht völlig analysirt worden. Wenn auch vorläufig an der Richtigkeit der Angaben von Liebrecht nicht zu zweifeln ist, ist es doch nothwendig, diese Verbindung nochmals und eingehender zu studiren. Mit Versuchen nach dieser Richtung hin bin ich beschäftigt.

Näher untersucht sind vorläufig die beiden Bromderivate des Nicotins, deren Reductionsproducte und deren Verhalten gegen Basen und Säuren.

#### Dibromcotinin.

Wie schon früher mitgetheilt, erhält man auf Zusatz von Brom, welches zweckmässig mit der 2-3fachen Menge 80procentiger Essigsäure verdünnt ist, zu einer essigsäuren Lösung von Nicotin nach 1-2 tägigem Stehen chromrothe schöne Krystalle, welche in der Analyse die Zahlen geliefert haben (vergl. a. a. O.).

C =	20.65,	21.21,	21.09 pCt. <sup>1)</sup>
H =	2.08,	2.11,	2.01 "
Br =	69.61,	70.02,	67.10 "
N =	4.95,	4.88	"

Da, wie oben bemerkt, Huber, welcher diese Krystalle zuerst durch Zusatz von Brom zu einer ätherischen Nicotinlösung erhalten hat, aus seinen Analysen, namentlich aus der Analyse der freien Base die Formel  $C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$  berechnet hat, habe ich früher trotz der schlecht stimmenden Zahlen der Verbindung die Formel  $C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$  gegeben. Allein ich habe mich nicht nur überzeugt, dass die freie Base die Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$  besitzt, sondern dass dieses Perbromid sofort gefällt wird, wenn Brom zur wässerigen Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes der Base hinzugefügt wird. Das Perbromid  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HBr \cdot Br_2$  verlangt folgende Zahlen:

Berechnet C 20.87, H 1.91, Br 69.26, N 4.87 Proc.

Dieselben stimmen mit den von mir gefundenen gut überein.

Ebenso stimmen die Zahlen, die das bereits früher und nun nochmals analysirte Pikrat geliefert hat, auf die Formel  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ :

Gefunden:	Berechnet:
C = 34.66, 33.72,	34.10,
H = 3.21, 2.47	2.31
Br = 28.88,	28.42
N = 12.55,	12.42

Die freie Base,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ , hat Huber aus dem Perbromid direct durch Alkali dargestellt und giebt an, dass dieselbe in hohem Maasse empfindlich gegen Alkali sei. Allein diese Methode ist wenig geeignet, die Base in reinem Zustande zu liefern, da die Alkalien aus dem Perbromid unterbromigsäures Salz erzeugen, welches oxydirend wirkt. Man erhält die Base sehr leicht, wenn man das Perbromid zunächst mit wässriger schwefliger Säure versetzt, die Lösung wenn nöthig filtrirt, und mit Kali- oder Natronlauge, besser mit Kaliumcarbonat alkalisch macht. Es fällt ein zunächst harziger Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit in schöne Krystalle umwandelt. Aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet die Base schöne, farblose, lange Prismen, welche schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Aether sich lösen, unter kochendem Wasser schmelzen, in trockenem Zustande aber erst bei  $125^\circ$  schmelzen. In etwas höherer Temperatur zersetzen sie sich

<sup>1)</sup> Es sind für das Perbromid und dessen nächste Derivate die Analysenresultate übersichtlicher gesetzt worden, weil es sich hier um Richtigstellung früherer falscher Angaben und Hervorhebung dieser Analyse handelt.

unter Hinterlassung schwer verbrennlicher Kohle. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzen sie sich. Durch verdünnte Alkalien wird die Base nicht mehr verändert als durch Wasser.

Gefunden:		Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$
C =	36.11, 35.84	35.93 pCt.
H =	3.38, 3.23	2.99 «
N =	8.41	8.38 «
Br =	48.16, 47.79	47.90 «

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HCl$ , durch Neutralisiren der Base mit Salzsäure dargestellt, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen, namentlich wenn noch etwas freie Säure ihnen anhaftet, tiefblau sich färben.

Gef. Proc.: Cl 9.87; ber. Proc.: Cl 9.58.

Das Platinsalz ist schon früher beschrieben worden.

Der Platingehalt ist damals gleich 18.08 pCt. gefunden worden, für das Salz,  $(C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , berechnet sich 18.01 pCt.

Wie aus den verschiedenen Salzen hervorgeht, ist die Base im Gegensatz zum Nicotin selbst einsäurig. Daher vereinigt sie sich auch nur mit einem Molekül Jodäthyl zu einem Jodmethylat, während das Nicotin sich stets mit zwei Molekülen Methyljodid vereinigt.

Löst man die Base  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$  in etwa 4 Theilen Methylalkohol, setzt im Ueberschuss Jodmethyl zur Lösung und lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so krystallisirt in schönen Prismen das Jodmethylat,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot CH_3J$  heraus. Es ist sofort rein. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei  $175^\circ$ .

Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot CH_3J$
N	5.74	5.88 pCt.
J	26.50	26.68 «

Mit negativem Erfolge wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu ermitteln, ob der Sauerstoff in Form von Hydroxyl oder von Carbonyl in dem Molekül enthalten ist. Es konnte weder eine Benzoyl-, noch eine Acetylverbindung dargestellt werden. In gleicher Weise lieferte negative Resultate die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Es wird in beiden Fällen bei höherer Temperatur tiefgreifendere Zersetzung unter Eliminirung der Bromatome bewirkt.

Dagegen konnten leicht die beiden Bromatome durch Wasserstoff ersetzt und so die Base  $C_{10}H_{12}N_2O$ , das Cotinin, gewonnen werden.

Zur Darstellung des Cotinins wurde das Perbromid  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HBr \cdot Br_2$  mit verdünnter Salzsäure übergossen und in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen. Unter Erwärmung verschwinden nach und nach die rothen Krystalle des Perbromids. Wenn diese Erwärmung sehr kräftig wird, so scheint die Reduction weiter zu gehen und Nicotin selbst zu entstehen. Wenigstens wurde jedesmal bei

der Reduction in sehr kleiner Menge Nicotin unter den Reductionsproducten aufgefunden, nur ein Mal, als die Reactionsmasse längere Zeit im Wasserbade erhitzt worden war, so dass reichliche Wasserstoffentwicklung eintrat, wurden etwa 10 pCt. der berechneten Menge Nicotin erhalten und als Pikrat analysirt.

Das Reactionsproduct wurde nach 24stündigem Stehen vom überschüssigen Zink abfiltrirt, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Hierbei ging das entstandene Nicotin über, welches in der Weise gewonnen wurde, dass das Destillat mit Salzsäure angesäuert, abgedampft und dann mit Pikrinsäure gefällt wurde. Das gewonnene Pikrat schmolz bei  $219^{\circ}$  und lieferte die für Nicotin-pikrat berechneten Werthe:

Gefunden: C = 42.15, H = 3.39, N = 18.06 pCt.

Berechnet: C = 42.6, H = 3.2, N = 17.9 «

Der nach Entfernung des Nicotins bleibende alkalische Rückstand wurde mit Chloroform ausgeschüttelt (da Aether stets nur Spuren löste), aus dem Chloroformauszug das Chloroform verjagt und der Rückstand am besten im Vacuum destillirt.

So wurde eine farblose, bei gewöhnlichem Druck bei  $330^{\circ}$  unter kaum nennenswerther Zersetzung, im luftverdünnten Raum ( $250^{\circ}$  bei 150 mm Druck) völlig ohne Zersetzung destillirende, als Oel übergehende, nach kurzer Zeit aber zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse erstarrende und dann bei  $50^{\circ}$  schmelzende Base erhalten, welche leicht löslich ist in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, schwerer in concentrirten Laugen, und einen eigenthümlichen schwachen Geruch besitzt.

Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$ :
C = 67.60	68.18 pCt.
H = 6.87	6.82 «
N = 16.00	15.91 «

Einfache Salze des Cotinins konnten nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Sowohl das Chlorhydrat als das Brom- und Jodhydrat bildeten einen amorph erstarrenden, sehr hygroskopischen Syrup. Dagegen bildet das Platinsalz,  $(C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , prachtvolle, gelbrothe Prismen, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind und bei  $220^{\circ}$  unter Verkohlung schmelzen.

Gefunden:	Ber. für $(C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ :
C = 31.44	31.54 pCt.
H = 3.75	3.42 «
N = 7.24	7.36 «
Pt = 25.54	25.56 «

Das Cotinin besitzt eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Weder durch Erhitzen mit Baryhydrat, noch mit stärkster Salzsäurelösung auf  $180^{\circ}$  konnte es verändert werden.

Zersetzung des Dibromcotinins. Es ist bereits in der früheren Abhandlung mitgetheilt worden, dass beim Erhitzen der dibromirten Base mit Baryumhydrat Methylamin und Oxalsäure entstehen. Eine dritte Verbindung, und zwar die wichtigste, zu isoliren gelang nicht. Stets wurden dunkelbraune Schmierer erhalten, aus denen trotz vielfacher Versuche eine einheitliche Substanz zu gewinnen nicht gelang.

Mit etwas besserem, wenn auch nicht völlig zufriedenstellendem Erfolg wurde die Zersetzung des Dibromcotinins durch Säuren, sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Salzsäure bewirkt<sup>1)</sup>.

1. Das Perbromid des Dibromcotinins wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge wässriger schwefliger Säure reducirt und die fast farblose Lösung mit so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, dass eine etwa 40procentige Säure resultirte. Diese Flüssigkeit wurde 2—3 Stunden im Paraffinbade im offenen Gefäss auf 130 bis 140° erhitzt, alsdann nach Verdünnung mit Wasser mit Natronlauge alkalisch gemacht und destillirt, so lange das Destillat alkalische Reaction zeigte. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, abgedampft, der trockene Rückstand mit concentrirter Natronlauge versetzt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt, wobei Methylamin überging (durch das Platinsalz als solches identificirt), während ein geringer öliger Rückstand blieb, welcher schwer in Wasser, sehr leicht in Salzsäure löslich sich zeigte und in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt wurde. Es schied sich ein geringer, kaum krystallinischer, bei 260° noch nicht schmelzender Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wurde. Das Filtrat liess im Vacuum prachtvolle gelbrothe, aus flachen Nadeln bestehende Krystalldrüsen sich ausscheiden, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 193° unter Zersetzung schmelzen. In der Analyse zeigten sie sich als das Platinsalz der Base  $C_7H_7NO$ :

Ber. für  $(C_7H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4$  Proc.: C 25.81, H 2.46, Pt 29.88;  
gef. Proc.: C 25.70, H 2.77, Pt 30.00.

2. Das Perbromid,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HBr \cdot Br_2$ , wurde mit der berechneten Menge Natriumsulfit und mit rauchender Salzsäure versetzt und 10 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt.

<sup>1)</sup> Es sei hervorgehoben, dass bei diesen Versuchen das durch schweflige Säure reducirte Perbromid mit der Säure erhitzt und alsdann das Reactionproduct mit Alkali versetzt und destillirt wurde. Hierbei scheint die Zerlegung doch zum Theil durch das Alkali bewirkt worden zu sein, ausserdem hat jedenfalls das Alkali das entstandene Keton zum grössten Theile verharzt. Daher ist die sehr geringe Ausboute an Keton leicht zu erklären. Die Versuche, bei welchen das Dibromcotinin mit Salzsäure zersetzt wurde, ohne dass eine Destillation mit Alkali darauf folgte, haben, wie später beschrieben werden wird, ein anderes Resultat ergeben.

In den Röhren zeigte sich beim Oeffnen etwas Druck. Die tief braunschwarze Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und destillirt, so lange das Destillat alkalisch reagirte. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat wurde in derselben Weise behandelt wie im vorhergehenden Falle und dabei wiederum Methylamin, daneben aber auch Ammoniak erhalten, welches durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Dibromcotinin bei der hohen Temperatur entstanden war. Ausserdem aber wurde in sehr geringer Menge ein Oel als Destillationsrückstand der ätherischen Lösung erhalten, welches in das Platinsalz verwandelt, genau dasselbe Platinsalz lieferte wie das vorher beschriebene. Bei der Analyse lieferte dasselbe folgende Zahlen:

Ber. für  $(C_7H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4$  Proc.: N 4.30, Pt 29.88;  
gef. Proc.: N 4.31, Pt 29.90.

Es ist wohl jetzt durch die von einander unabhängigen beiden Analyseergebnisse als feststehend zu betrachten, dass neben Methylamin (und Oxalsäure) die Verbindung  $C_7H_7NO$ , jedenfalls  $\beta$ -Methylpyridylketon, entsteht.

#### Dibromticonin.

Von dem Dibromticonin ist in meiner letzten Mittheilung ausser der freien Base nur das Bromhydrat beschrieben worden. Zur näheren Kennzeichnung habe ich einige weitere Salze dargestellt.

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HCl$ , wurde aus dem Bromhydrat durch frisch gefälltes Chlorsilber dargestellt und bildet farblose Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich sind und oberhalb  $200^\circ$  ohne zu schmelzen sich schwärzen.

Ber. 9.23, gef. 9.27 pCt. Cl.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , scheidet sich langsam aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats in zu Warzen vereinigten gelben Prismen aus, die sehr wenig in Wasser löslich sind, beim Erhitzen bei etwa  $230^\circ$  sich zu verfärben beginnen, bei ca.  $240^\circ$  zusammensintern und, indem sie immer dunkler sich färben, auch bis  $250^\circ$  erhitzt nicht schmelzen.

Ber. 17.60, gef. 17.58 pCt. Pt.

Das Pikrat,  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , wird am besten durch Zusatz von Pikrinsäurelösung zur warmen wässrigen Lösung des Bromhydrats dargestellt und scheidet sich in kleinen gelben Nadelchen aus, die kaum in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser sich lösen, bei ca.  $220^\circ$  sich braun färben und bei  $235^\circ$  unter heftiger Zersetzung schmelzen.

Ber. für  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  Proc.: C 33.28, H 1.91;  
gef. Proc.: C 33.03, H 2.22.

Die Reduktion des Dibromticonins vollzieht sich nicht so glatt wie die des Dibromcotinins. Zinkstaub wirkt sowohl bei Anwendung saurer als auch alkalischer Lösung der Base nur in der Kälte lediglich entbromend ein. Aber bemerkenswerther Weise wird in diesem Falle nur ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt und Monobromticonin,  $C_{10}H_9BrN_2O_2$ , gebildet. In der Wärme dagegen findet bei Anwendung alkalischer Lösung Abspaltung von Methylamin statt und es entsteht eine Säure  $C_9H_{11}NO_4$ .

Um das Dibromticonin in der Kälte mittels Zinkstaub zu reduciren, ist bei der grossen Schwerlöslichkeit der Salze desselben in sauren Flüssigkeiten und bei der leichten Bildung von noch weniger löslichen Zinkdoppelsalzen nur eine alkalische Lösung der Base geeignet. Man löst bromwasserstoffsäures Dibromticonin in etwa der 8—10fachen Menge 15procentiger Kalilauge auf, fügt in kleinen Antheilen, so dass die Flüssigkeit sich nicht erwärmt, Zinkstaub hinzu, und sobald Wasserstoffentwicklung sich zu zeigen beginnt, filtrirt man die alkalische Flüssigkeit, sättigt mit Kohlensäure und dampft die vom abgeschiedenen Zinkcarbonat filtrirte Flüssigkeit ab. Aus dem Salzurückstand zieht man die Base mit Alkohol aus und verdampft den Auszug. Es hinterbleibt die Base in Form kleiner körniger, anscheinend rhomboëdrischer, in Wasser ziemlich, in Weingeist leicht löslicher Krystalle. Sie wurde in das Chlorhydrat übergeführt. Letzteres,  $C_{10}H_9BrN_2O_2 \cdot HCl$ , ist sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich, bildet kleine, beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzende prismatische Krystalle.

Ber. für  $C_{10}H_9BrN_2O_2 \cdot HCl$  Proc.: C 39.28, H 3.27, Cl + Br 37.87, Cl 11.62; gef. Proc.: C 39.80, H 3.64, Cl + Br 37.95, Cl 11.86.

Lässt man dagegen die Lösung des Dibromticonins in Kalilauge durch den Zinkstaubzusatz sich erwärmen, so bemerkt man sehr bald den Geruch nach Methylamin. Es wurde deshalb das Reaktionsgemisch nach dem Eintragen des Zinkstaubs noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad heiss erhalten, um das Methylamin abzudestilliren, und dann filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, um das Zink zu fällen, alsdann mit Essigsäure schwach angesäuert, nachdem sich gezeigt hatte, dass aus der alkalisch reagirenden Flüssigkeit sich nichts mit Aether oder Chloroform ausziehen liess, und mit Kupferacetat versetzt. Hierdurch entsteht ein hellblaugrüner amorpher Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren durch Aufschlännen in heissem Wasser sorgfältig gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte wässrige Lösung hinterliess eine nicht krystallisirende, sehr hygroskopische, durch das Abdampfen gefärbte harzige Masse, welche bei einem Versuche mit Ammoniak versetzt, abgedampft, in Wasser wieder aufgenommen und mit Silbernitrat gefällt, ein anderes Mal mit Barytwasser bis zur neutralen Reaction versetzt, abgedampft und mit Alkohol gewaschen wurde.



Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Das Silbersalz,  $C_9H_{10}NO_4Ag$ , ist ein voluminöser, schleimiger, schlecht auswaschbarer Niederschlag, welcher in trockenem Zustande wenig lichtempfindlich, beim Kochen mit Wasser sich dunkelbraun färbt, aber nach dem Trocknen, ohne Veränderung zu erleiden, auf  $100^\circ$  erwärmt werden kann. Die Analyse des Salzes hat keine scharfen, aber auch nicht zu missdeutenden Zahlen geliefert:

Ber. für  $C_9H_{10}NO_4Ag$  Proc.: C 35.53, H 3.29, Ag 35.53, N 4.61;  
gef. Proc.: C 35.97, H 3.64, Ag 37.00, N 5.84.

Das Bariumsalz,  $(C_9H_{10}NO_4)_2Ba$ , ist eine beim Abdampfen der wässrigen Lösung hinterbleibende Harzmasse, welche durch Zusammenreiben mit Alkohol erhärtet.

Ber. für  $(C_9H_{10}NO_4)_2Ba$  Proc.: C 40.83, H 3.78, N 5.29, Ba 25.90;  
gef. Proc.: C 41.13, H 4.72, N 5.32, Ba 25.65.

Es steht demnach die Zusammensetzung der bei der Reduction des Dibromticonins neben Methylamin entstehenden Säure ausser Zweifel. Die Constitution dieser Säure würde, wie aus der unten entwickelten Formel des Dibromticonins hervorgeht,  $C_5H_4N.CHOH.CHOH.CH_2.CO_2H$ , und die Säure selbst als Pyridyl- $\beta$ - $\gamma$ -Dioxybuttersäure zu bezeichnen sein.<sup>1)</sup>

Beiläufig sei bemerkt, dass die beiden erwähnten Salze bei verschiedenen Operationen erhalten worden sind. Neben der Säure  $C_9H_{11}NO_4$  wurde einmal in nicht unerheblicher Menge Nicotinsäure erhalten, deren Entstehung dadurch leicht zu erklären ist, dass auf einen Theil des Dibromticonins die Kalilauge gewirkt hat, noch bevor derselbe reducirt worden war.

#### Einwirkung von starken Basen auf Dibromticonin.

Leicht und glatt erfolgt die Zersetzung des Dibromticonins durch Baryhydrat in möglichst concentrirter Lösung. Es wurde 1 Theil bromwasserstoffsäures Dibromticonin mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen krystallisirtem Baryhydrat und ca. 6 Theilen Wasser im geschlossenen Rohr 6 bis 8 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Im Rohr war eine Menge Bariumsalz auskrystallisirt. Es wurde deshalb die hellgelbe Lösung abfiltrirt und das Filtrat destillirt, so lange das Destillat basisch reagirte.

<sup>1)</sup> Es ist nicht völlig ausgeschlossen, dass die hier beschriebene Verbindung um 2 H reicher also  $C_9H_{13}NO_4$  zusammengesetzt ist. Es ist nämlich denkbar, dass bei dieser in alkalischer Lösung erfolgenden Reduction der Pyridinkern zum Piperidinkern reducirt wird. Alsdann würde der entstehenden Säure die Constitution  $C_6H_{10}N.CO.CO.CH_2.CO_2H$  zukommen. Allein es ist nicht wahrscheinlich, dass eine derartige  $\beta$ - $\gamma$ -Ketonsäure in warmer alkalischer Lösung beständig sein sollte. Deshalb ist der oben angenommenen Formel der Vorzug gegeben worden.

Dabei ging reines Methylamin über, welches in der Weise constatirt wurde, dass das Destillat mit Salzsäure angesäuert, verdampft und der Rückstand, nachdem er in Alkohol gelöst und mit Aceton gefällt worden war, analysirt wurde.

Ber. für  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  Proc.: Cl 52.60; gef. Proc.: Cl 52.92.

Auch das Platinsalz zeigte unter dem Mikroskop ausschliesslich die charakteristischen gelben sechseckigen Blättchen.

Die nach dem Abdestilliren des Methylamins bleibende gelbe Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Kupferacetat gefällt, der hellblaugrüne Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und das Filtrat eingedampft. So wurden kleine, zu Warzen vereinigte Prismen erhalten, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Aether sich löslich zeigten, bei  $229^\circ$  schmolzen, also durch ihre Eigenschaften sich als Nicotinsäure zu erkennen gaben, was durch die Analyse bestätigt wurde:

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  Proc.: N 11.38; gef. Proc.: N 11.19.

Die oben erwähnten in den Röhren ausgeschiedenen Barytsalzkristalle wurden zunächst nur mit etwas sehr verdünnter Essigsäure gewaschen, um etwa anhaftendes Carbonat zu entfernen, und in rohem Zustande nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  analysirt.

Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  Proc.: Ba 53.30, C 14.01, H 1.56;  
gef. Proc.: Ba 53.88, C 13.44, H 1.71.

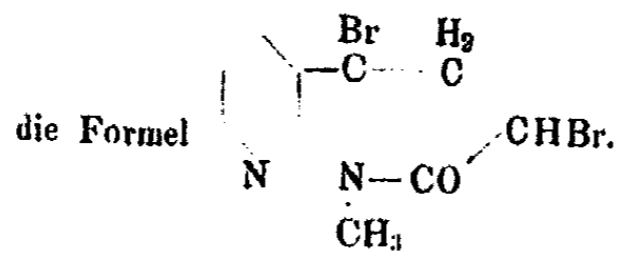
Da die Analyse zeigte, dass nicht völlig reines malonsaures Barium vorlag, wurde ein Theil des Salzes in Salzsäure gelöst und mit Aether die frei gemachte Säure ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb die Säure in farblosen, stark sauer schmeckenden Tafeln, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sich zeigten und bei  $130^\circ$  schmolzen, also Malonsäure waren, wie auch die Analyse bestätigte:

Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  Proc.: C 34.62, H 3.84; gef. Proc.: C 34.40, H 4.02.

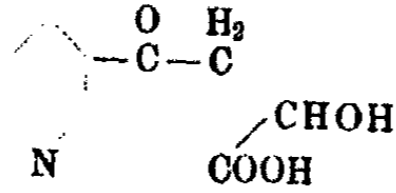
Es zerfällt also das Dibromcotinin in Methylamin, Malonsäure und Nicotinsäure.

Aus den vorstehenden Daten lässt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Constitution des Dibromcotinins,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ , und des Dibromticonins,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , ableiten. Da das Dibromcotinin durch Basen sehr leicht Methylamin abspaltet, das Cotinin selbst aber nicht, muss angenommen werden, dass beim Dibromcotinin das  $\text{NCH}_2$  mit zwei Kohlenstoffen wie bei den Säureimiden

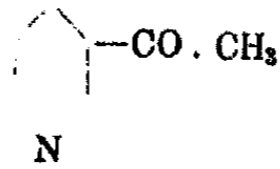
verbunden ist, während das Cotinin selbst es nicht ist. Dem genügt



Bei der Zersetzung durch Basen werden die beiden Bromatome durch Hydroxyl ersetzt, ausserdem unter Aufnahme der Elemente des Wassers Methylamin abgespalten und zunächst die Verbindung

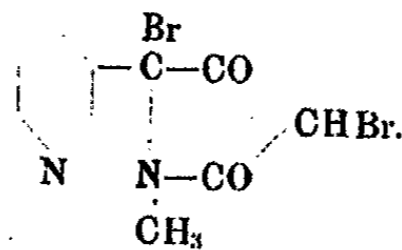


gebildet. Letztere aber zerfällt bei ihrer Entstehung in

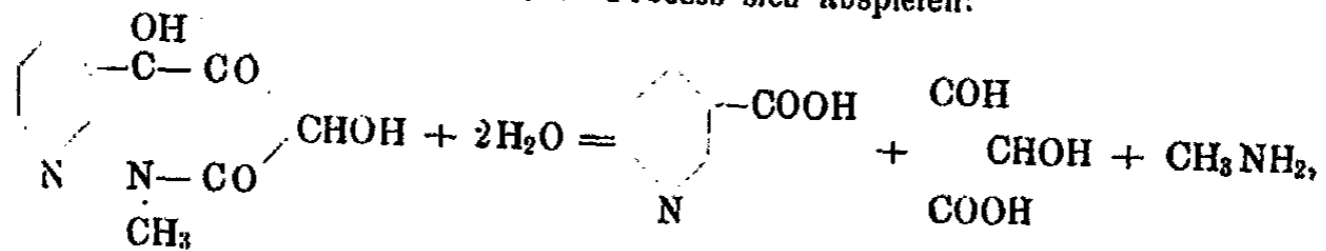


und  $\text{CHO. CO}_2\text{H}$ , in Methyl- $\beta$ -pyridylketon und Glyoxylsäure, welche selbstverständlich sofort in Oxalsäure und Glycolsäure zerfällt.

Das Dibromticonin würde die Constitution besitzen:



Bei der Zersetzung durch Basen würde, indem zunächst die beiden Bromatome durch Hydroxyl ausgetauscht werden, unter Addition des Wassers folgender chemischer Process sich abspielen:



d. h. es würde zunächst neben Nicotinsäure und Methylamin der Halbaldehyd der Tartronsäure entstehen. Letzterer aber muss sofort, wie aus den vielfältigsten Beispielen bekannt ist, sich umlagern zu Malonsäure. Auch die bei der Reduction des Dibromticonins in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur entstehende Säure  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$  lässt sich bei der Annahme der entwickelten Formel für Dibromticonin leicht erklären. Zunächst wird nur das zwischen den beiden CO befindliche

Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während das am Stickstoff befindliche CBr sein Brom fester hält. In der Wärme findet nun wie beim Dibromticonin auch bei dem zuerst entstandenen Monobrom-

$C_5H_4N \cdot CBr \cdot CO \cdot CH_2$ ,  
ticonin,  $CH_3 \cdot N - CO$ , Spaltung in Methylamin und die

Säure  $C_5H_4N \cdot C(OH)Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  statt, welche ihrerseits zu  $C_5H_4N \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , zu Pyridyl- $\beta$ - $\gamma$ -Dioxybuttersäure reducirt wird. Alle neu aufgefundenen und für den ersten Augenblick überraschenden Thatsachen finden durch diese Annahme ihre einfache Erklärung.

Eine Reihe weiterer Reactionen, namentlich die Einwirkung von Natrium auf die gebromten Derivate des Nicotins, ist noch nicht zu Ende geführt.

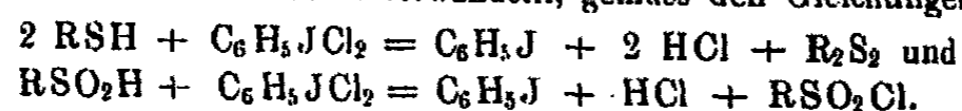
Schliesslich möchte ich Hrn. Dr. Röwer, welcher mich bei Ausführung dieser Untersuchung aufs Eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen.

#### 60. Robert Otto: Zur Kenntniss der Reactionen des Jodbenzoldichlorids und des Jodosobenzols.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die kürzlich von C. Willgerodt nachgewiesene<sup>1)</sup>, so höchst bemerkenswerthe Ueberführung seines Jodbenzoldichlorids,  $C_6H_5JCl_2$ , durch Behandlung mit Kalilauge in Jodosobenzol,  $C_6H_5(JO)$ , liess es interessant genug erscheinen, das Verhalten jenes Dichlorids gegen Mercaptane und auch gegen sulfinsaure Salze festzustellen, um die Frage zu entscheiden, ob dabei von dem Dichloride für seine beiden Chloratome äquivalente Mengen von RS bzw.  $RSO_2$ <sup>2)</sup> aufgenommen werden, oder ob, was von vornherein wahrscheinlicher erschien, die Chloratome wie freies Chlor auf die Verbindungen reagiren, diese unter Regeneration von Jodbenzol in Disulfide oder bezw. Halogenanhydride von Sulfonsäuren verwandeln, gemäss den Gleichungen:



<sup>1)</sup> Zur Kenntniss aromatischer Jodidchloride, des Jodoso- und Jodobenzols. Diese Berichte 25, 3494.

<sup>2)</sup> R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest bedeutend.

Die nach eingeholter gütiger Erlaubniss des Hrn. Willgerodt angestellten Versuche haben ergeben, dass die letztere Reaction stattfindet.

Jodbenzoldichlorid (1 Mol.) und Thiophenol (2 Mol.) wirken, in Chloroform allmählich zusammengebracht, sehr lebhaft unter Entwicklung von Salzsäure auf einander ein. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb ein in der Kälte bald erstarrendes Oel (Ö), welches bei der Destillation mit Wasserdampf Jodbenzol lieferte, das seinerseits in Chloroform mit trockenem Chlor behandelt das so wohl charakterisirte Jodbenzoldichlorid regenerirte. Das mit den Wasserdämpfen nicht Flüchtige des Oeles (Ö) krystallisirte aus Alkohol in kleinen, bei 60° schmelzenden Nadeln und bestand aus Phenylsulfid.

Analog reagirte das Jodbenzoldichlorid auf benzolsulfinsaures Natrium. Als ein Mol. der ersteren Verbindung in Wasser mit zwei Mol. der letzteren zusammengebracht und das Ganze nur kurze Zeit tüchtig durchgeschüttelt wurde, war das gelbe krystallinische Jodbenzoldichlorid in ein fast farbloses, dickliches Oel (Ö) verwandelt worden, das sich als ein Gemenge von Benzolsulfonchlorid und Jodbenzol erwies. An siedendes wässriges Ammoniak trat dieses unter Zurücklassung von Jodbenzol (nachgewiesen durch Ueberführung in Jodbenzoldichlorid) bei 148° schmelzendes Benzolsulfonamid ab, und bei Behandlung mit wässriger Kalilauge löste es sich unter Bildung von benzolsulfonsaurem Salze auf, indem wiederum Jodbenzol hinterblieb. Das aus der kalischen Lösung dargestellte Salz enthielt nach dem Trocknen 19.8 pCt. Kalium.  $C_6H_5SO_3Ka$  verlangt 19.9 pCt. Kalium. Bei der Reaction wurde noch die Bildung eines aus dem öligen Producte (Ö) durch Aether nicht aufnehmbaren Productes in sehr geringer Menge beobachtet, welches aus viel siedendem Alkohol in kleinen undeutlichen Krystallen sich abschied, die zwischen 180° und 190° unter Bräunung schmolzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft verbrannten.

Aehnlich wie Jodbenzoldichlorid wirkt Jodosobenzol auf Thiophenol ein. Als ein Mol. der ersteren langsam mit zwei Mol. der letzteren Verbindung in Alkohol zusammengebracht wurde, entstand unter lebhafter Reaction nach Gleichung:

$$C_6H_5JO + 2 C_6H_5S = C_6H_5J + (C_6H_5)_2S_2 + H_2O$$

Jodbenzol (nachgewiesen durch Ueberführung in  $C_6H_5JCl_2$ ) und Phenylsulfid (Schmelzpunkt 60°).

61. Arthur Weinberg: Ueber *p*-Amidoalkyl-*o*-toluidin. II.  
(Eingegangen am 1. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gegen einzelne Punkte der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> sind von A. Rosenstiehl<sup>2)</sup> und von A. Bernthsen<sup>3)</sup> Einwendungen gemacht worden.

Rosenstiehl bestätigt die gemachten Angaben, vermisst jedoch eine Constitutionsformel, durch welche die Analogie zwischen dem Dialkyl-*o*-toluidin und den quaternären, dem Monoalkyl-*o*-toluidin und den tertiären Aminen ausgedrückt werden soll. Ich möchte hierzu bemerken, dass ich nicht glaube, dass man mit unseren Constitutionsformeln diese Analogie ausdrücken kann, da die Orthomethylgruppe schwerlich irgendwie chemisch gebunden ist, sondern nur die Activität (die Rotationsfähigkeit) der Dialkylamidogruppe behindert. Für die Richtigkeit dieser Anschauung kann ich folgende neuerdings beobachtete Thatsache anführen. Das Ortho-methoxy-dimethylanilin und das *o*-Methoxy-monomethylanilin verhalten sich genau analog dem Dimethyl-, bezw. dem Monomethylorthotoluidin. Die dialkylierte Base ist nicht reactionsfähig, liefert z. B. weder Nitrosoverbindung noch Triphenylmethanfarbstoffe.

Bernthsen vertritt die Ansicht, dass das *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin<sup>4)</sup> ein ganz normales Paradiamin sei. Ich hatte das Gegentheil unter Anderem aus der Thatsache geschlossen, dass jenes Paradiamin bei der Lauth'schen Reaction nicht in Blau übergeht und auch nach der Thiochwefelsäuremethode das Tetralkylditoluthionin nicht ergab. Beides ist nur zwar auch von Bernthsen beobachtet worden. Er sagt (S. 3135):

»Mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in salzsaurer Lösung giebt die völlig reine Base keinen Thioninfarbstoff«.

Die Lauth'sche Reaction versagte also bei dem *p*-Amido-dimethyl-*o*-toluidin. Bernthsen ist es jedoch gelungen, in dieses Diamin eine Thiosulfogruppe einzuführen und die erhaltene Thiosulfosäure gab auch bei der Oxydation mit Dimethylanilin ein unsymmetrisches Thionin. Das Tetralkylditoluthionin ist jedoch nicht hergestellt worden.

Ich habe Bernthsen's Versuche wiederholt und erhielt nach der angegebenen Methode *p*-Amidodiäthyl-*o*-toluidin, das mit der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1610.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 115, 180.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3128 und 3366.

<sup>4)</sup> Bernthsen nennt diese Base *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidin. Da es sich um ein Derivat des *p*-Toluyldiamins handelt, dürfte aber die Bezeichnung *p* zweckmässiger sein.

früher von mir dargestellten Base identisch war. Es ist mir nicht recht erklärlich, wieso Bernthsen nach meiner Methode arbeitend weder gute Ausbeuten noch wie es scheint ganz reines Material erhielt. Prof. Friedländer erhielt beides, als er meine Angaben prüfte, ohne Schwierigkeit. Hr. Dr. Valentin hat hier im Laboratorium grössere Mengen bei stets befriedigendem Reactionsverlauf hergestellt. Ergänzend ist zu bemerken, dass — wie Prof. Friedländer zuerst beobachtete — die ganz reine Base grosse farblose Krystalle vom Schmelzpunkt  $24^{\circ}$  bildet. (Bernthsen erhielt die Base nur als Oel).

Selbst mit dieser zweifellos reinen Substanz gelang es nicht, eine auch nur einigermaassen glatte Ueberführung in Thiosulfosäure zu erreichen. (Bei Einhaltung der älteren Bernthsen'schen Vorschrift konnte die Bildung einer solchen nicht beobachtet werden). Etwas besser verläuft die Reaction bei Anwendung der Dimethylverbindung. Aus der hieraus erhaltenen Thiosulfosäure entstand mit Dimethylanilin ein blauer Farbstoff nicht aber mit Dimethyl-*o*-toluidin. Es kann wohl als unzweifelhaft gelten, dass in jenem blauen Farbstoff die Amidogruppe des Anilins die chromogene Amidogruppe ist.

Nach alledem muss ich die Behauptung aufrecht erhalten, dass das *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin (im Gegensatz zum *p*-Amidomonoalkyl-*o*-toluidin) ein vom *p*-Amidodialkylanilin in wesentlichen Eigenschaften abweichender Körper ist, da es in keiner Weise in das dem »Methylenblau« entsprechende Tetralkylditoluthionin übergeführt werden kann.

Mainkar, Januar 1893. Anilinfarbenfabrik Cassella & Co.

**62. Robert Otto: Reindarstellung des Benzolsulfinsäureäthyläthers und des Paratoluolsulfinsäureäthyläthers.**

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von mir im Vereine mit A. Rössing in der Abhandlung: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren<sup>1)</sup>, beschriebenen Aethyläther der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure, die wir aus dem Producte der Einwirkung der Alkalisalze jener Säuren und Chlorkohlensäureäther in Alkohol mittels Wassers abschieden und durch Aufnehmen in Aether reinigten, sind

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2433.

Gemenge der Sulfinssäureäther mit einigen Procenten Phenyl- bzw. Tolylsulfonameisensäureäther gewesen. Gelegentlich neuerer Arbeiten über Sulfinssäureester, die zunächst durch die Zweifel E. Baumann's an der Existenz dieser Verbindungen veranlaßt wurden<sup>1)</sup>, ist es mir nun gelungen, jene Ester frei von den genannten Ameisensäureestern und überhaupt im Zustande völliger Reinheit darzustellen. Zu dem Zwecke braucht man nur das Reactionsproduct aus sulfinsaurem Salz und Chlorkohlensäureäther in einem Scheidetrichter mit einer zur Abscheidung der Ester genügenden Menge Wassers und so viel Soda zu versetzen, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, und dann mit einer hinreichenden Menge eines Petroläthers, dessen Siedepunkt zwischen 30 und 40° liegt, kräftig durchzuschütteln. Dieser nimmt, wenn auch nicht so leicht wie gewöhnlicher Aether, die Sulfinssäureester und zwar frei von den genannten Ameisensäureestern auf. Schüttelt man die Petrolätherlösung, nach Entfernung der darunter befindlichen alkalischen Salzlösung, zur Beseitigung etwaiger Reste freier Säure und Alkohols, wiederholt mit erneuten kleinen Mengen schwach sodahaltigen Wassers, zuletzt nochmals mit reinem Wasser, trennt sie dann völlig von diesem und unterwirft sie schliesslich im Wasserbade der Destillation, so hinterbleiben die Sulfinssäureester in völlig reinem Zustande.

Die Elementaranalyse des Benzolsulfinssäureäthyläthers ergab 55.9 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff (berechnet 56.5 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff), die des Toluolsulfinssäureäthyläthers 58.5 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff (berechnet 58.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff).

Die Eigenschaften der Verbindungen sind zum grösseren Theil bereits in der früheren Abhandlung und dort auch im Wesentlichen zutreffend angegeben worden. Sie stellen wasserhelle, ziemlich dünnflüssige Flüssigkeiten dar, die das Licht stärker als Wasser brechen, hierin unlöslich sind und sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Benzol und auch Petroläther mischen lassen. Bei der Destillation zersetzen sie sich. Die Benzolverbindung riecht vielleicht ganz entfernt an organische Schwefelverbindungen erinnernd, keineswegs aber unangenehm, sondern aromatisch. Die Toluolverbindung besitzt einen nicht so hervortretenden, ebenfalls nicht unangenehmen, vielleicht an Ester höherer Fettsäuren streifenden Geruch. Der Geschmack der Ester ist scharf, brennend, kratzend, der der Benzolverbindung in höherem Grade als der des Toluolesters. Kalilauge verseift beide Ester unter gewöhnlichem Drucke gleich leicht und völlig. Ebenfalls

<sup>1)</sup> Sie führten u. A. zu der Entdeckung des wohlcharakteristischen Methyläthers der  $\beta$ -Naphthylsulfinssäure. Vergl. R. Otto und A. Rössing: Zur Frage nach der Tautomerie bei den Sulfinssäuren. Diese Berichte 25, 230.



findet Verseifung schon durch Wasser statt. Das specifische Gewicht des Benzolsulfinsäureesters wurde bei 20° zu 1.1410, das der entsprechenden Toluolverbindung bei derselben Temperatur zu 1.1212 gefunden.

63. A. Michaelis und O. Storbeck: Ueber das Thionyl-diäthylhydrazon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Nachdem der Eine<sup>1)</sup> von uns gezeigt hatte, dass sich in den aromatischen Hydrazinen die Wasserstoffatome der NH<sub>2</sub>-Gruppe leicht durch Thionyl ersetzen lassen, schien es uns nicht uninteressant zu sein, festzustellen, ob sich auch die aliphatischen Hydrazine in gleicher Weise verhalten. Wir wählten zu diesem Zweck das Diäthylhydrazin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.NH<sub>2</sub>, weil dieses relativ leicht zugänglich ist. Dasselbe wurde genau nach den Angaben von E. Fischer<sup>2)</sup> durch Reduction von Diäthylnitrosamin durch Zinkstaub und Essigsäure erhalten und mit Aetzbaryt vollständig getrocknet. Es war nicht von dem sich stets nach der angegebenen Methode neben dem Hydrazin bildenden Diäthylamin getrennt, da dies einerseits nicht mit Thionylchlorid reagirt, andererseits durch die bei der Einwirkung des Hydrazins auf das Thionylchlorid sich bildende Salzsäure als salzsaures Diäthylamin zurückgehalten werden musste.

5.5 g dieses Diäthylhydrazins wurden in 50 g wasserfreiem Aether gelöst und allwählich 2.5 g Thionylchlorid, die mit 5 g Aether vermischt waren, aus einem Tropftrichter unter beständigem Umschütteln und Kühlung mit Eis hinzugefügt. Die Reaction verlief so ganz glatt; schon nach den ersten Tropfen des Thionylchlorides färbte sich der Kolbeninhalt unter Abscheidung des salzsauren Hydrazins tief gelb und erstarrte gegen Ende der Reaction breiförmig. Es wurde dann noch etwas Aether hinzugefügt, eine Zeit lang geschüttelt, damit der Niederschlag dichter wurde, filtrirt und das zurückbleibende salzsaure Diäthylhydrazin (und Diäthylamin) mit trockenem Aether ausgewaschen.

Beim Abdestilliren des gesammten Filtrats im Wasserbade hinterblieb eine rothe, schwach nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Thionylhydrazons zeigte,

<sup>1)</sup> Michaelis, diese Berichte 22, 22, 23; Michaelis und Rubl, Ann. d. Chem. 270, 114.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 199, 308.

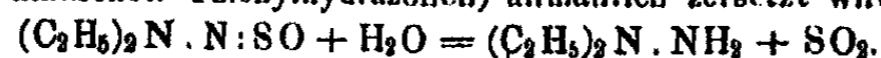
aber augenscheinlich noch verunreinigt war. Da wir nicht sicher waren, ob das Hydrazon unzersetzt destillierbar sei (bei den aromatischen Hydrazinen ist dies nicht der Fall) führten wir zunächst mit dem im Vacuum von jeder Spur Aether befreiten Rückstand eine Schwefelbestimmung aus.

Analyse: Ber. für Proc.: S 23.88; gef. Proc.: S 22.93.

Es lag also in der That ein nicht ganz reines Thionyl-diäthylhydrazon vor. Weitere Versuche ergaben, dass die Verbindung bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig war und etwas unter 20 mm Druck bei 73° siedete.

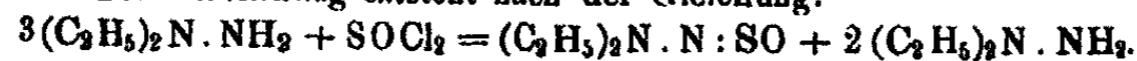
Analyse: Ber. für Proc.: S 23.88; gef. Proc.: S 23.79.

Das Thionyl-diäthylhydrazon,  $(C_2H_5)_2N.N:SO$  bildet im reinem Zustand ein völlig farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, das in Wasser untersinkt und von diesem (im Gegensatz zu den aromatischen Thionylhydrazonen) allmählich zersetzt wird:



Auf Zusatz von Natronlauge tritt daher der Geruch des Hydrazins, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der des Schwefeldioxyds auf.

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die aliphatischen Hydrazine ebenso wie die aromatischen leicht Thionylhydrazone bilden, dass diese aber schon vom Wasser (ähnlich wie die Thionylamine) zersetzt werden.

Rostock, im Januar 1893.

#### 64. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

(Eingegangen am 11. Februar.)

[Achte Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Orcin.

Von Th. Zincke und A. v. d. Linde.

Die ersten Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Orcin rühren von Schenk<sup>1)</sup> und von Stenhouse<sup>2)</sup> her, ersterer will durch Leiten von Chlor über Orcin einen bei 58.9° schmelzenden Körper gewonnen haben, während Stenhouse unter verschiedenen Bedingungen nur Spuren von krystallisirenden Chlorverbindungen erhielt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 54, 271.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 68, 97.

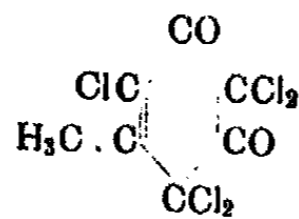
Später hat de Luynes<sup>1)</sup> chlorsaures Kali und Salzsäure angewendet, er glaubt Trichlororcin beobachtet zu haben, doch konnte Stenhouse<sup>2)</sup> auf diese Weise nur Pentachlororcin,  $C_6Cl_5(CH_3)O_2$ , erhalten, aus welchem durch Reduction mit Jodwasserstoff Trichlororcin sich bildete.

Auch durch Einwirkung von Chlorhydrat gelang Stenhouse die Darstellung des Pentachlororcins, während bei Anwendung von Chlorkalk eine um HClO reichere Verbindung entstand, welche vorläufig als Unterchlorigsäure-Pentachlororcin bezeichnet wurde.

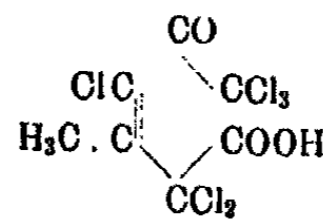
Die Constitution dieser Verbindungen hat Stenhouse nicht weiter berührt, erst Liebermann und Dittler<sup>3)</sup> sowie Benedikt<sup>4)</sup> haben sich mit der Pentachlorverbindung im Anschluss an die Erörterungen über die Constitution analoger Bromverbindungen beschäftigt, worauf schon in früheren Abhandlungen hingewiesen worden ist<sup>5)</sup>.

Nach den Untersuchungen, welche im hiesigen Institut über das Resorcin ausgeführt worden sind<sup>6)</sup>, kann die Constitution der beiden von Stenhouse dargestellten Verbindungen nicht zweifelhaft sein. Das Pentachlororcin muss dem Pentachlorresorcin entsprechen, während Unterchlorigsäure-Pentachlororcin verglichen werden kann mit dem aus Heptachlorresorcin durch Chlorkalk erhaltenen Spaltungsproduct, der Säure  $C_6Cl_5H_2O_3$ .

Der Bildung jenes Orcinderivats wird die der Pentachlorverbindung vorangegangen und dann Spaltung unter Aufnahme der Elemente von unterchloriger Säure eingetreten sein.



Pentachlororcin.



Unterchlorigsäure-Pentachlororcin.

In der That verläuft die Einwirkung von Chlor auf Orcin genau so wie auf Resorcin, es entsteht zunächst Trichlororcin,  $C_6Cl_3(CH_3)(OH)_2$ , und dieses geht dann in bekannter Weise in das Pentachlorid über, dem die oben gegebene Formel zukommen muss, es ist 1,3,5-Diketomethyl-pentachlor-R-hexen. Durch Reduktionsmittel verwandelt es sich wieder in Trichlororcin.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 130, 34.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 163, 174.

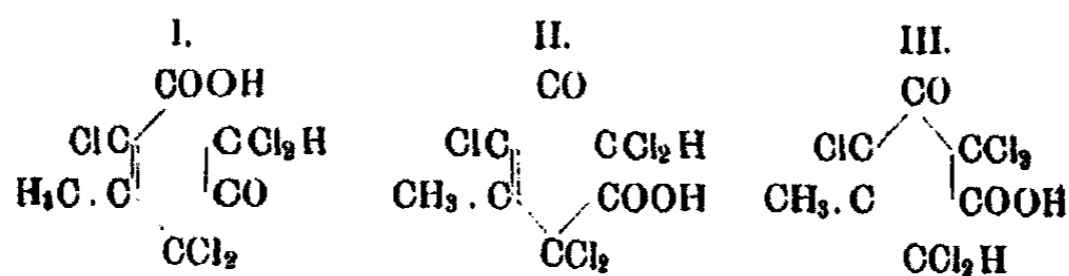
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 169, 252.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 199, 127.

<sup>5)</sup> Zincke, diese Berichte 21, 1027; 23, 3766.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 23, 3766; 24, 912; 25, 2219 und 2680.

Wie das Pentachlorresorcin durch essigsaurer Natron unter Aufnahme von Wasser gespalten wird, so auch das Pentachlororcin; auch hier sind drei Formeln für die entstehende Säure möglich:



Beim Resorcin wurde die dem Schema I entsprechende Formel adoptirt, weil die Säure ein *o*-Diketon lieferte, für welches die Formel  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CHCl}$  als die wahrscheinlichste erschien.

Die Spaltung des Hexachlorresorcins,  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ , verläuft dagegen, wie Fuchs und Zincke<sup>1)</sup> dargethan haben, nach Schema II, und einen gleichen Verlauf der Reaction glauben wir auch hier annehmen zu sollen.

Bei der Säure aus Hexachlorresorcin ist der Beweis der Constitution leicht zu führen, beim Erhitzen mit Wasser verliert sie Kohlensäure und giebt ein Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}$ , welches mit *o*-Phenyldiamin unter Abspaltung von Wasser und Salzsäure reagirt, also der Formel  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2\text{H}$  entsprechen muss.

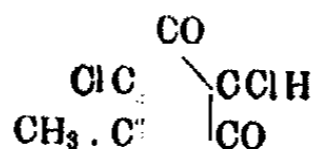
Die Säure aus Pentachlororcin verliert beim Erhitzen mit Wasser Kohlensäure und Salzsäure, es entsteht augenscheinlich ein Gemenge von Ketonen, aus welchem mit *o*-Phenyldiamin nichts Krystallisirbares zu erhalten war. Wir vermuthen, dass die Reaction hier ähnlich verläuft wie bei der Säure aus Pentachlorresorcin<sup>2)</sup> (vergl. den exp. Theil).

Jedenfalls lässt sich ein Beweis für die Formel II mit Hülfe der Ketone vorläufig nicht erbringen. Wir haben schliesslich aber noch eine Reaction aufgefunden, welche entschieden zu Gunsten der Formel II spricht; wird die Säure in kohlensaurem Natron gelöst, so tritt bald Zersetzung ein, es scheidet sich ein weisser flockiger Körper aus, welcher der Formel  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_3\text{O}$  entspricht, während die alkalische Lösung eine mit Aether ausziehbare Säure enthält. Man erhält dieselbe in Form eines Oels, das beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure in einen indifferenten Körper  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_4\text{O}_2$  übergeht. Seinem ganzen Verhalten nach ist dieser ein Diketopentenderivat, schliesst sich an die von Zincke und v. Lohr<sup>3)</sup> untersuchte Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  an und muss durch die Formel:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2692.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3781.

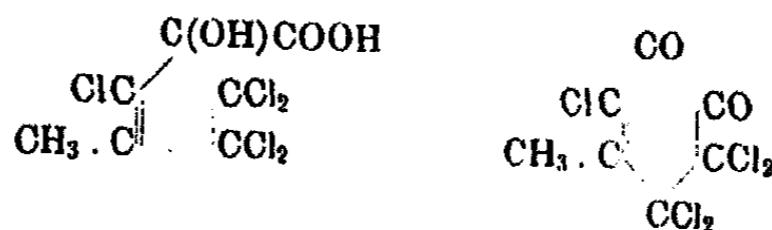
<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2219.



ausgedrückt werden. Eine solche Verbindung lässt sich ungezwungen nur aus der Säure II herleiten, man wird sich den Vorgang in folgender Weise denken können: Beim Lösen der Säure in Soda geht  $\text{CCl}_2$  in  $\text{CO}$  über, man erhält  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , dieses verliert Kohlensäure und Salzsäure, es entsteht  $-\text{CClH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}-$ , das ist obiges Pentenderivat.

Diese Umsetzung und der Verlauf der Spaltung des Hexachlororcins berechtigen gewiss dazu, für die Säure aus Pentachlororcins die Formel  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  anzunehmen. Hoffentlich gelingt es, sie noch durch weitere Beobachtungen zu stützen resp. zu beweisen, dann wird man aber auch der Säure aus Pentachlorresorcins eine analoge Formel geben müssen<sup>1)</sup>.

Was den Körper  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}$  angeht, so ist derselbe vor Kurzem auf einem anderen Wege von Bergmann<sup>2)</sup> erhalten worden, nämlich aus einer Methylpentachloroxy-R-pentencarbonsäure, die aus dem Methylpentachlor-o-diketo-R-hexen dargestellt worden war; sie ist isomer mit der Säure aus Pentachlororcins.



Wird diese Säure oder auch das Diketon selbst mit Soda zusammengebracht, so entsteht sofort die Verbindung  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}$ ;

Bergmann hat ihr vorläufig die Formel  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{ClC} \diagdown \text{CCl} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \diagup \text{CCl} \end{array}$  gegeben

und ein derartiger Körper lässt sich auch aus unserer Säure ableiten, allerdings nicht ganz ungezwungen. Die Zersetzung kann nach der Gleichung:

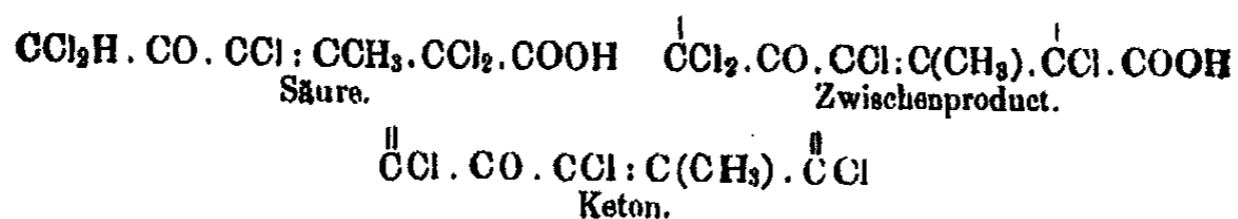


vor sich gehen, die Säure also zuerst Kohlensäure verlieren und dann unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure Ringschliessung eintreten. Nun giebt aber die Säure beim Erhitzen mit Wasser Kohlensäure ab unter Bildung eines Ketons und dieses lässt sich nicht durch Alkali in die Verbindung  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}$  überführen, was gegen den oben an-

<sup>1)</sup> Vergl. Zincke und Fuchs, diese Berichte 25, 2686.

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert., Marburg 1892.

genommenen Verlauf der Reaction spricht. Diese könnte aber so erfolgen, dass zunächst 1 Mol. Salzsäure austritt und sich dann Kohlensäure und ein zweites Mol. Salzsäure abspaltet.



Ob ein solcher Verlauf der Reaction angenommen werden darf, müssen wir dahingestellt sein lassen, recht wahrscheinlich erscheint er nicht, auch dürfte es immerhin noch fraglich sein, ob der Verbindung nicht ein höheres Moleculargewicht zukommt<sup>1)</sup>. Versuche, Halogen zu addiren oder den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen, haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt, die Verbindung ist beständiger als sich erwarten lässt.

Im Gegensatz zu dem Verhalten des Pentachlorresorcins, welches leicht 2 At. Chlor addirt, nimmt das Pentachlororcin kein Chlor mehr auf, alle Versuche Chlor zu addiren, ergaben ein negatives Resultat.

Die bei der Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure auf Orcin entstehende, von Stenhouse als Unterchlorigsäure-Pentachlororcin bezeichnete Verbindung ist thatsächlich eine Säure, sie entspricht jedenfalls der oben gegebenen Formel.

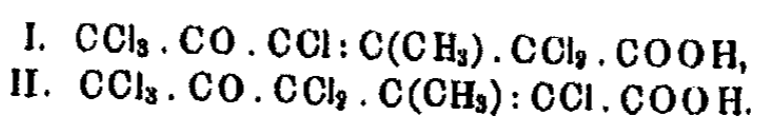
Die Bildung dieser Säure ist leicht verständlich, wie durch chloresures Kali und Salzsäure Pentachlororcin entsteht, so auch mit Hilfe von Chlorkalk und Salzsäure; der im Ueberschuss angewandte Chlorkalk bewirkt aber sofort eine Spaltung des Orcinderivats unter Aufnahme von ClOH und man erhält nur das Endproduct der Reaction, also die Säure.

Als wir Pentachlororcin in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk zusammenbrachten, schied sich das Kalksalz der erwähnten Säure ab, was wohl zur Genüge die Richtigkeit der obigen Erklärung beweist. Der Verlauf der Reaction ist also hier der gleiche wie bei dem Hexachlor- und Heptachlorresorcine  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$  und  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_2$ , welche durch Chlorkalk unter Aufnahme von ClOH ebenfalls in Säure übergehen.

Selbstverständlich kann auch bei dem Pentachlororcin die Spaltung an verschiedenen Stellen stattfinden, aber da die Säure mit

<sup>1)</sup> Eine derartige Vermuthung liegt sehr nahe, nachdem sich herausgestellt hat, dass die von Küster und Zincke dargestellten beiden Hexachloroxy-R-pentencarbonsäuren  $\text{C}_6\text{Cl}_6(\text{OH})\text{COOH}$  in Berührung mit Wasser Perchlorketoiden  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}$ , Kohlensäure und Wasser geben (Zincke und Günther, Ann. d. Chem. 212, 243.)

Alkali Chloroform abspaltet, so kommen doch nur 2 Formeln in Betracht:



Wie schon gesagt, geben wir der ersteren den Vorzug und interpretieren die Spaltung hier ebenso wie bei den Ketochloriden aus Resorcin.

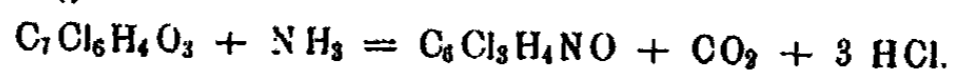
Die Säure zeigt in ihrem Verhalten auch grosse Aehnlichkeit mit der Säure aus Hexachlorresorcin,  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ , die Spaltungsproducte besitzen aber, soweit wir sie bis jetzt kennen gelernt, keine sehr charakteristischen Eigenschaften. Bei der Einwirkung von Anilin auf die Säure wird Kohlensäure frei, das entstehende Anilid krystallisirt nicht, beim Erhitzen für sich oder mit Wasser spaltet sich Salzsäure und Kohlensäure ab unter Bildung eines Ketons. Nach den bei der Säure aus  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$  gemachten Erfahrungen sollte ein *R*-Pentenderivat,  $\text{C}_5\text{Cl}_5(\text{CH}_3)\text{O}$ , entstanden sein, das ist auch möglich, aber sicher nachweisen konnten wir dasselbe nicht (vergl. hierüber den exp. Theil).

Gegen Alkali verhält sich die Säure wie andere,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  enthaltende Verbindungen, es tritt Chloroform auf, aber das zweite Zersetzungsproduct, welches eine Säure  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$  sein sollte, konnte nicht in reinem Zustande, auch nicht in Form von Salzen erhalten werden.

Es beruht dies vielleicht darauf, dass Nebenreactionen eintreten, es kann sein, dass  $\text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  unter dem Einfluss von Alkali in  $\text{CO} \cdot \text{COOH}$  übergeht; dafür sprechende Beobachtungen sind bei anderen Säuren gemacht worden.

Am interessantesten ist das Verhalten der aus Orcin mit Chlorkalk erhaltenen Säure gegen Ammoniak; Stenhouse<sup>1)</sup> erwähnt dasselbe schon und stellt für die eintretende Reaction die Gleichung:  $\text{C}_7\text{Cl}_6\text{H}_4\text{O}_3 + 2 \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_3\text{NO} + \text{CHCl}_3 + \text{N} + 2 \text{H}_2\text{O}$  auf, die wenn richtig, verdoppelt werden müsste, da eine Verbindung  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_3\text{NO}$  nicht existiren kann.

Die entstehende Verbindung besitzt aber die Formel:  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_4\text{NO}$ <sup>2)</sup>, es wird kein Stickstoff frei, die Reaction verläuft vielmehr nach der Gleichung:



Das Auftreten von Kohlensäure und Salzsäure ist leicht zu constatiren, doch haben wir von einer quantitativen Bestimmung der letzteren abgesehen. Da sich Nebenreactionen kaum vermeiden lassen, so macht sich in der Regel ein schwacher Geruch nach Chloroform be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 575.

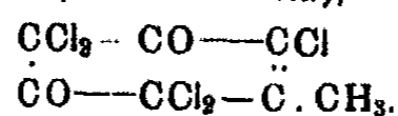
<sup>2)</sup> Eine Moleculargewichtsbestimmung ist noch nicht ausgeführt worden.

merkbar, wohl dadurch hervorgerufen, dass Ammoniak ähnlich dem Alkali eine Spaltung der Säure bewirkt.

In welcher Weise sich aber die Einwirkung des Ammoniaks vollzieht und welche Constitutionsformel der Verbindung  $C_6Cl_3H_4NO$  zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Die schwach sauren Eigenschaften sprechen für das Vorhandensein von OH oder NH und damit gegen das Vorliegen eines Pyridinderivats, an welches man sonst in erster Linie denken könnte<sup>1)</sup>.

#### Experimenteller Theil.

##### 1.3.5-Diketomethylpentachlor-R-hexen, (Pentachlororcin),



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie beim Pentachlorresorcin angegeben<sup>2)</sup>, das im Orcin enthaltene Krystallwasser stört die Reaction nicht, es scheidet sich während der Operation auf der Oberfläche der Chloroformlösung ab und wird abgehoben. Wie beim Resorcin sättigt man schliesslich mit Chlor und lässt die gelb gewordene Lösung einige Zeit stehen, ein Theil des entstandenen Ketochlorids krystallisirt in grossen wasserhellen Prismen aus, er ist genügend rein. Den Rest gewinnt man durch Abdestilliren des Chloroforms und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Benzin. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der berechneten.

An Stelle von Chloroform kann man auch Eisessig anwenden, welcher das Orcin leicht löst, die Einwirkung geht rasch vor sich, die Lösung wird grün und scheidet Trichlororcin ab, welches später wieder in Lösung geht. Die chlorhaltige, eine gelbe Farbe zeigende Lösung, bleibt einen Tag stehen, wobei viel Pentachlorid ankrystallisirt, durch Abdestilliren des Eisessigs im luftverdünnten Raum und Umkrystallisiren des ausgepressten Rückstandes gewinnt man den Rest.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Pentachlororcin stimmt in allen Eigenschaften mit den von Stenhouse durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltenen überein<sup>3)</sup>. Es bildet grosse wasserhelle Prismen, welche bei  $120.5^\circ$  schmelzen,

<sup>1)</sup> Nach vorläufigen Versuchen geben die aus Penta- und Hexachlorresorcin entstehenden Ketosäuren mit Ammoniak die gleiche Reaction. Die nähere Untersuchung dieser verschiedenen Derivate ist bereits in Angriff genommen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3777.

<sup>3)</sup> Wir haben auch diese Methode versucht, sie giebt bei Anwendung kleiner Quantitäten ganz gute Ausbeute, ist aber in der Ausführung viel unbequemer.



beim Liegen an der Luft nimmt es kein Wasser auf. In Chloroform, warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht auf, nicht ganz so leicht löslich ist es in Aether, viel weniger in kaltem Benzin.

Analyse: Ber. für  $C_7Cl_5H_3O_2$  Proc.: C 28.35, H 1.01, Cl 59.97; gefunden Proc.: C 28.45, H 1.16, Cl 59.59.

Beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt sich das Pentachlororcine unter Bildung einer öligen Verbindung, in feinerriebenen Zustände wird es vom Wasser langsam und ohne dass Lösung eintritt in die unten beschriebene Säure übergeführt, wie es scheint, bildet sich hier zunächst ein Hydrat. Essigsäures Natron führt dieselbe Spaltung rasch hierbei. Auch beim Erhitzen mit Wasser bildet sich die Säure, wird aber sofort unter Abgabe von Kohlensäure und Salzsäure zersetzt, es bildet sich ein Gemenge von Ketonen. Reductionsmittel führen das Pentachlorid glatt in Trichlororcine über.

*Einwirkung von Phosphorpentachlorid.* Das Pentachlororcine wird von fünffach Chlorphosphor erst über  $200^\circ$  angegriffen, man erhält aber nicht Pentachlortoluol,  $C_6Cl_5CH_3$ , sondern ein Gemenge von Hexachlorbenzol,  $C_6Cl_6$  mit Heptachlortoluol,  $C_6Cl_7CH_3$ , das bei der Reaction frei werdende Chlor hat substituierend und spaltend gewirkt; Chlormethyl entsteht aber nicht. Auf 1 Mol. des Orcinderivats wendet man 2 Mol. Phosphorchlorid an und erhitzt 12—16 Std. auf  $230^\circ$ , die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Aether von den flüssigen Substanzen befreit und dann mit warmem Alkohol ausgezogen, welcher die Toluolverbindung löst.

Das Heptachlortoluol krystallisirt in schönen weissen Blättern, welche bei  $119.5^\circ$  schmelzen; es ist jedenfalls identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg dargestellten Derivat, obwohl diese den Schmelzpunkt  $109^\circ$  angeben <sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_7Cl_7H$  Proc.: C 25.21, H 0.30, Cl 74.49; gef. Proc.: C 24.83, H 0.48, Cl 74.63.

Das Hexachlorbenzol wurde aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, es bildete lange wasserhelle Nadeln von  $226$  bis  $227^\circ$  Schmp.

#### Trichlororcine, $C_6Cl_3(OH)_2CH_3$ .

Man leitet in eine kalt gehaltene Lösung von Orcine in 10 Th. Eisessig so lange Chlor ein, bis eine reichliche Menge von Krystallen sich abgeschieden hat und die anfangs dunkle Flüssigkeit anfängt gelb zu werden. Nach mehrstündigem Stehen wird die Krystallmasse abgesaugt, die Mutterlauge zur Reduction von entstandenem Pentachlororcine mit Zinnchlorid erhitzt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, beim Erkalten krystallisirt das Trichlororcine aus.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 150, : 06.

Stenhouse hat die Verbindung durch Reduction von Pentachlororcin mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor erhalten, weit bequemer ist die Anwendung von Zinchlorür.

Das Trichlororcin krystallisirt aus heissem Wasser oder heisser verdünnter Essigsäure in feinen, weissen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, wahrscheinlich  $2\frac{1}{2}$  Mol. Verschiedene lufttrockene Proben verloren im Wasserstoffstrom bei  $95^{\circ}$  14.76 bis 15.06 pCt., während sich für 2 Mol. 13.67, für  $2\frac{1}{2}$  Mol. 16.52 pCt. berechnen. Die trockene Substanz krystallisirt aus heissem Benzol in schönen klaren würfelartigen Krystallen, welche Benzol enthalten; bei  $100^{\circ}$  getrocknet, schmelzen sie bei  $127^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_7Cl_3H_3(OH)_2$  Proc.: Cl 46.78; gef. Proc.: Cl 46.81.

Krystallisirt man aus Eisessig um, so enthalten die Krystalle Essigsäure.

Stenhouse erwähnt nur die wasserfreie Verbindung, er beobachtete den Schmelzpunkt bei  $123^{\circ}$ .

*Acetylverbindung.* Krystallisirt aus heissem Benzol in schönen weissen Nadeln. Schmp.  $130-131^{\circ}$ , in Alkohol und Aether leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_3H_3(OC_2H_3O)_2$  Proc.: Cl 34.15; gef. Proc.: Cl 33.62.

Dichloracetyl-trichlormethylcrotonsäure,  
 $CCl_2H.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH.$

Die Ueberführung des Pentachlororcin in die Säure erfordert einige Vorsicht, da sich die Säure leicht zersetzt; bei Anwendung von Wasser erfolgt die Spaltung nur langsam, rascher wirkt eine Lösung von Natriumacetat, man erhält aber hier viel Nebenproducte, deren Bildung indessen durch Zusatz von Essigsäure verhindert werden kann.

Das Pentachlororcin wird in der dreifachen Menge warmen Eisessigs gelöst und diese Lösung in eine kalte Lösung von Natriumacetat eingetragen (auf 1 Th. Pentachlororcin 20 Th. einer 10 proc. Lösung. Die Spaltung erfolgt rasch, die trübe Lösung klärt sich und wird gelb. Auf Zusatz von conc. Salzsäure scheidet sich die Säure als bald erstarrendes Oel ab, nach 12 Stunden wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 70 pCt. der berechneten, ein Theil des Pentachlororcins entzieht sich der Spaltung und kann durch Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether zurückgewonnen werden.

Die Säure  $C_7Cl_3H_3O_3$  krystallisirt in grossen, wasserhellen Prismen, welche bei  $115^{\circ}$  schmelzen; in Aether, Alkohol, Chloroform ist sie leicht, in Benzol und namentlich in Benzin weniger löslich.

Analyse: Ber. für  $C_7Cl_3H_3O_3$  Proc.: C 26.72, H 1.59, Cl 56.41; gef. Proc.: C 26.34, H 1.83, Cl 56.23.

Die Säure zersetzt sich in Berührung mit Basen sehr leicht, Salze konnten nicht dargestellt werden. Die Einwirkung von Soda und von Ammoniak ist genauer verfolgt (vergl. unten); auch beim Erhitzen mit Wasser tritt rasch Zersetzung ein unter Bildung von Ketonen.

*Methylester.* Wird am besten mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellt. Krystallisiert aus Benzin in farblosen dicken Nadeln oder Prismen. Schmp.  $113^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_5H_7O_3$  Proc.: C 29.24, H 2.14, Cl 54.00; gef. Proc.: C 28.95, H 2.08, Cl 53.99.

*Amid.*  $CCl_2H.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.CONH_2$  bildet sich, wenn das Pentachlorresorcin in 10 Th. Benzol gelöst unter guter Kühlung mit trockenem Ammoniak behandelt wird; es scheidet sich als dicker Brei ab, der nach dem Trocknen und Waschen mit Wasser aus 50 proc. Essigsäure umkrystallisiert wird.

Weisse, filzige Nadeln, bei  $175^{\circ}$  schmelzend, in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in heissem Benzin, Benzol und Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_7Cl_5H_6NO_2$  Proc.: C 26.90, H 1.61, Cl 56.57, N 4.48; gef. Proc.: C 27.12, H 1.94, Cl 56.20, N 4.66.

Das Amid zeigt, wie die analoge Verbindung aus Pentachlorresorcin schwach saure Eigenschaften, es löst sich ohne Veränderung in kohlen-saurem Natron; in die zugrunde liegende Säure konnte es bis jetzt nicht überführt werden.

*Zersetzung der Säure mit Wasser. Bildung eines Ketons.* Die Säure zeigt beim Kochen mit Wasser dieselben Erscheinungen, wie die Säure aus Pentachlorresorcin; unter Freiwerden von Kohlensäure tritt bald Trübung ein und mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes, stark riechendes Oel über. Die rückständige Flüssigkeit enthält viel Salzsäure.

Wie bei dem Pentachlorresorcin so kann auch hier direct vom Pentachlorresorcin ausgegangen werden, man löst in 5 Th. Eisessig, setzt 50 Th. Wasser zu, erhitzt im Wasserbade, bis milchige Trübung eintritt und destilliert dann mit Wasserdampf. Das Oel wird mit Aether aufgenommen, sorgfältig getrocknet und im luftverdünnten Raum destilliert; es kocht unter 23 mm Druck bei  $150-160^{\circ}$ . Die Analyse ergab 28.79 C, 2.02 H und 58.01 Cl.

Hiernach zu urtheilen, scheint ein Gemenge der Ketone  $C_6Cl_5H_5O$  und  $C_6Cl_5H_5O_2$  vorzuliegen, ganz ähnlich wie bei dem Pentachlorresorcin, wo neben dem charakteristischen Keton  $C_5Cl_5H_3O_2$  sich ein Keton  $C_5Cl_5H_3O$  gebildet hatte, aber nicht in reinem Zustande abgeschieden werden konnte.

Die oben angegebenen Zahlen sprechen annähernd für ein Gemenge aus gleichen Theilen der beiden Ketone, ein solches verlangt: 29.64 C, 2.06 H, 58.38 Cl.

In den Eigenschaften stimmt die erhaltene Substanz gut mit dem rohen Keton aus Pentachlorresorcin überein, aber während dort das Diketon leicht abgeschieden werden konnte, liess sich hier nichts Charakteristisches erhalten, auch nicht mit *o*-Phenylendiamin.

Für die Beurtheilung der Constitution der Säure sind diese Beobachtungen ohne Belang, sie sprechen jedenfalls nicht gegen die angenommene Formel. Mit der früheren Ansicht über die Säure aus Pentachlorresorcin kommen wir allerdings in Widerspruch, es erscheint aber jetzt fraglich, ob dieselbe aufrecht erhalten werden kann, wahrscheinlich stimmt die Säure in ihrer Structur mit den beiden aus Hexachlorresorcin dargestellten Säuren überein<sup>1)</sup>.

*Einwirkung von kohlensaurem Natron auf die Säure  $C_7Cl_5H_3O_3$ .*

Wie bereits in der Einleitung angegeben, entstehen durch Einwirkung von Soda auf die Säure  $C_7Cl_5H_3O_3$  zwei Verbindungen, eine indifferente durch  $C_6Cl_3H_3O$  ausdrückbare und eine saure, welche sich leicht unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure zersetzt und ein *R*-Pentenderivat giebt.

Man arbeitet am besten in kleinen Quantitäten und vermeidet Erwärmung; je 5 g der Säure werden mit etwas Wasser übergossen, Eis hinzugefügt und nun nach und nach unter gutem Umrühren soviel Sodalösung zugefügt, bis die anfangs rasch wieder verschwindende alkalische Reaction stehen bleibt; man braucht etwas mehr als 3 Aeq. Soda. Die ausgeschiedenen Flocken werden abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig gereinigt; die Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, filtrirt harzige Substanzen ab, schüttelt wiederholt mit Aether aus und lässt den Aether verdunsten.

Zur Ueberführung in das Pentenderivat wird die so erhaltene ölige Säure im Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure aufhört, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und das Uebergegangene aus Benzin umkrystallisirt.

Das Methylchlor-*m*-diketo-*R*-penten,  $C_5Cl_2H(CH_3)O_2$ , dessen Constitutionsformel in der Einleitung gegeben ist, bildet weisse glänzende Blättchen oder dünne Tafeln; es schmilzt bei 80°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_2H_4O_2$  Proc.: C 40.24, H 2.24, Cl 39.63; gefunden Proc.: C 40.14, H 2.27, Cl 39.17.

Eine nähere Untersuchung dieses Ketons ist unterblieben, da es inzwischen gelungen ist, noch weitere derartige Derivate darzustellen, über welche im Zusammenhange berichtet werden soll.

Die indifferente Verbindung bildet kleine farblose Prismen von 182—183° Schmelzpunkt, sie hat die Zusammensetzung  $C_6Cl_3H_3O$ .

<sup>1)</sup> Zinke & Fuchs, diese Berichte 25, 2686.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_3H_3O$  Proc.: C 36.47, H 1.52, Cl 58.89; gefunden Proc.: C 36.08, H 1.53, Cl 58.78.

Wie bereits angegeben, ist sie identisch mit einer von Bergmann aus dem *o*-Diketochlorid,  $C_6H_3(CH_3)O_2$ , erhaltenen Verbindung, die Constitution hat noch ermittelt werden können, auch die Moleculargrösse ist noch unsicher.<sup>1)</sup>

Trichloracetyl-trichlormethylcrotonsäure,  
 $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CCl_2 \cdot COOH$ .

Diese Säure entsteht aus Pentachlororcin durch Einwirkung von Chlorkalk, also analog wie die Säure  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COOH$  aus Heptachlorresorcin<sup>2)</sup>; sie bildet sich auch, wenn Orcin in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk zusammengebracht wird. Diese von Stenhouse gegebene Vorschrift haben wir anfangs befolgt; auf 3 g Orcin kamen 10 g conc. Salzsäure und 160–180 g Chlorkalklösung (3.5–3.6 pCt. HClO enthaltend) in Anwendung. Man löst das Orcin in der Salzsäure in der Wärme auf, lässt etwas erkalten und gießt nun langsam und unter gutem Umrühren in die Chlorkalklösung, bei jedem Zusatz tritt Purpurfärbung ein, welche aber rasch verschwindet, meist macht sich auch ein Geruch nach Chloroform bemerkbar. Gegen Ende der Oxydation scheidet sich das Kalksalz der Säure ab, man lässt noch einige Zeit stehen und zersetzt dann mit überschüssiger Salzsäure. Die ausgeschiedene krystallinische Säure wird nach dem Trocknen an der Luft aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Die Ausbeute liess stets zu wünschen übrig, wie erhielten etwa ebenso viel rohe Säure als Orcin angewendet wurde.

Viel besser sind die Resultate, wenn an Stelle der Salzsäure Eisessig angewendet<sup>3)</sup>, sonst aber nichts an den Verhältnissen und dem Verfahren geändert wird. Man erhält etwa 90 pCt. der berechneten Ausbeute an Rohproduct.

Die Säure  $C_7Cl_6H_4O_3$  krystallisirt aus Benzol in farblosen, durchsichtigen, oft eine ansehnliche Grösse erreichenden prismatischen Krystallen von 140,5° Schmp. Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform lösen die Säure leicht.

<sup>1)</sup> Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn Ammoniak auf die Säure  $C_7Cl_5H_3O_3$  einwirkt; wir hofften dabei ein stickstoffhaltiges Derivat  $C_6H_5Cl_2NO$  zu erhalten, entsprechend dem aus der Säure  $C_6Cl_5H_2O_3$  dargestellten (siehe unten), haben aber bis jetzt nur kleine Quantitäten einer solchen Verbindung in unreinem Zustand abscheiden können, das Ammoniak wirkt hier im Wesentlichen wie kohlensaures Natron.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 912.

<sup>3)</sup> Stenhouse hat auch Eisessig benutzt, giebt aber an, dabei eine Säure  $C_6H_4Cl_4O_3$  von 130° Schmp. erhalten zu haben (Diese Berichte 6, 575).

Analyse: Ber. für  $C_7Cl_6H_4O_3$  Proc.: C 24.08, H 1.15, Cl 61.00; gef. Proc.: C 23.64, H 1.04, Cl 60.61.

Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure, beim Kochen mit Wasser findet eine ähnliche Zersetzung statt. In essigsaurer Lösung mit Anilin zusammengebracht, findet Bildung des Anilinsalzes statt, wird jetzt erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab unter Bildung eines braunen dickflüssigen Anilids; leichter erfolgt die Abspaltung von Kohlensäure, wenn Anilin allein angewendet wird. Ammoniak führt die Säure sofort in die unten beschriebene Verbindung  $C_6Cl_3H_4NO$  über.

*Methylester.* Mit Hilfe von Salzsäure dargestellt und aus heisser verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Weisse Krystallnadeln, bei  $93.5^\circ$  schmelzend, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_8Cl_6H_6O_3$  Proc.: C 26.46, H 1.66; gef. Proc.: C 26.13, H 1.62.

*Verhalten gegen Wasser.* Eine glatte Zersetzung findet augenscheinlich nicht statt, destilliert man die Säure mit Wasserdämpfen, so geht ein gelbliches, intensiv riechendes Oel über, welches nach dem Trocknen und Destillieren im luftverdünnten Raum bei der Analyse 26.75 C, 1.53 H und 66.33 Cl ergab, also der Formel:  $C_5Cl_5(CH_3)O$  entspricht (ber.: 26.83 C, 1.11 H, 66.08 Cl). Das erhaltene Oel ist aber sicher kein einheitliches Product, es enthält wahrscheinlich von dem durch obige Formel ausgedrückten Keton (Pentachlormethylketo-*R*-penten), daneben aber auch andere Producte. Mit Alkali spaltet sich deutlich Chloroform ab, was auf eine Verbindung mit  $CCl_3 \cdot CO$  hindeutet; vielleicht ist auch hier ein Diketon neben dem Keton  $C_5Cl_6H(CH_3)O$  entstanden, letzteres muss Chloroform abspalten können.

*Einwirkung von Alkali.* Beim Zusammenbringen mit überschüssigem Alkali tritt sofort Zersetzung der Säure ein, es spaltet sich Chloroform ab und es entsteht eine in Wasser lösliche, durch Aether der angesäuerten Flüssigkeit entziehbare Säure. Die Reindarstellung derselben ist, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, nicht gelungen und so können wir nicht sagen, ob hier wirklich die erwartete zweibasische Säure vorliegt oder ob diese durch Alkali weiter zersetzt ist. Löst man die Säure  $C_7Cl_6H_4O_3$  in überschüssiger Soda, so scheidet sich nur sehr wenig, unter Umständen gar kein Chloroform ab, die Säure wird aber doch zersetzt, wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie die oben beschriebene Säure  $C_7Cl_3H_6O_3$ .

*Einwirkung von Ammoniak auf die Säure  $C_7Cl_6H_4O_3$ .*

Verbindung  $C_6Cl_3(CH_3)NHO$ .

Die Einwirkung von Ammoniak auf die Säure geht ausserordentlich leicht vor sich, löst man die Säure in essigsauerm Natron und fügt verdünntes Ammoniak zu, so bewirkt schon der erste Tropfen

eine Abscheidung der stickstoffhaltigen Verbindung; versucht man die Säure mit Ammoniak zu neutralisieren, so beobachtet man Abscheidung noch ehe alle Säure gesättigt ist.

Zur Darstellung grösserer Mengen vertheilt man die Säure in Wasser, kühlt gut ab und setzt in kleinen Quantitäten verdünntes Ammoniak zu bis dasselbe vorwaltet, dann wird mit Essigsäure angesäuert, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der berechneten, ein Theil der Säure zersetzt sich unter Abspaltung von Chloroform.

Die Verbindung  $C_6Cl_3(CH_3)NHO$  krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche bei  $187.5^\circ$  schmelzen; in warmem Alkohol, in Eisessig und Benzol ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_3H_4NO$  Proc.: C 33.90, H 1.89, Cl 50.07, N 6.61; gef. Proc.: C 34.19, H 2.02, Cl 50.09, N 6.69.

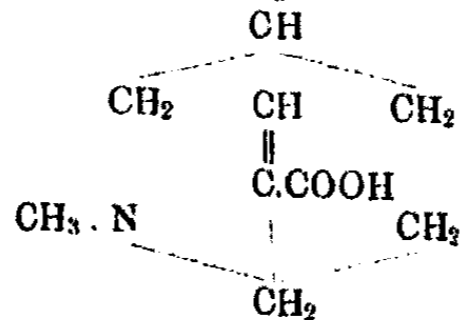
Basische Eigenschaften besitzt das Ammoniakderivat nicht, wohl aber schwach saure, es giebt ein in schönen glänzenden Blättchen krystallisirendes Natriumsalz, welches durch viel Wasser zersetzt wird.

#### 65. Alfred Einhorn und Yoshisumi Tahara: Ueber die Constitution des Anhydroecgonins.

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

(Eingegangen am 9. Februar.)

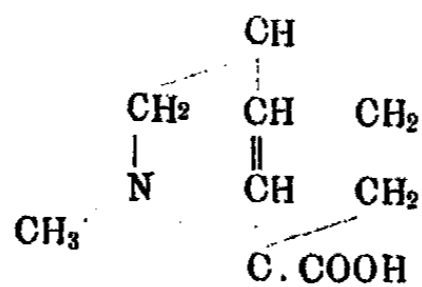
Vor einiger Zeit hat Merling<sup>1)</sup> in einer bedeutsamen Arbeit die Constitution des Tropidins aufgeklärt und auch zugleich für das Anhydroecgonin, von dem der Eine von uns schon früher den Nachweis erbracht hatte, dass es eine Carbonsäure des Tropidins ist, eine neue Formel aufgestellt, nämlich die folgende:



Demnach wird das Anhydroecgonin von Merling aufgefasst als ein Tropidin, in welchem eines der beiden Brückenkohlenstoffatome mit der Carboxylgruppe verbunden ist. Als wir unsere Versuche, welche

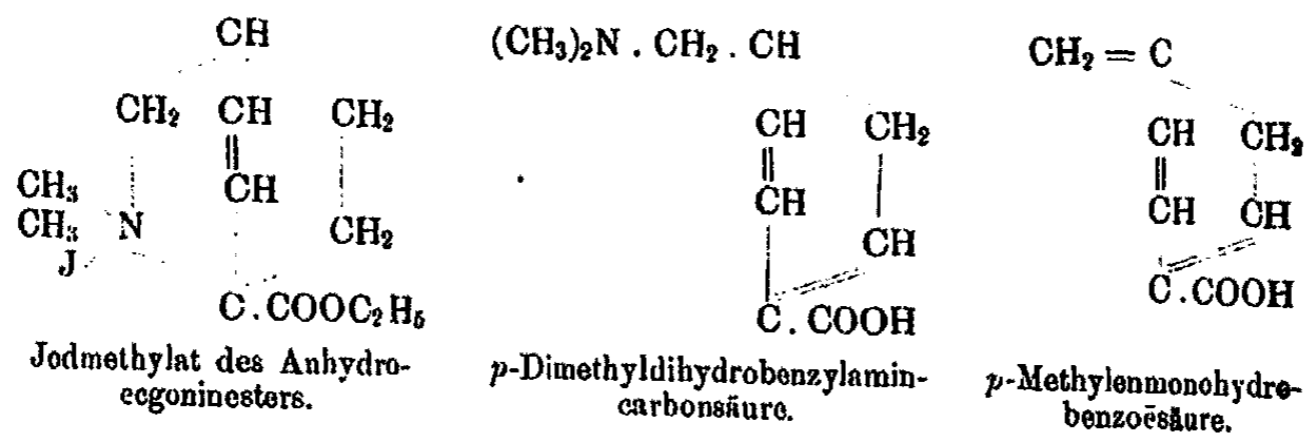
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3108.

bezweckten, über die Stellung der Carboxylgruppe im Anhydroecgonin Aufklärung zu erhalten, in Angriff nahmen, schien auch uns die Merling'sche Formel ausserordentlich wahrscheinlich. Wir haben jedoch bald Thatsachen aufgefunden, aus welchen unzweideutig hervorgeht, dass Merling's Formel doch nicht ganz richtig ist, und dass die Carboxylgruppe im Anhydroecgonin nicht mit einem Brückenkohlenstoffatom, sondern mit dem, dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom verbunden ist, welches zugleich dem Piperidinkern und dem hydroaromatischen Kern angehört. Deshalb muss die Merling'sche Anhydroecgoninformel durch die folgende ersetzt werden, welche eine Combination von Methylpipercolinsäure und Tetrahydrobenzoesäure darstellt:



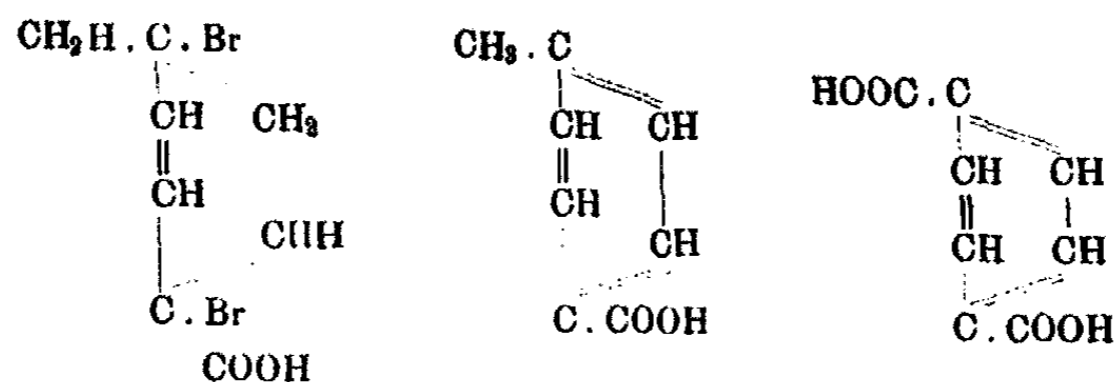
Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen diente uns das Jodmethylat des Anhydroecgoninesters<sup>1)</sup>, welches der Eine von uns schon früher aufgefunden und dessen eingehendere Untersuchung er sich vorbehalten hatte. Lässt man auf das Jodmethylat Silberoxyd einwirken, so erhält man beim Eindunsten der wässrigen Lösung statt der freien Ammoniumbase des Esters eine wasserärmere Verbindung einer Säure, nämlich die *p*-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure. Kocht man dieselbe mit Alkalilauge, so spaltet sich Dimethylamin ab und es entsteht *p*-Methylenmonohydrobenzoesäure. Diese Substanz liefert mit Bromwasserstoffsäure *p*-Toluylsäuredihydrobromid, welches beim Behandeln mit Alkalien in *p*-Toluylsäure übergeht, die durch Oxydation in Terephtalsäure verwandelt werden kann.

Der Abbau des Anhydroecgonins zu Terephtalsäure lässt sich unter Zugrundelegung unserer neuen Anhydroecgoninformel durch folgende Symbole zum Ausdruck bringen:



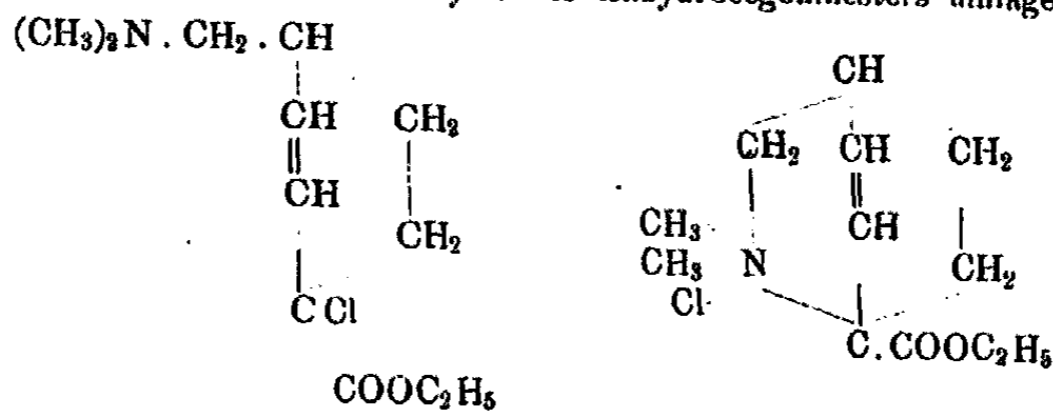
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2042.



*p*-Toluylsäuredihydrobromid.*p*-Toluylsäure.

Terephtalsäure.

Mit derselben Leichtigkeit mit der sich der Piperidinkern des Jodmethylats des Anhydroecgoninesters öffnen lässt, gelingt es auch, das entstandene Spaltungsproduct, die *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure wieder in ein Alkylhaloid des Anhydroecgoninesters überzuführen, es wird also das Product der Aufspaltung leicht wieder zur Piperidinverbindung geschlossen. Esterificirt man nämlich die *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure, indem man Salzsäure in ihre alkoholische Lösung einleitet, so bildet sich das Chlormethylat des Anhydroecgoninesters bereits. Dieser Vorgang lässt sich nur verstehen, wenn man annimmt, dass sich in ähnlicher Weise, wie Merling<sup>1)</sup> es beim  $\alpha$ -Methyltropidin beobachtet hat, beim Esterificiren zugleich ein Molekül Salzsäure an den *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäureester addirt und dass sich das Chlorwasserstoffadditionsproduct, welches wir bisher freilich noch nicht isolirt haben, intramolecular in das Chlormethylat des Anhydroecgoninesters umlagert.

Hypothet. HCl-Additionsproduct des *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäureesters.

Chlormethylat des Anhydroecgonin-äthylesters.

#### Jodmethylate der Anhydroecgoninester.

Der Eine von uns hat schon früher durch Kochen des Cocaïn-jodmethylats mit Wasser das Jodmethylat des Anhydroecgoninmethyl-esters<sup>2)</sup> dargestellt. Man kann diese Verbindung auch erhalten, wenn man den Anhydroecgoninmethyl-ester in ätherischer Lösung mit Jodmethyl versetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3119.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 3040.

Wenn grössere Mengen Anhydroecgonin zur Verfügung stehen, empfiehlt es sich, diese Methode in Anwendung zu bringen und haben wir dieselbe benutzt, um das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters, welches uns hauptsächlich als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung diente, darzustellen. Zu dem Zweck wurde die ätherische Lösung des Anhydroecgoninäthylesters unter Wasserkühlung mit der äquimolecularen Menge in Aether gelösten Jodmethyls vermischt. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse, man filtrirt das Jodmethylat ab und krystallisirt es aus absolutem Alkohol um. Es bildet dann weisse, undeutlich ausgebildete Blättchen, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Aether unlöslich sind und bei  $177^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}NO_2J$  Proc.: J 37.68; gef. Proc.: J 37.52.

Schüttelt man das Jodmethylat mit Chlorsilber, so hinterbleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung das Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters als hygroskopische Krystallmasse, die ein schwefelgelbes Goldsalz liefert, welches sich aus heissem Wasser in undeutlichen feinen Kryställchen abscheidet und bei  $167^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}N_2OCl \cdot AuCl_3$  Proc.: Au 35.77; gef. Proc.: Au 35.79.

Das Platinsalz bildet undeutliche, rothgelbe, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt  $218^{\circ}$ .

#### Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters.

Wenn man das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters in wässriger Lösung mit aller Vorsicht in der Kälte mit feuchtem Silberoxyd zusammenbringt, und die vom Silber befreite Lösung in der Kälte ansäuert und mit Goldchlorid versetzt, so entsteht nicht, wie man hätte erwarten dürfen, das Goldsalz des Anhydroecgoninäthylesterchlormethylats,  $C_{12}H_{20}NO_2Cl \cdot AuCl_3$ , vom Schmelzpunkt  $167^{\circ}$ , sondern man erhält ein Salz, welches viel höher, nämlich bei  $217^{\circ}$  schmilzt und nach der empirischen Formel  $C_{10}H_{16}NO_2Cl \cdot AuCl_3$  zusammengesetzt ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}CO_2Cl \cdot AuCl_3$  Proc.: Au 37.69; gef. Proc.: Au 37.65.

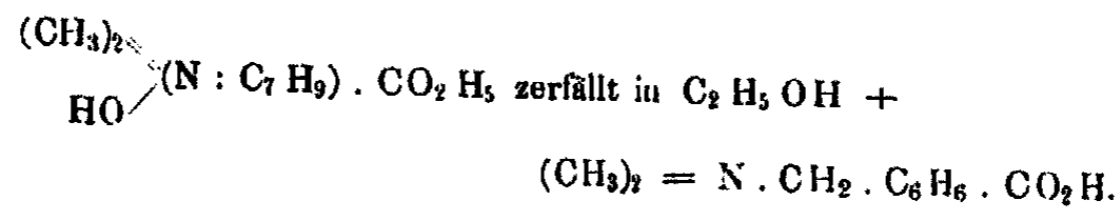
Wir haben uns grössere Mengen der aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters mit Silberoxyd entstehenden Verbindung dargestellt und dieselbe durch Eindunsten der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad zu isoliren gesucht. Hierbei wurde eine syrupöse Masse erhalten, die beim Erkalten bald krystallinisch erstarrte und sich aus absolutem Alkohol in farblosen, prächtigen Tafeln von anscheinend rhombischem Habitus abscheidet, die bei  $169^{\circ}$  unter Gasentwicklung und Bräunung schmelzen. Die Substanz ist in heissem Alkohol leicht löslich, hingegen in Aether unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}NO_2$  Proc.: C 66.3, H 8.28; für  $C_{10}H_{17}NO_2$  Proc.: C 60.3, H 8.54; gef. Proc.: C 66.82, H 8.66, C 66.62, H 8.70.

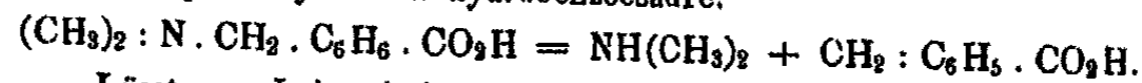
Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base entsteht als gelber Niederschlag das schon oben erwähnte Goldsalz vom Schmelzpunkt  $217^\circ$ , welches aus heissem Wasser in durchscheinenden, gestreiften, bernsteingelben, prismatischen Nadeln krystallisirt. Hierdurch ist der Nachweis erbracht, dass die Base schon in der Kälte bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Anhydroecgoninesters entsteht, und nicht etwa erst beim Eindampfen der wässrigen Lösung gebildet wird.<sup>1)</sup>

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}NO_2Cl \cdot AuCl_3$  Proc.: C 23.08, H 3.08, Au 37.69; gef. Proc.: C 23.33, H 3.39, Au 38.05.

Die empirische Zusammensetzung der Verbindung deutet darauf hin, dass sie unter Abspaltung der Aethylgruppe und Wasser aus dem offenbar garnicht beständigen Anhydroecgoninäthylestermethyllumoniumoxydhydrat hervorgegangen ist. In der That ist die Verbindung nichts anderes, als die *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure, die folgendermaassen entstanden ist:



Mit dieser Annahme steht auch das chemische Verhalten der Substanz in bestem Einklange. Kocht man die *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure mit Natronlauge, so zerfällt sie in Dimethylamin und *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure.



Lässt man Jodmethyl auf die *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure einwirken, so addirt sie als tertiäre Base ein Molekül Jodalkyl. Zur Darstellung des Additionsproductes kocht man die Componenten in methylalkoholischer Lösung einige Stunden, nach dem Erkalten

<sup>1)</sup> Aus der Base lässt sich mit Jodwasserstoffsäure ein Salz darstellen, welches aus Spirit in prismatischen Nadeln krystallisirt, die bei langsamem Erhitzen bei  $207-208^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Sowohl dieses Salz, als die freie Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure hat der Eine von uns schon früher unter Händen gehabt, und die freie Verbindung, von der zur Analyse genügende Mengen damals nicht vorhanden waren, nur flüchtig, das Salz hingegen ausführlicher als Jodmethylat des Anhydroecgonins beschrieben, eine Substanz, welche die gleiche empirische Zusammensetzung wie das jodwasserstoffsaure Salz der Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure besitzt. Der Irrthum, die Verbindung als Anhydroecgoninjodmethylat anzusprechen, lag nahe, war sie doch aus dem Jodmethylat des Cocains dargestellt worden (vergl. diese Berichte 21, 3042).

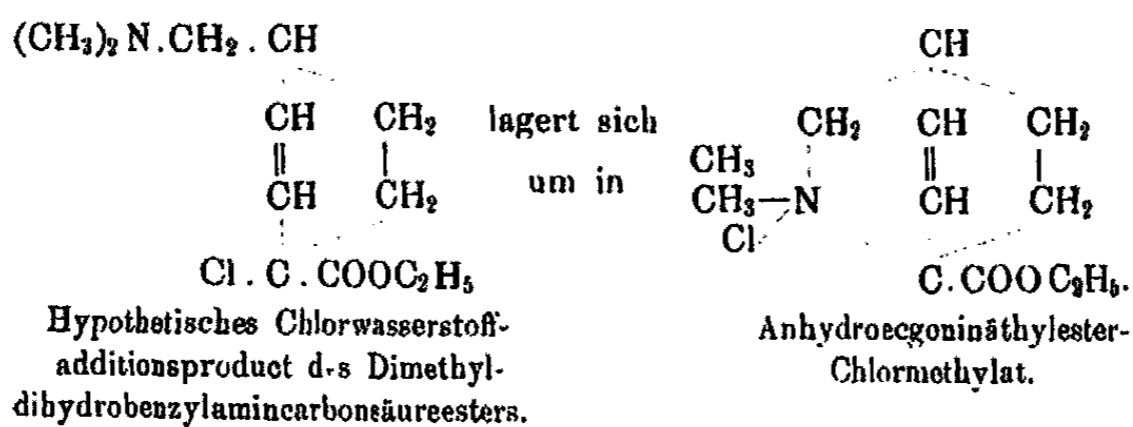
scheidet es sich dann ab und beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schwach gelb gefärbte, lange Prismen vom Schmelzpunkt  $188^{\circ}$ , die in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol hingegen schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NO_2J$  Proc.: J 39.31; gef. Proc.: 39.0.

Wenn man in die alkoholische Lösung der *p*-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure so lange Salzsäure einleitet, bis sich die Flüssigkeit, welche sich anfangs stark erwärmt, wieder abgekühlt hat, und wenn man nun noch eine Stunde unter Rückfluss kocht, bevor man eindunstet, so erhält man eine syrupöse Masse, die in Wasser aufgelöst und auf Goldsalz verarbeitet wurde. Aus Wasser krystallisirt das Goldsalz in schwefelgelben, undeutlich ausgebildeten Kryställchen vom Schmelzpunkt  $167^{\circ}$ , die vollständig mit dem aus dem Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters direct erhaltenen Goldsalz übereinstimmen, so dass die Identität der vorliegenden Verbindung nicht zu bezweifeln ist.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}NO_2Cl$ . Au  $Cl_3$  Proc.: Au 35.77; gef. Proc.: Au 35.56.

Trotzdem die Ueberführung der *p*-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure in das Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters in einer einzigen Operation gelingt, so ist der Vorgang nichtsdestoweniger doch ein sehr complicirter, und wird man 3 Phasen der Reaction zu unterscheiden haben. Zunächst wird sich wohl der Ester der Säure bilden, welcher die Elemente der Salzsäure fixirt und sich hernach in das Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters umlagert. Wir werden uns noch damit beschäftigen, die bisher noch nicht isolirten Zwischenglieder der Reaction aufzufinden.



Spaltung des Jodmethylats des Anhydroecgoninäthylesters in Dimethylamin und *p*-Methylenmonohydrobenzoesäure.

Wird das Jodmethylat in verdünnter Natronlauge aufgelöst und die Flüssigkeit destillirt, so erhält man ein alkalisches Destillat, welches beim Eindunsten mit Salzsäure salzsaures Dimethylamin als hygroskopische Masse hinterlässt. Es wurde in das Platindoppelsalz

übergeführt, das aus Alkohol in orangeroten Prismen krystallisiert und bei  $205^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für  $(\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$  Proc.: Pt 38.06; gef. Proc.: Pt 38.55.

In dem alkalischen Destillationsrückstand findet sich nun die *p*-Methylenmonohydrobenzoesäure vor.

Wenn es sich nicht darum handelt, durch Destillation mit Wasser das Dimethylamin zu isoliren, sondern wenn man mehr Gewicht auf die Gewinnung einer möglichst reinen Säure legt, dann kocht man zweckmässig z. B. 30 g Anhydroecgoninesterjodmethylat mit überschüssiger verdünnter Natronlauge nur  $\frac{3}{4}$  Stunden lang unter Rückfluss, säuert die erkaltete Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt nun mit Petroleumäther, wobei geringe Mengen harziger Verunreinigungen zurückbleiben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man dann 10 g *p*-Methylenmonohydrobenzoesäure in Form eines hellbraunen Oeles, welches sofort krystallinisch erstarrt und zur Weiterverbreitung genügend rein ist. Nur zur Analyse wurde die etwas gefärbte Säure noch einer besonderen Reinigung unterzogen, indem man sie in Barytwasser auflöste und nun Kohlensäure einleitete. Der ausfallende kohlensaure Baryt entfernt die Färbung und man erhält ein farbloses Filtrat, aus welchem sich mit Salzsäure die neue Säure zunächst milchig abscheidet um jedoch allmählich zu farblosen Krystallnadeln zu erstarren, die sich nun durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther, wobei man zweckmässig für starke Abkühlung der Flüssigkeit Sorge trägt, völlig rein erhalten lassen. Die demassen gereinigte Säure bildet farblose, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt  $33 - 34^{\circ}$ . In kaltem Wasser ist sie schwer, ziemlich leicht jedoch in kochendem Wasser löslich. Von Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther wird sie leicht aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2$  Proc.: C 70.59, H 5.88; gef. Proc.: C 70.48, 70.69, H 6.09, 6.16.

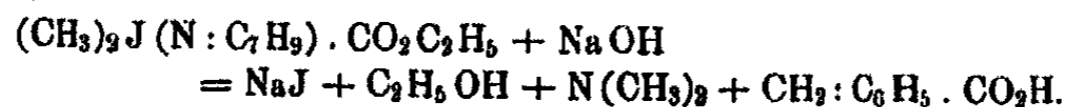
Die Säure löst sich in kohlensauren Alkalien unter Entbindung von Kohlensäure auf. Giebt man zur Lösung ihres Barytsalzes salpetersaures Silber, so scheidet sich ein Silbersalz in prachtvollen, seideglänzenden Blättchen ab, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$  Proc.: C 39.51, H 2.88, Ag 44.44; gef. Proc.: C 39.33, 38.98, H 3.37, 3.16, Ag 44.56.

Das Kupfersalz, welches auf Zusatz von Kupfervitriol zur Lösung des Barytsalzes als amorpher grüner Niederschlag ausfällt, ist in Wasser ebenfalls schwer löslich, während das Kalksalz ebenso wie das Barytsalz darin leicht löslich ist.

Die Säure ist im Stande, Brom und Bromwasserstoffsäure zu addiren.

Die Spaltung des Anhydroecgoninesterjodmethylats geht mit Natronlauge demnach weiter als wie mit Silberoxyd, indem die wahrscheinlich als Zwischenproduct auftretende *p*-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure sofort weiter zerfällt. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen.



Methylenmonohydrobenzoessäuredibromid,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ .

Die Methylenmonohydrobenzoessäure liefert mit Leichtigkeit ein Dibromid. Zur Darstellung desselben wurde die mit Eiswasser gekühlte Lösung der Säure in Petroleumäther mit der berechneten Menge in wenig Chloroform gelösten Broms tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Die Bromlösung wird dabei sofort entfärbt, die Flüssigkeit trübt sich milchig und allmählich scheidet sich das Bromid krystallinisch aus.

Die Krystalle werden mit Petroleumäther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie präsentiren sich dann in Form feiner Nadelchen und schmelzen unter Bräunung und Zersetzung bei  $135^\circ$ . Das Methylenhydrobenzoessäuredibromid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in Petroleumäther schwer, in heissem Alkohol und besonders in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Erwärmt man die Säure mit Soda, so entwickelt sich ein eigenthümlicher aromatischer Geruch.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$  Proc.: Br 54.05; gef. Proc.: Br 53.37.

*p*-Toluylsäuredihydrobromid.

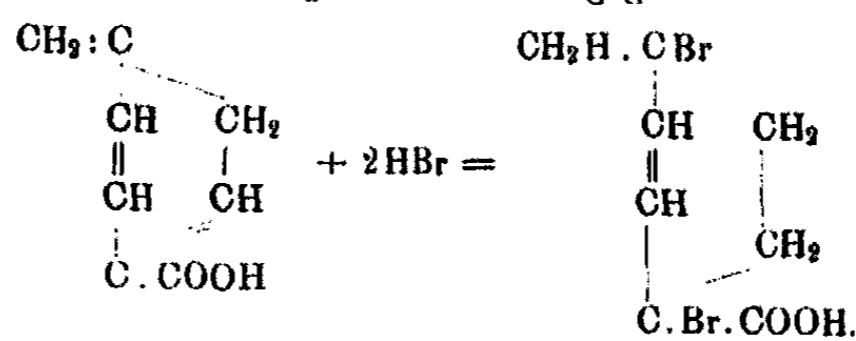
Wenn man *p*-Methylenmonohydrobenzoessäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 3 Stunden im Druckrohr auf  $100^\circ$  erwärmt, und die Flüssigkeit eindunstet, so hinterbleibt eine syrupöse Masse, die krystallinisch erstarrt. Sie wurde unter Anwendung von porösen Platten isolirt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie sich in farblosen Kryställchen abscheidet, die unter Gasentbindung bei  $153^\circ$  schmelzen. Sie sind in Aether und kochendem Alkohol leicht, hingegen in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$  Proc.: C 32.21, H 3.36, Br 53.69; gef. Proc.: 32.37, 3.5, 53.11.

Demnach ist die neue Verbindung aus der Methylenmonohydrobenzoessäure durch Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff entstanden, sie ist als *p*-Toluylsäuredihydrobromid anzusprechen.

Dass sich ein Molekül Bromwasserstoff an die Methylengruppe der *p*-Methylenmonohydrobenzoessäure begeben hat, haben wir experimentell, wie weiter unten gezeigt werden soll, nachweisen können, ob jedoch das zweite Molekül Bromwasserstoff die  $\Delta^1$  oder die  $\Delta^5$  Doppel-

bindung gelöst hat, ist noch eine offene Frage. Da aber das *p*-Toluylsäuredihydrobromid mit Soda weder ein Lacton noch einen Kohlenwasserstoff bildet, möchten wir einstweilen von den verschiedenen möglichen Formeln der folgenden den Vorzug geben.



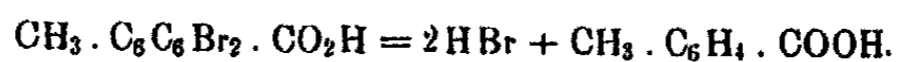
*p*-Toluylsäure.

Kocht man das *p*-Toluylsäuredihydrobromid unter Rückfluss 3 Stunden mit verdünnter Natronlauge, und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich als weisser Niederschlag die mit der Methylmonohydrobenzoesäure isomere *p*-Toluylsäure aus. Dieselbe wurde mit Aether extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sie bildet dann Nadeln, die bei 176° schmelzen. Beilstein und Yessel<sup>1)</sup> geben den Schmelzpunkt der *p*-Toluylsäure zu 176 bis 177° an, während Fischli<sup>2)</sup> ihn bei 180° fand.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Proc.: C 70.59, H 5.88; gef. Proc.: C 70.93, H 5.97.

Um die erhaltene *p*-Toluylsäure noch besser zu charakterisiren, haben wir sie durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung esterificirt und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den *p*-Toluylsäuremethylester in farblosen, prismatischen Tafeln vom Schmelzpunkt 32 — 33° erhalten, die den charakteristischen aromatischen Geruch dieses Esters zeigen. Fischli giebt den Schmelzpunkt 32° an.

Die *p*-Toluylsäure entsteht demnach durch Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff aus dem *p*-Toluylsäuredihydrobromid. Es wird durch diese Reaction bewiesen, dass sich bei der Bildung des *p*-Toluylsäuredihydrobromids ein Molekül Bromwasserstoff in der Weise an die Methylendoppelbindung der Methylmonohydrobenzoesäure angelagert hat, dass eine Methylgruppe entstanden ist.



Terephtalsäure.

Schliesslich haben wir die aus dem *p*-Toluylsäuredihydrobromid dargestellte *p*-Toluylsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali noch in Terephtalsäure übergeführt. Die in Form eines weissen

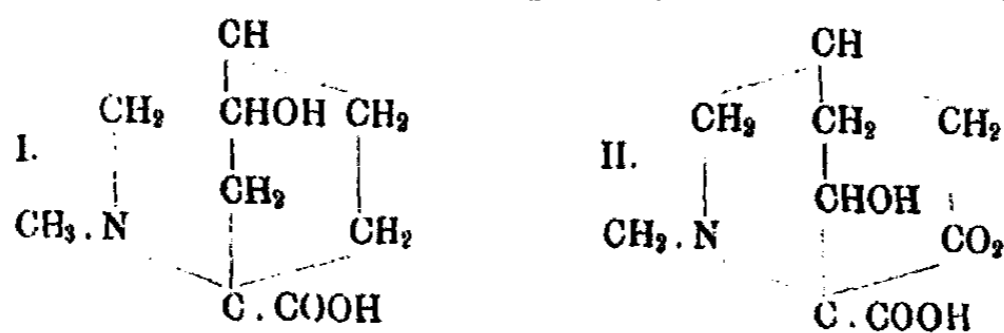
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 137, 302.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 615.

Pulvers erhaltene Säure sublimierte beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, sie wurde mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den Dimethylester verwandelt, der den von Schwannert angegebenen Schmelzpunkt von  $140^{\circ}$  hatte.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6O_4$  Proc.: C 57.83, H 3.62; gef. Proc.: C 57.56, H 3.88.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass der durch diese Untersuchungen gewonnene Einblick in die Constitution des Anhydroecgonins für das Ecgonin nur noch die Wahl lässt zwischen den beiden folgenden Symbolen, I und II, von welchen wir dem letzteren, II, jedoch deshalb den Vorzug geben, weil das Ecgonin bisher nicht in ein  $\gamma$ -Lacton hat übergeführt werden können. Die definitive Entscheidung dieser Frage, die einer experimentellen Prüfung, mit der wir zur Zeit beschäftigt sind, zugänglich ist, behalten wir uns vor.



Dass man mit Hilfe der neuen Formeln die Entstehung der verschiedenen Substanzen, die man aus dem Anhydroecgonin und dem Ecgonin bisher gewonnen hat, in sehr ungezwungener Weise zu erklären vermag, wird der Eine von uns in bald folgenden Arbeiten zeigen.

#### 66. Julius Tafel: Ueber die Oxydation des Strychnins

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 15. Februar.)

Meine Untersuchungen<sup>1)</sup> über das chemische Verhalten des Strychnins und seiner nächsten Abkömmlinge, das Methylstrychnins und Dimethylstrychnins, der Strychninsäure und Isostrychninsäure, endlich des Desoxystrychnins, haben als hauptsächlichstes Resultat ergeben, dass in jenem Alkaloide der Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  das eine Stickstoffatom als Glied eines hydrirten Chinolin- (oder Indol-) Ringes enthalten ist und seinen basischen Charakter durch die Verbindung mit einer Carboxylgruppe eingebüsst hat, ferner, dass diese Carboxyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2731. Ann. d. Chem. 264, 33 und 268, 229.



gruppe zugleich mit jenem Stickstoffatom einem weiteren ringförmigen Atomkomplexe angehört.

Ich habe mich in Folge dieser Erkenntniss eifrig bemüht, durch Oxydation des Strychnins zu einfacheren Derivaten jener Atom-Ringe zu gelangen; lange Zeit ohne Erfolg.

Nunmehr ist es mir aber gelungen, durch successive Behandlung des Alkaloides mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure neben Pikrinsäure<sup>1)</sup> eine Reihe gut krystallisirender wohlcharakterisirter Säuren zu erhalten, von denen hauptsächlich eine willkommene Aufschlüsse über die Art der Atomverkettung im Strychninmolekül zu geben verspricht.

Diese Säure hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_5N_3O_8$ . Ich erhielt von ihr bis zu 20 pCt. des angewandten Strychnins. Sie krystallisirt sehr schön, sowohl aus concentrirter Salpetersäure, als aus Alkohol und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus letzterem leicht rein erhalten werden.

Analyse: Gef. Proc.: C 40.77, H 1.92, N 14.14; Ber. für  $C_{10}H_5N_3O_8$  Proc.: C 40.68, H 1.69, N 14.24.

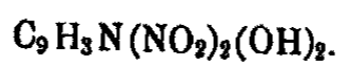
Die Säure ist fast farblos und löst sich in warmem Wasser und in Alkohol zu einer nur schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Ihre Salze mit 1 Aequivalent Base sind ebenfalls schwach gelb gefärbt. Das Kalisalz  $C_{10}H_4N_3O_8K$  löst sich in Wasser mit reingelber Farbe, welche bei Zusatz überschüssiger Kalilauge roth wird. Die Säure enthält zwei Nitrogruppen. Durch eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure wird sie daher in einen Körper,  $C_{10}H_9N_3O_4$  übergeführt, welcher eine schwache Base, zugleich aber noch Säure ist.

Die Säure  $C_{10}H_5N_3O_8$  enthält ferner eine Carboxylgruppe, denn beim Erhitzen mit Wasser spaltet sie glatt Kohlensäure ab und geht in eine Verbindung der Zusammensetzung  $C_9H_3N_3O_6$  über, welche aus heissem Alkohol in schwach gelben Krystallen erhalten wird.

Analyse: Gef. Proc.: C 43.10, H 2.49, N 16.62; Ber. für  $C_9H_3N_3O_6$  Proc.: C 43.08, H 1.99, N 16.73.

Diese Substanz ist ebenfalls noch Säure und zwar bildet sie Salze mit 1 und mit 2 Aequivalenten Base. Das Kalisalz,  $C_9H_4N_3O_6K$ , ist intensiv gelb, seine Lösung wird durch überschüssiges Alkali intensiv roth gefärbt, durch Kohlensäure wird die rothe Färbung wieder in Gelb verwandelt.

Demnach enthält diese Säure wohl 2 Hydroxylgruppen, von denen die eine durch die Anwesenheit der Nitrogruppen stark sauren Charakter erhalten hat. Man kann also die Zusammensetzung der Substanz durch folgendes Symbol ausdrücken:



<sup>1)</sup> Shenstone, Journ. of the chem. Soc. 47, 142.

Für eine Säure dieser Zusammensetzung lässt sich kaum eine andere Formel konstruieren, als die eines Dinitrodioxychinolins oder eines Dinitrodioxyisochinolins. Letztere scheint mir durch die Beobachtung ausgeschlossen, dass das ursprüngliche Oxydationsproduct des Strychnins, also der Körper  $C_9H_2N(NO_2)_2(OH)_2CO_2H$ , bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Anderem eine Nitrosäure,  $C_7H_5N_3O_8$  liefert, welche nicht wohl für etwas anderes als ein Dinitroanilinderivat angesehen werden kann.

Ich möchte die ausführliche Beschreibung der hier kurz berührten, recht mühevollen Arbeiten an anderer Stelle und erst dann bringen, wenn über die Natur der Producte und über ihre Beziehungen zum Strychnin völlige Klarheit geschaffen ist. Da dies bei der Schwierigkeit der Behandlung des Gegenstandes noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte, glaubte ich mir durch diese Notiz ein ungestörtes Weiterarbeiten sichern zu sollen.

67. Julius Tafel und Jgnaz Vogel: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrosamine.

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

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf die secundären Aminbasen, die sogenannten Nitrosamine, eignen sich in Folge ihrer Neutralität gegen Säuren und Basen vorzüglich zur Abscheidung der Imine aus Gemengen mit primären und tertiären Basen. Diese Abscheidung wird sowohl in der Fettreihe als in der aromatischen Reihe längst mit Erfolg angewendet.

Aus den Nitrosaminen können die ursprünglichen Basen regenerirt werden, und zwar in der Fettreihe durch Erhitzen mit Salzsäure, wie dies schon Wertheim<sup>1)</sup>, der Entdecker des ersten Nitrosamins, am Nitrosopiperidin, und bald darauf Geuther<sup>2)</sup> am Nitrosodiäthylin beobachtet hat. Die Nitrosoderivate der secundären Aniline, z. B. das Nitrosoäthylanilin<sup>3)</sup>, werden bei der Behandlung mit starken Reducionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, fast glatt in jene Basen zurückverwandelt.

Gelegentlich der Darstellung einiger Tetrahydrochinolinderivate machten wir wiederholt die Beobachtung, dass die Regeneration dieser Basen aus den Nitrosaminen mit ungewöhnlichen Verlusten verbunden ist. Bei Anwendung von Salzsäure allein tritt starke Verharzung und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 127, 87.

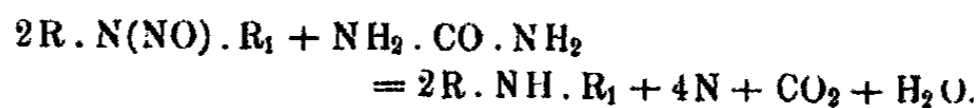
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 128, 154.

<sup>3)</sup> Griess, diese Berichte 7, 219.

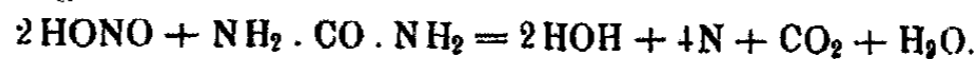
wohl auch theilweise Oxydation des Hydrokörpers durch die gebildete salpetrige Säure ein. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird dagegen ein grosser Theil des Nitrosamins in Hydrazin übergeführt.

Wir haben nun in der Einwirkung von Harnstoff bei höherer Temperatur auf die Nitrosamine ein neues Mittel gefunden, dieselben in die secundären Basen überzuführen. Wenn wir uns auch nicht verhehlen, dass die ursprüngliche Absicht, die Abscheidung der Nitrosamine für die Reindarstellung reducirter Chinolinbasen verwertbar zu machen, nicht vollkommen erreicht worden ist, indem die erzielten Ausbeuten an reiner Base im Durchschnitt nur etwa 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge betragen, so glauben wir doch, dass der neuen Reaction ein gewisses theoretisches Interesse zukomme und dieselbe einer kurzen Mittheilung wert sei.

Die Wirkung des Harnstoffs kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Sie ist dann ganz analog der Einwirkung von Harnstoff auf salpetrige Säure:



Da jedoch eine Einwirkung des Harnstoffs auf die Nitrosamine erst bei Temperaturen stattfindet, bei welchen sich reiner Harnstoff zu zersetzen beginnt, so ist man gezwungen, mehr als die berechnete Menge des letzteren anzuwenden. Wir verfahren folgendermaassen:

Das Nitrosamin wurde mit doppelt soviel Harnstoff, als die obige Formel verlangt, in einem mit Gasleitungsrohr verbundenen Kölbchen im Oelbade erhitzt, bis eine Stickstoffentwicklung stattfand, welche durch Auffangen der entweichenden Gase über verdünnter Natronlauge controllirt wurde. Dann wurde langsam höher erhitzt, so dass die Stickstoffentwicklung gleichmässig fortdauerte und schliesslich die Temperatur 190—200° betrug. Die Operation nahm 3—5 Stunden in Anspruch. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit warmem Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert, von harzigen Substanzen filtrirt, durch Ausschütteln mit Aether oder Destillation mit Wasserdampf geringe Mengen unveränderten Nitrosamins entfernt, und nach dem Uebersättigen mit Alkali die Base direct oder nach vorheriger Destillation mit Wasserdampf mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Kali getrocknet und destillirt.

Auf diese Weise haben wir die Nitrosamine von Tetrahydrochinolin, von Tetrahydrochinaldin und Aethylanilin mit Harnstoff zersetzt. Wir stellen im folgenden die Resultate unserer Analysen und die Ausbeuten an reinem Reactionsproduct zusammen. Die letzteren sind in Procenten der theoretisch zu erwartenden Mengen angegeben.

**Tetrahydrochinolin: 65 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N$  Proc.: C 81.20, H 8.27; gef. Proc.: C 81.44, H 8.24.

**Tetrahydrochinaldin: 52 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N$  Proc.: C 81.63, H 8.84; gef. Proc.: C 81.38, H 8.74.

**Aethylanilin: 55 pCt.**

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N$  Proc.: C 79.34, H 9.09, N 11.57; gef. Proc.: C 79.15, H 9.12, N 11.56.

Wir haben versucht, auch aus dem Nitrosodimethylanilin durch Einwirkung von Harnstoff die Nitrosogruppe zu eliminiren. Beide Substanzen reagiren bei  $170^\circ$  heftig miteinander. Aus dem Reactionsproducte konnten aber nur ganz geringe Mengen von Dimethylanilin erhalten werden.

**68. J. W. Brühl: Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonsäuren.**

(Eingegangen am 6. Februar.)

**I. Ueber die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure); von Richard Braunschweig.**

Unter den asymmetrischen Bicarbonsäuren wurde zunächst die Methylbernsteinsäure als eine der leichter zugänglichen ausgewählt, um zu prüfen, ob hier ähnliche Verschiedenheiten, wie solche bei den Camphersäureestern nachweisbar sind<sup>1)</sup>, durch das Experiment festgestellt werden können. Aus mehreren Gründen war allerdings von vornherein zu erwarten, dass derartige feinere Isomerieerscheinungen sich bei der Methylbernsteinsäure nicht so leicht würden nachweisen lassen, wie bei der Methylisopropyläthylenbernsteinsäure, als welche nach unseren derzeitigen Kenntnissen die Camphersäure mit der meisten Wahrscheinlichkeit anzusprechen ist. In der That ist es noch nicht geglückt, das gesteckte Ziel zu erreichen, die bisherigen Resultate sind indessen interessant genug, um hier im Auszuge mitgetheilt zu werden, um so mehr, als sie auch den Weg andeuten, auf welchem die Aufgabe in Zukunft voraussichtlich zu lösen sein wird.

Zu den folgenden Versuchen wurde die durch trockene Destillation der Weinsäure erhaltliche, bei  $112^\circ$  schmelzende und optisch inactive Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) benutzt. Sämmtliche bisher ge-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 25, 1796 (1892), man vergleiche auch die Mittheilung über Torpone in diesem Hefte, Seite 284.

wonnenen Derivate dieser Säure ergaben sich gleichfalls als optisch inactiv, im Gegensatz zu den Camphersäureabkömmlingen, und dieser Unterschied trat hier als ein weiteres Erschwerniss bei der Constatirung von Isomeriefällen hervor.

**Brenzweinsaures Dimethyl,  $C_5H_8O_4(CH_3)_2$ .**

Dieser Neutralester kann auf die gewöhnliche Weise durch Esterification dargestellt werden. Hierbei entsteht immer ein Gemenge von neutralem und saurem Ester. Von letzterem, dessen Reingewinnung aus dieser Mischung schwierig ist, kann der Neutralester entweder durch Fractionirung im Vacuum oder durch Behandlung mit Alkalilösungen, welche die sauren Ester leicht verseifen, getrennt werden.

Der neutrale Dimethylester stellt eine farblose, schwach und angenehm riechende Flüssigkeit dar, in Wasser reichlich löslich und sich damit allmählich verseifend. Er siedet ganz unzersetzt unter 759 mm bei 197° (F. i. D.) und unter 22 mm bei 101°.

Die Reinheit wurde durch die spectrometrische Untersuchung, Bestimmung der Molecularrefraction für die rothe Wasserstofflinie,  $M_\alpha$ , für Natriumlicht,  $M_{Na}$ , und die Moleculardispersion zwischen den Wasserstofflinien  $\gamma$  und  $\alpha$ ,  $M_\gamma - M_\alpha$ , constatirt:

Ber. für $C_7H_{12}O_4$ :	$M_\alpha$ 37.76	$M_{Na}$ 38.06	$M_\gamma - M_\alpha$ 0.90
Gefunden:	37.74	37.90	0.87

**Brenzweinsaures Diäthyl,  $C_5H_8O_4(C_2H_5)_2$ .**

Dieser bisher einzig bekannte Brenzweinsäureester wurde wie die Methylverbindung dargestellt und von dem gleichzeitig gebildeten sauren Ester getrennt. Er unterscheidet sich wenig von dem neutralen Methylester und siedet unter 759 mm constant bei 218° (F. i. D.), unter 33 mm bei 125°. Die spectrometrische Analyse ergab die Reinheit:

Ber. für $C_9H_{16}O_4$ :	$M_\alpha$ 46.90	$M_{Na}$ 47.27	$M_\gamma - M_\alpha$ 1.12
Gefunden:	46.78	46.98	1.11

**Brenzweinsaures ortho-Methyl,  $C_5H_7O_4(CH_3)$ .**

Die sauren Ester der Brenzweinsäure, bisher unbekannt, lassen sich sehr leicht mittels der Methoden erhalten, welche für die Darstellung der sauren ortho-Ester der Camphersäure beschrieben worden sind<sup>1)</sup>. Das Anhydrid der Brenzweinsäure, als Ausgangsproduct dienend, wird zweckmässig in derselben Weise gewonnen wie dies a. a. O. für Camphersäureanhydrid angegeben worden ist.

Das Brenzweinsäureanhydrid geht schon beim Kochen mit einem Alkohol in den sauren Ester über, einer Behandlung unter Druck, wie beim Anhydrid der Camphersäure, bedarf es nicht. Nach Abdunstung des überschüssigen Alkohols wird in vacuo fractionirt. Der so dargestellte Methylester bildet ein farbloses, dickflüssiges, saures Li-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Unters. über Terpene etc. X, im vorliegenden Hefte.

quidum, mit Wasser sich ziemlich rasch, mit Alkalilösungen fast augenblicklich verseifend. Er siedet unter 20 mm Druck bei 153—153.5°, ohne Zersetzung. Nach der Analogie bei der Camphersäure wäre er als der Ester der Orthoreihe zu bezeichnen. Die spectrometrische Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_{10}O'O'O''_2$ :	$M_\alpha$ 33.04	$M_{Na}$ 33.29	$M_\gamma - M_\alpha$ 0.80
Gefunden	32.98	33.13	0.80

Derselbe Ester, oder vielmehr sein Natriumsalz, bildet sich durch Zusammenbringen von Brenzweinsäureanhydrid mit einer holzgeistigen Natriummethylatlösung. Die Reaction ist eine explosionsartige und erfordert daher Anwendung verdünnter Lösungen und Kühlung. Bequem lässt sich auch die Verbindung darstellen durch Eintragen von bohngrossen Stücken Natrium in eine holzgeistige Lösung von Brenzweinsäureanhydrid. Das Reactionsproduct ist eine weisse Gallerte. Durch Kochen mit 1 Mol. Ameisensäure oder Versetzen mit einer Lösung von Salz- oder Schwefelsäure in Methylalkohol (nicht Aethylalkohol, siehe weiter unten) wird das Natriumsalz zerlegt, vom Abgeschiedenen abfiltrirt, der überschüssige Holzgeist im Vacuum abgedunstet und fractionirt. Das so resultirende, farblose, stark sauer reagirende Oel unterscheidet sich in nichts von dem auf erstgenanntem Wege gewonnenen und sott unter dem gleichen Drucke ebenfalls bei 153—154°.

#### Brenzweinsaures ortho-Aethyl, $C_6H_7O_4(C_2H_5)$ .

Dieser mit dem neutralen Dimethylester isomere Körper entsteht mit gleicher Leichtigkeit wie der ortho-Methylester aus Brenzweinsäureanhydrid und Aethylalkohol beim Kochen. Er bildet ein dem o-Methylester ähnliches, farb- und geruchloses, viscoses Oel, mit Wasser und noch rascher mit Alkalilösung verseifbar und unter 22 mm bei 160—161° siedend. Die spectrometrische Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_7H_{12}O'O'O''_2$ :	$M_\alpha$ 37.61	$M_{Na}$ 37.90	$M_\gamma - M_\alpha$ 0.91
Gefunden:	37.56	37.73	0.89

Durch Vermischen von Brenzweinsäureanhydrid mit weingeistiger Natriumäthylatlösung wird ein Natriumsalz erhalten, aus welchem die freie Estersäure auf dem vorher erwähnten Wege abgeschieden wird. Dieselbe besitzt alle Eigenschaften des sauren ortho-Esters, der direct aus Aethylalkohol und Brenzweinsäureanhydrid erhalten werden kann. Der Siedepunkt wurde unter 20 mm Druck bei 158—159° gefunden, mit dem vorigen übereinstimmend.

#### Versuche zur Darstellung von Alloestern.

Wird eine Lösung von neutralem, brenzweinsaurem Dimethyl in Aethylalkohol tropfenweis und unter Kühlung in der 1 Atom

Kalium entsprechenden Menge einer weingeistigen, wasserfreien ca. 15procentigen Kalilösung versetzt, so scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung aus: ein Gemenge von brenzweinsaurem und alkylbrenzweinsaurem Kalium. Das Filtrat enthält ein leicht lösliches Kaliumsalz und einen Neutralester, welcher nach Abdunstung des Alkohols im Vacuum mit Ligroin ausgezogen werden kann und sich als unveränderter Dimethylester ergab. Die zurückgebliebene, gewogene Salzmasse wurde mit absolut äthylalkoholischer Salzsäure versetzt, und zwar mit 1 Mol. Salzsäure unter der Annahme, dass brenzweinsaures Methylkalium,  $C_6H_6O_4(CH_3)K$ , vorlag. Nach Abdunstung des Alkohols im Vacuum wurde wiederholt in vacuo fractionirt und so ein zähflüssiges, farbloses Oel erhalten, welches unter 15 mm zwischen  $152-157^\circ$  überging. Das stark sauer reagirende Liquidum sinkt in Wasser unter, löst sich darin und ist aussalzbar. In diesem, durch partielle Verseifung des Dimethylesters gewonnenen Producte wurde der gesuchte Allomethylester  $C_5H_8O_4$   $\begin{matrix} OH \\ | \\ OCH_3 \end{matrix}$   $\begin{matrix} (o.) \\ (al.) \end{matrix}$  vermuthet und unter Annahme dieser Formel aus den spectrometrischen Bestimmungen folgende Resultate erhalten:

Ber. für $C_6H_{10}O'O'O''_2$ :	$M_n$ 33.04	$M_{Na}$ 33.29	$M_7 - M_n$ 0.80
Gefunden:	34.01	34.17	0.84

Die Uebereinstimmung ist eine so ungenügende, dass die vorausgesetzte Zusammensetzung nicht die richtige sein kann. Da die gefundenen Werthe durchgehends zu gross sind, so ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, dass eine Substanz mit höherem Moleculargewicht vorliegt und die Annahme lag nahe, dass es der Aethylester sei, anstatt des erwarteten Methylesters. In der That wird alsdann die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung eine befriedigende:

Ber. für $C_7H_{12}O'O'O''_2$ :	$M_n$ 37.61	$M_{Na}$ 37.90	$M_7 - M_n$ 0.91
Gefunden:	37.28	37.45	0.91

Die spectrometrische Analyse ergibt also unmittelbar — und es wird durch alle physikalischen und chemischen Eigenschaften bestätigt — dass bei der Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf neutrales brenzweinsaures Dimethyl, kein brenzweinsaures Methylkalium, sondern, durch Verdrängung des Methyls durch Aethyl die Verbindung  $C_6H_6O_4(C_2H_5)K$  entsteht — eine Reaction, welche keineswegs ohne Analogie ist. Ob nun der schliesslich resultirende saure Ester der allo- oder ob er der ortho-Reihe angehört, das lässt sich unter diesen Umständen begrifflich nicht mit Sicherheit feststellen. Die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften des Präparates, dessen Menge (8 g) freilich eine absolute Reindarstellung nicht wohl ermöglichte, unter-

schieden sich nur wenig von dem vorher beschriebenen ortho-Aethylester.

Nach den vorstehenden Ergebnissen war zu erwarten, dass bei der Verseifung des Diäthylesters mit äthylalkoholischem Kali, neben brenzweinsaurem Kalium und unangegriffenem Diäthylester, reiner Monäthylester erhalten werden kann. Dies ist denn auch thatsächlich der Fall. Der auf dem angegebenen Wege schliesslich gewonnene Ester besitzt nach der spectrometrischen Analyse die Zusammensetzung  $C_5H_7O_4(C_2H_6)$ :

Ber. für $C_7H_{13}O_4O_2$ :	$M_\alpha$ 37.61	$M_{Na}$ 37.90	$M_\gamma - M_\alpha$ 0.91
Gefunden:	37.71	37.89	0.92

Die sämtlichen physikalischen Kriterien dieses Körpers, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindices etc. stimmen nahe überein mit denjenigen des Orthoesters. Dass aber hieraus noch keineswegs Identität folgt, ist bei den isomeren Camphersäureestern nachgewiesen worden. Auch in Bezug auf Verseifbarkeit scheint aber das vorliegende Präparat sich dem Orthoester zu nähern. Indessen ist leider auch dieses Kriterium hier nicht entscheidend, da die brenzweinsauren Ester sämtlich sehr leicht, viel leichter als die camphersauren zerfallen.

#### Versuche zur Darstellung gemischter Ester.

Wird brenzweinsaures ortho-Aethyl, dargestellt aus Anhydrid und Aethylalkohol, in holzgeistiger Lösung mit 1 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Natriummethylat auf  $120-130^\circ$  erhitzt, der Holzgeist verdunstet und in vacuo fractionirt, so resultirt eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche unter 20 mm bei  $101-102^\circ$  unzersetzt, unter 754.1 mm nicht ganz constant, grösstentheils zwischen  $198-199^\circ$  übergeht. Die spectrometrische Analyse führte zu dem Resultate, dass hier der erwartete gemischte Aethylmethylester vorlag:

Ber. für $C_8H_{14}O_4O_2$ :	$M_\alpha$ 42.33	$M_{Na}$ 42.66	$M_\gamma - M_\alpha$ 1.01
Gefunden:	42.15	42.33	1.01

Derselbe Körper entsteht auch aus demjenigen Aethylester, welcher mittels Natriumäthylat und Brenzweinsäureanhydrid gewonnen wird und ebenfalls als Orthoverbindung angesprochen wurde, und zwar sowohl aus dem direct gebildeten Natriumsalz in äthylalkoholischer, als auch aus dem zuvor aus dem Salze abgeschiedenen sauren Ester in methylalkoholischer Lösung. In beiden Fällen wurde die Zusammensetzung durch die spectrometrische Analyse festgestellt.

Um so überraschender waren nun die Resultate, welche bei den Versuchen zur Gewinnung des isomeren *o*-Methyl-*al*-Aethylesters erhalten wurden.



Brenzweinsaures *o*-Methyl, dargestellt aus Anhydrid und Holzgeist, wurden in äthylalkoholischer Lösung mit 1 Mol. Bromäthyl und 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° erhitzt und aus dem Product in der üblichen Weise der Neutralester abgeschieden. Derselbe siedete unter 22 mm ganz constant bei 113°, unter 754.1 mm zum grössten Theil bei 215°. Die spectrometrische Untersuchung ergab unter der Annahme, dass ein Methyläthylester von der Formel  $C_8H_{14}O_4$ , also von dem Moleculargewicht 174 vorlag, die folgenden Resultate:

Ber. für $C_8H_{14}O_4$	$M_r$ 42.33	$M_{Na}$ 42.66	$M_r - M_r$ 1.01
Gefunden:	43.61	43.80	1.03

Die Abweichung zwischen Versuch und Theorie ist eine so auffallende und die beobachteten Werthe überschreiten so sehr die berechneten, dass sich unmittelbar die Folgerung ergibt, es liege hier eine Verbindung von höherem Moleculargewicht vor, welche nichts anderes sein konnte als der neutrale Diäthylester,  $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ , von dem Moleculargewicht 188. Unter dieser Annahme liefern die Messungen folgende Resultate:

Ber. für $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$	$M_r$ 46.90	$M_{Na}$ 47.27	$M_r - M_r$ 1.12
Gefunden:	47.12	47.33	1.13

Die spectrometrische Analyse zeigt unter der letzteren Annahme eine so vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie, dass es nicht zweifelhaft sein kann: das Moleculargewicht 188 ist das richtige und es liegt der neutrale Diäthylester vor. Die physikalischen Constanten: Siedepunkt, Dichte, Brechungsindices bestätigen denn auch dieses Resultat.

Zur Controlle wurde der Versuch mit einer anderen Probe von brenzweinsauerm *o*-Methyl, welche aus Anhydrid und Natrium-methylat dargestellt worden war, in derselben Weise, also in äthylalkoholischer Lösung wiederholt. Das Resultat war dasselbe: die spectrometrische Analyse ergab wieder unmittelbar, dass das vorhandene Methyl durch Aethyl verdrängt und Diäthylester gebildet worden war, was auch durch alle anderen Eigenschaften beglaubigt wurde.

Es war nun interessant zu untersuchen, wie die Reaction in methylalkoholischer Lösung verlaufen würde. Insofern nämlich die Haftfestigkeit der Alkyle in den Estern *ceteris paribus* um so grösser ist, je complexer das Alkyl, war hier wohl anzunehmen, dass die durch die Reaction eingeführte Aethylgruppe durch den überschüssigen Methylalkohol um so weniger herausgeworfen würde, als das Aethyl in die Allostelle, somit in die weniger labile Carboxylgruppe einrückt. Die Hoffnung, das gesuchte Isomere  $C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$  auf diesem Wege zu erhalten, schien also eine wohl begründete. Der Versuch hat aber auch in diesem Falle das Unerwartete zur Wirklichkeit gemacht.

Brenzweinsäureanhydrid, in Holzgeist gelöst, wurde mit 1 Mol. Natriummethylat und Bromäthyl digerirt und hieraus ein Neutralester gewonnen, der unter 21 mm zwischen 105.5—106°, unter 753.3 mm grösstentheils zwischen 198—199° übergang. Dass die vorliegende Substanz verschieden ist von den Präparaten, welche aus denselben Reagentien, aber in äthylalkoholischer Lösung erhalten wurden, ergibt sich schon aus den Siedepunkten, welche bei Luftdruck um ca. 17° von einander differiren. Unter der Annahme, das Methyläthylester, vom Moleculargewicht 174, gebildet sei, ergaben die spectrometrischen Bestimmungen Folgendes:

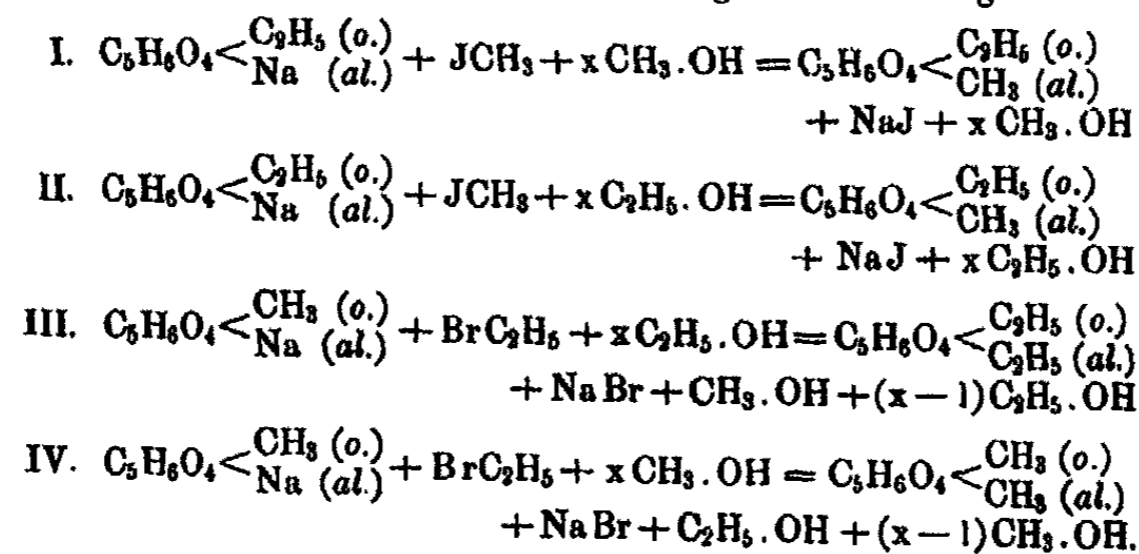
Ber. für  $C_5H_{14}O^<_2O^>_2$ :  $M_n$  42.33  $M_{n_2}$  42.66  $M_7 - M_n$  1.01  
Gefunden: 41.37 41.54 0.97

Wieder ist die Abweichung eine ganz frappante; aber in diesem Falle sind die gefundenen Constanten zu klein. Sie zeigen demnach, dass das Moleculargewicht zu gross angenommen wurde. Setzt man nun, wie nach den vorstehenden Erfahrungen nahe liegt, das Moleculargewicht um  $CH_2$  herab, also unter der Voraussetzung, dass Dimethylester (Moleculargewicht 160) entstanden wäre, so liefern die Messungen folgende Werthe:

Ber. für  $C_7H_{12}O^<_2O^>_2$ :  $M_n$  37.76  $M_{n_2}$  38.06  $M_7 - M_n$  0.90  
Gefunden: 38.04 38.20 0.90

Die spectrometrische Analyse ergibt also thatsächlich, dass der Dimethylester der Brenzweinsäure vorliegt, was auch in allen Eigenschaften des Präparates Bestätigung findet. Das bei der Reaction etwa in erster Phase eingeführte Aethyl ist somit durch Methyl aus dem Methylalkohol verdrängt worden.

Bezeichnet man bei den Estern der Brenzweinsäure wie bei denjenigen der Camphersäure das zuerst eintretende Alkyl als orthoständig, das andere als alloständig, so verlaufen also die hier mitgetheilten Versuche zur Darstellung der gemischten Ester, je nachdem in weingeistiger oder in holzgeistiger Lösung operirt wird, wenigstens in der Hauptsache, wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:



Während sich die Reactionen I und II in erwarteter Weise vollziehen und es demnach von keinem nachweisbaren Einfluss ist, ob in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung gearbeitet wird, ist bei III die Einwirkung eine anomale. Sie lässt sich indessen hier erklären, nämlich erstens durch die grössere Haftfestigkeit des Aethyls gegenüber dem Methyl und ferner durch die geringere Haftfestigkeit der Alkyle an der Orthostelle. Für den Verlauf der Reaction, wie er sich unter IV gegen alle Analogie abwickelt, dürfte aber eine befriedigende Erklärung für jetzt kaum zu geben sein.

Nach den hier geschilderten Erfahrungen ist wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass es gelingen würde, auch den gesuchten isomeren *o*-Methyl-*α*l-Aethylester darzustellen, nämlich unter Vermeidung eines Alkohols als Lösungsmittel. Dass dieser Körper dann aber wahrnehmbar verschiedene physikalische Eigenschaften gegenüber dem *o*-Aethyl-*α*l-Methylester hätte, ist schon nach den Erfahrungen bei den neutralen Camphersäureestern kaum anzunehmen. Aber auch das chemische Verhalten würde hier, wie man jetzt fast mit Sicherheit behaupten kann, nicht, wie bei der partiellen Verseifung der isomeren Neutralester der Camphersäure, zu einem experimentellen Beweise der Verschiedenheit beider Carboxylgruppen führen können. Denn sowohl Methyl als Aethyl sind zu diesem Zwecke in den Estern der Brenzweinsäure zu lose gebunden. Man wird den Versuch machen können mit complexeren und weniger leicht abspaltbaren Alkylen. Die functionelle Verschiedenheit der Carboxylgruppen wird sich aber vermuthlich bei anderen asymmetrischen Bicarbonsäuren, welche weniger ausgeprägte saure Eigenschaften (Dissociirbarkeit) besitzen als die Methylbernsteinsäure, dagegen eine stärkere Dissymmetrie des Baues, leichter experimentell nachweisen lassen.

Aus der vorstehenden Untersuchung ist ersichtlich, dass dieselbe vollkommen durchgeführt werden konnte, ohne dass eine einzige Elementaranalyse oder Moleculargewichtsbestimmung nöthig gewesen wäre. Die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen konnte in allen Fällen, auch wo die Reaction in unerwarteter Weise verlaufen war, mit Sicherheit aus den spectrometrischen Bestimmungen ermittelt werden. Nichtsdestoweniger haben wir, um die Zuverlässigkeit dieser Methode noch weiter zu prüfen, das Resultat in jedem einzelnen Falle durch die Elementaranalyse controllirt und wir haben es ausnahmslos bestätigt gefunden. In der im Journal für praktische Chemie erscheinenden ausführlichen Abhandlung ist das analytische Material zugleich mit allen Einzelheiten der chemischen und optischen Untersuchung niedergelegt.

Diese letztere erstreckte sich durchgehends auf mindestens drei Lichtarten und in dem vorliegenden Auszuge sind die Molecularre-

fractionen für die Wasserstofflinie  $\alpha$ , für Natriumlicht und die Moleculardispersion  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  zwischen den Wasserstofflinien  $\gamma$  und  $\alpha$  mitgeteilt. Obwohl nun eine so vollständige Durchführung der Messungen ohne Zweifel stets nützlich ist, so wird man sich doch meistens mit der Feststellung der Molecularrefraction für Natriumlicht allein begnügen können. Da nun das treffliche Pulfrich'sche Refractometer den Brechungsindex in wenigen Minuten zu messen und für Natriumlicht ohne jede Rechnung aus der beigegebenen Tabelle unmittelbar abzulesen gestattet, da ferner auch eine Tabelle hergestellt worden ist, welche für jeden beobachteten Brechungsindex  $n$  den Logarithmus des Werthes  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  direct angiebt<sup>1)</sup>, und da endlich auch die Dichte  $d$  mittels des früher beschriebenen Capillaryknometers<sup>2)</sup> binnen einigen Minuten festzustellen ist, so reducirt sich der Zeitaufwand, welcher zur Ermittlung der Molecularrefraction  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$  erforderlich ist, auf ein Minimum. Es wird daher die spectrometrische Prüfung nicht nur wie bisher als eines der Hilfsmittel zur Bestimmung der Constitution (Sättigung), sondern, wie aus der vorstehenden Untersuchung ersichtlich, als bequemes und expeditives Hilfsmittel auch zur analytischen Feststellung der empirischen Zusammensetzung und des Moleculargewichtes ( $P$ ) in vielen Fällen Dienste leisten können.

Heidelberg, im Februar 1893.

69. E. A. Kehler und W. Kleberg: Ueber Furfurallävulinsäuren und einen Uebergang zur Cumarongruppe.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Grund der von H. Erdmann festgestellten Thatsache, dass die  $\beta$ -Benzallävulinsäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in 3-Aceto-1-naphtol übergeht<sup>3)</sup>, durfte man hoffen, von einer analog constituirten Furfurallävulinsäure zu einem Aceto-Oxycumaron zu gelangen. In der, auf Beobachtungen von E. Erlenmeyer jun.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> E. Conrady, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 210 (1889).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 4 (1880).

<sup>3)</sup> H. Erdmann, diese Berichte 21, 635; Ann. d. Chem. 254, 182, 197; 258, 129; diese Berichte 24, 3201; vergl. auch F. Henke: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Lävulinsäure. Inaug.-Diss. Halle a. S. (1891) S. 33.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 74.

gestützten Annahme, dass die Condensation der Lävulinsäure mit Aldehyden in alkalischer Lösung denselben Verlauf nehme, wie bei Anwendung der Perkin'schen Reaction, stellte der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Ludwig<sup>1)</sup> zunächst nach ersterem Verfahren eine bei 113—114<sup>o</sup>) schmelzende Furfurallävulinsäure dar, die wir, da uns eine Abhandlung Erdmann's<sup>2)</sup> über  $\beta$ - und  $\gamma$ -Benzallävulinsäure unbekannt geblieben war<sup>3)</sup> für die gesuchte  $\beta$ -Säure halten mussten, während dieselbe thatsächlich das  $\delta$ -Derivat ist<sup>4)</sup>. Um zur  $\beta$ -Verbindung zu gelangen musste man, wie genannter Autor hervorhob, die Condensation in saurer Lösung vor sich gehen lassen. Bei dem Erscheinen der Erdmann'schen Mittheilung hatten wir übrigens die isomere Säure schon in Händen<sup>5)</sup>.

#### 1. Darstellung und Eigenschaften der $\beta$ -Furfurallävulinsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man eine Mischung von 58 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Lävulinsäure, 48 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Furfurol und 45 g (ca.  $\frac{1}{2}$  Mol.) geschmolzenen und zerriebenen Natriumacetats in einem kleinen mit Rückflussrohr versehenen Rundkolben, am besten auf einem sog. Babo'schen Blech, unter öfterem Schütteln zum gelinden Sieden, wobei deutliche Kohlensäureentwicklung stattfindet, die Masse grün, schliesslich braun wird. Nach ca. 4 Stunden giesst man den zähflüssigen Kolbeninhalt unter stetem Rühren, noch heiss, in ca. 1 $\frac{1}{2}$ —2 l siedenden Wassers, filtrirt nach dem Erkalten von dem in reichlicher Menge abgeschiedenen braunen Harz ab, neutralisirt das Filtrat genau mit Natronlauge und versetzt die klare, gelbe, auf dem Wasserbade stark eingeeugte, möglichst kalte Lösung mit verdünnter, ebenfalls kalter Salzsäure, so lange noch eine Trübung entsteht. Die neue Säure fällt anfangs ölig, dann krystallinisch, aus der überstehenden Flüssigkeit scheiden sich mit der Zeit lange Nadeln ab.

Das Rohproduct schmilzt bei 134—136<sup>o</sup>; seine Menge beträgt, noch etwas feucht, zwischen 25—33 g. Zur Beseitigung harziger, dunkel gefärbter Verunreinigungen behandelt man es mit wenig warmem Benzol und krystallisirt den Rückstand so lange aus Weingeist um, bis er constant bei 153<sup>o</sup> schmilzt.

Leider ist es uns noch nicht gelungen, die unter den angegebenen Verhältnissen recht bedeutende Harzbildung zu vermeiden, obwohl wir die Versuchsbedingungen nach den verschiedensten Richtungen abgeändert<sup>6)</sup>, unter anderen auch die gebräuchlichen Condensations-

<sup>1)</sup> Ludwig und Kehrler, diese Berichte 24, 2776.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 129.

<sup>3)</sup> E. A. Kehrler, diese Berichte 24, 4104.

<sup>4)</sup> H. Erdmann, diese Berichte 24, 3201.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 4104.

<sup>6)</sup> Nähere hierauf bezügliche Angaben behalten wir uns vor.

mittel zu Hilfe genommen haben, ohne dadurch einen glatteren Verlauf der Reaction zu erzielen; auch die Behandlung des ursprünglichen Reactionsproductes mit Wasserdampf, welche Erdmann bei Darstellung der  $\beta$ -Benzallävulinsäure gute Dienste leistete, kann ohne Nachtheil für die Ausbeute unterbleiben.

Die  $\beta$ -Furfurallävulinsäure,  $C_4H_3OCH:C(CO.CH_3).CH_2.COOH$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, theils durchsichtigen, stark lichtbrechenden Prismen oder Tafeln, aus den Mutterlaugen bei langsamer Verdunstung in Nadeln, aus heissem Wasser in gelben Prismen, aus kalten, verdünnten, wässrigen Lösungen zuweilen in stabförmigen, am einen Ende abgerundeten wasserhellen, an der Luft bald trüb werdenden langen Nadeln; die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

Analyse: Proc.: C 61.87, 61.52<sup>1)</sup>; H 5.20, 5.34: ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$  Proc.: C 61.85, H 5.15.

Die Säure löst sich in concentrirter reiner Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in grünlichgelb, dann gelb übergeht und schliesslich ganz verschwindet. Den grünlichgelben Ton zeigen auch andere Lösungen der Säure.

Von Salzen haben wir vorerst nur das in Wasser sehr leicht lösliche, durch Alkohol fällbare, amorphe, schwach gelb gefärbte Calciumsalz,  $(C_{10}H_9O_4)_2Ca \cdot 2H_2O$ , dargestellt; dasselbe wird bei 100° vollständig wasserfrei und nimmt bis 140° erhitzt kaum mehr an Gewicht ab, färbt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 120° schwach braun.

Analyse: Gef. Proc.:  $H_2O$  7.88, Ca 9.14; ber. Proc.:  $H_2O$  7.79, Ca 9.89.

Das Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ , bildet rhombische, gelbe, bei 168° schmelzende Täfelchen (gef. 9.90, ber. 9.86 pCt. N).

## 2. Destillation der $\beta$ -Furfurallävulinsäure und Bildung von Acetooxycumaron.

Die  $\beta$ -Furfurallävulinsäure schmilzt beim Erhitzen in einer Retorte zu einer gelben, später dunkel werdenden Flüssigkeit; unter Entwicklung von Kohlensäure, Wasserdampf und dicken weissen Dämpfen destillirt ein schon im Ableitungsrohr zu einer gelbbraunlichen Masse erstarrendes Oel; in der Retorte hinterbleibt ein schwarzer, spröder, leicht zu entfernender Rückstand. Es empfiehlt sich, die Destillation im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, und nicht allzu schnell vorzunehmen.

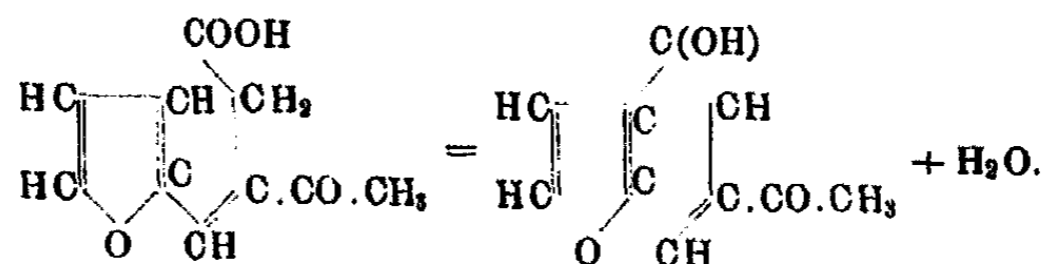
Das Destillat (Ausbeute ca. 70 pCt. der angewandten Substanz) löst man unter tropfenweisem Zusatz von Natronlauge in Wasser, klärt das trübe Filtrat durch Ausschütteln mit Aether, leitet in die

<sup>1)</sup> Analyse II verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Cand. chem. R. Diefenbach.

abgetrennte, gelbe alkalische Lösung einen kräftigen Kohlensäurestrom und reinigt den unter zunehmender Entfärbung der Flüssigkeit ausfallenden, fast weissen, flockigen Körper durch Waschen und nochmaliges Fällen aus alkalischer Lösung (s. o.).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8O_3$  Proc.: C 68.18, H 4.55; gef. Proc.: C 68.16, 67.90, H 4.88, 4.79.

Diese Resultate passen zur Formel eines Acetooxycumarons und berechtigen, obwohl andere Möglichkeiten denkbar wären, zu der Annahme, die  $\beta$ -Furfurallävulinsäure zerfalle, wie wir vermutheten, und wie Hr. Erdmann es auch für möglich hält<sup>1)</sup>, bei der Destillation im Sinne des Schemas:



Die neue, als *m*-Aceto- $\alpha$ -oxycumaron zu bezeichnende und als Phenol zu betrachtende Verbindung schmilzt bei  $190^\circ$ , färbt sich mit concentrirter reiner Schwefelsäure gelbroth und löst sich darin zu einer gelben Flüssigkeit, welche von Wasser entfärbt wird; mit Diazobenzolsulfosäure u. s. w. entstehen Farbstoffe, mit Basen Salze, deren Lösungen intensiver gelb gefärbt sind als jene des Phenols. Dieses krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in feinen gelblichen Nadeln.

Neben obigem Hauptproduct entsteht bei der Destillation durch Abspaltung von Kohlensäure vermuthlich das Keton,  $C_4H_3OCH = C < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ <sup>2)</sup>; denn die von der ursprünglichen alkalischen Phenollösung getrennte Aetherschicht hinterlässt beim Verdunsten ein braunes eigentümlich riechendes Oel, dessen Menge zur Untersuchung vorerst nicht genügte. Die Thatsache, dass wir durch Oxydation der (bei  $153^\circ$  schmelzenden)  $\beta$ -Furfurallävulinsäure mit Jod und Natronlauge<sup>3)</sup> unter beträchtlicher Jodoformbildung eine in Nadeln krystallisirende, fast weisse Säure erhielten, deren Zusammensetzung sehr annähernd der einer Furfuralbernsteinsäure entsprach, ist ein weiterer Beweis zu Gunsten der aufgestellten Formel, da Jodoform sich, soweit bekannt ist, nur aus Körpern, welche die Gruppe  $\text{CH}_3 - \text{C} -$  mit leicht oxydirbarem Kohlenstoffatom enthalten, entsteht und sich eine solche Gruppe nicht in  $\delta$ -Furfurallävulinsäure, wohl aber in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3201.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Erdmann, Ann. d. Chem. 254, 198.

<sup>3)</sup> S. f. Henke, l. c. S. 20.

$\beta$ -Säure findet und da ferner die Furfuralbernsteinsäure wohl auch nicht aus  $\delta$ -Furfurallävulinsäure entstehen kann.

### 3. Difurfurallävulinsäure.

Auch den bei Darstellung der  $\delta$ -Furfurallävulinsäure<sup>1)</sup> neben dieser entstehenden gelben pulverigen Körper, in welchem Hr. Erdmann<sup>2)</sup> ein  $\delta$ -Furfuralangelicalacton vermuthete, haben wir näher untersucht; derselbe erwies sich nicht als Letzteres, sondern als ein Gemenge der Furfural- mit einer Difurfurallävulinsäure, wohl dem  $\beta$ - $\delta$ -Derivat  $(C_4H_3OCH_2)CH \cdot CO \cdot C(:CHC_4H_3O) \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Die Bildung einer solchen Verbindung hat uns aus den im Anhang besonders betonten Gründen einigermassen überrascht. Ueber die Reingewinnung der neuen Säure aus dem in warmem Aether schwer löslichen Rückstand der  $\delta$ -Säure und ihre directe Darstellung werden wir später berichten. Die Verbindung schmilzt bei  $148^\circ$  und gab, bei  $100^\circ$  getrocknet, folgende Zahlen;

Analyse: Proc. C 66.01, 65.86, H 4.76, 4.74; ber. für  $C_{15}H_{13}O_5$  Proc.: C 66.18, H 4.41.

Die Säure krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in gelben bis gelbgrünen Krystallen, aus siedendem Wasser, worin sie ungemein schwer und ohne vorher zu schmelzen löslich ist, in äusserst feinen gelben Nadeln, wird von Aether sehr schwer, leichter von Methyl- und Aethylalkohol, besonders in der Wärme, von kaltem Benzol nur sehr wenig, von Schwefelkohlenstoff, sowie Petroläther so gut wie nicht, von Chloroform auch in der Kälte leicht aufgenommen; die Lösungen haben einen eigenthümlich gelbgrünen Farbenton, reagiren deutlich sauer, solche in überschüssigem Alkali erleiden bald eine Veränderung<sup>3)</sup>. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte, auch bei längerem Stehen nicht, beim Kochen schnell reducirt, ebenso ammoniakalische Silberlösung.

Von den Monofurfurallävulinsäuren (Schmp.  $153$  resp.  $113^\circ$ ) unterscheidet sich diese bei  $148^\circ$  schmelzende Verbindung sehr scharf, besonders durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure<sup>4)</sup> Selbst die geringste kaum mehr sichtbare Spur, giebt, mit dem Reagens übergossen, eine prächtige, bei genügender Stärke der Säure rein korallenblau, andernfalls violettblaue Färbung, die bei vorsichtigem

<sup>1)</sup> Ludwig und Kehler, diese Berichte 24, 2776.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3203.

<sup>3)</sup> Die von Ludwig und Kehler, diese Berichte 24, 2776 erwähnte Grünfärbung blauen Lacomuspapiers rührt offenbar von der gelben Färbung der alkalischen, Difurfurallävulinsäure enthaltenden, Lösung her.

<sup>4)</sup> Die bei  $113$ — $114^\circ$  schmelzende  $\delta$ -Säure färbt sich mit dem Reagens erst grün, hierauf tiefroth, beim Verdünnen gelb, schliesslich wird die Lösung farblos.



Wasserszusatz in die unten angegebenen Farbentöne, aber in umgekehrter Richtung übergeht.

Besonders schön gelingt die Reaction bei tropfenweisem Zusatz conc. Schwefelsäure zu einer wieder abgekühlten Lösung der Verbindung in reinem Holzgeist oder absolutem (99 $\frac{1}{2}$  proc.) Alkohol.

Der erste Tropfen bewirkt beim Herabrinnen an der Gefässwandung prächtige Violettfärbung, beim Schütteln löst sich der Säurestreifen; die nun gelblich gefärbte Flüssigkeit nimmt bei weiterem Eintröpfeln von Schwefelsäure und jedesmaligem Schütteln der Reihe nach folgende Farben an: gelbroth, orange, wein- bis kirschroth, kirschrothviolett, intensivviolett, blauviolett, rein blau, bei Anwendung etwas grösserer Substanzmengen indigblau<sup>1)</sup>. Bei Ausschluss von Feuchtigkeit erhält sich die blaue Farbe tagelang; anderenfalls tritt langsamer Farbumschlag ein; bei raschem Verdünnen mit Wasser fällt aus der schliesslich fast farblosen Lösung ein dunkler, flockiger Körper.

Auch Zinnchlorür, sowie Aether entfärben die blaue Schwefelsäurelösung, wohl in Folge des Wassergehalts.

Conc. Salpetersäure färbt die Difurfurallävulinsäure rothgelb, rohe rauchende Salzsäure schön roth mit violettem Stich. Die Färbung verschwindet bei kurzem Kochen nicht, beim Stehen an der Luft allmählich. Die Reactionen sollen noch eingehender studirt werden.

Beim Eintragen grösserer Säuremengen in conc. Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure.

Das Calciumsalz,  $(C_{15}H_{11}O_5)_2 Ca \cdot 3 H_2O$ , krystallisirt aus Wasser in zu Büscheln vereinigten gelben, glänzenden Nadeln; einmal abgeschieden, ist das Salz in heissem Wasser ziemlich schwer löslich; bei 100° wird es wasserfrei.

Analyse: Gef. Proc.: 8.19 H<sub>2</sub>O, 8.57 CaO; ber. Proc.: 8.49 H<sub>2</sub>O und 8.80 CaO.

Das aus dem Calciumsalz durch Fällung mit Silbernitrat bereitete Silbersalz,  $C_{15}H_{11}O_5 Ag$ , bildet einen gelben, beim Abfiltriren sich stark zusammenballenden, amorphen, nicht lichtempfindlichen, bei anhaltendem Kochen mit Wasser Zersetzung erleidenden Niederschlag.

Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Bleiacetat ein gelbes, flockiges, beim Erhitzen an der Gefässwandung leicht schmierig werdendes Bleisalz,  $(C_{15}H_{11}O_5)_2 Pb$ .

Analyse: Gefunden Proc.: Pb 27.93; berechnet für Proc.: Pb 27.58.

Kupferniträt fällt ein schön grünes, aus heissem Wasser krystallisirendes Kupfersalz. Weitere charakteristische Niederschläge haben wir mit Metallsalzlösungen nicht erhalten.

<sup>1)</sup> Neben einander zeigten sich alle diese Farben in den verschiedensten Nuancen, als ein mit dem Silbersalz bestäubtes grosses Uhrglas mit conc. Salzsäure übergossen und in diese Schwefelsäure gebracht wurde.

Das Cadmiumsalz,  $(C_{15}H_{11}O_5)_2Cd \cdot 3H_2O$ , bildet feine, gelbe Nadeln; bei seiner Darstellung aus Säure und Cadmiumcarbonat muss man letzteres sehr oft auskochen resp. viel Wasser anwenden um das Salz, [welches wie das Bleisalz in der Hitze Neigung zum Schmelzen zeigt, in Lösung zu bringen; diese Eigenschaft, welche das Salz mit dem  $\delta$ -benzallävulinsäuren Cadmium<sup>1)</sup> theilt, erschwert die Analyse.

Analyse: Gefunden bei 100° Proc.:  $H_2O$  7.28, Cd 14.44; ber. 7.63 resp. 15.78.

Die Oxydation der Difurfurallävulinsäure mit Kaliumpermanganat lieferte nur Ameisen- und Kohlensäure und keine Essigsäure, was zu Gunsten der von uns angenommenen Formel spricht.

Beweise für die Richtigkeit der letzteren hoffen wir bald beibringen zu können und ferner führen wir an, dass höchst wahrscheinlich sich die  $\beta$ - $\delta$ -Säure auch leicht durch Condensation der  $\beta$ -Säure, Schmelzpunkt 153°, mit Furfurol in alkalischer Lösung gewinnen lassen wird<sup>2)</sup>.

#### 4. Ueberführung der $\beta$ - und der $\delta$ -Furfurallävulinsäure durch Reduction in die entsprechenden Furfuryl-derivate.

Durch Reduction der Furfurallävulinsäuren mit Natriumamalgam erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute 2 Furfuryl- und eine Difurfuryllävulinsäure. Die  $\delta$ -Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in 2—3 ccm langen, durchsichtigen, bei 98° schmelzenden Nadeln, das  $\beta$ -Derivat in ebenfalls weissen, körnigen Krystallen, bei langsamer Abscheidung in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 100—101°; die Difurfuryllävulinsäure, deren Darstellung anfangs einige Schwierigkeiten bot, bildet aus trockenem Schwefelkohlenstoff hübsche, zu Gruppen vereinigte, bei 71—72° schmelzende Formen.

Bei der Analyse wurden gefunden:

	I.	II.	I.	II.
$\beta$ -Säure	C 61.06	61.07	H 6.09	6.59
$\delta$ - »	61.39	61.39	6.04	6.26
Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$	61.22		6.12	
$\beta$ - $\delta$ -Säure	65.19	64.75	5.60	5.67
Ber. für $C_{15}H_{16}O_5$	65.22		5.79	

Die 3 reducirten Säuren verbinden sich mit Phenylhydrazin zu gut krystallisirenden Verbindungen<sup>3)</sup>.

Die auf Oeffnung der Furfurankerne gerichteten Versuche lieferten bis jetzt aus der  $\delta$ -Furfurallävulinsäure einen sehr schön krystallisirenden Körper, über den wir später berichten werden.

<sup>1)</sup> F. Henke, loc. cit. S. 10.

<sup>2)</sup> Auch andere Aldehydreste beabsichtigen wir auf diese Weise in die  $\beta$ -Säure einzuführen.

<sup>3)</sup> Bei der ( $\beta$ - $\delta$ -) und  $\delta$ -Furfurallävulinsäure scheint die Reaction nicht normal zu verlaufen.

Die Untersuchungen über Furfurallävulinsäuren, sowie die daraus abzuleitenden neuen Verbindungen werden fortgesetzt und möchten wir uns die Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten.

#### A n h a n g.

1. Unter den mitgetheilten Beobachtungen scheint die Bildung einer Difurfurallävulinsäure in alkalischer Lösung einigermaßen auffallend, da man nach der von F. Henke<sup>1)</sup> besonders betonten, auch von E. Erlenmeyer jun. und H. Erdmann nicht widerlegten Thatsache, dass sich  $\delta$ -benzallävulinsäures Natron mit überschüssigem Benzaldehyd nicht weiter verbindet, dies nicht vermuthen sollte, wenn es auch von vornherein denkbar war, dass sich die Lävulinsäure gegen sauerstoffhaltige Aldehydreste, wie den des Furfurois, anders verhielte als gegen sauerstofffreie (Benzaldehyd) und wenn auch z. B. das Verhalten des Formaldehyds gegen Lävulinsäure nach Rave und Tollens<sup>2)</sup> ein anderes ist als dasjenige des Benzaldehyds. Verhält sich das Furfurois thatsächlich anders als die übrigen Aldehydreste, so lässt sich vielleicht auch noch eine Trifurfurallävulinsäure gewinnen.

Beachtung verdient, dass wir dieselbe Difurfuralsäure, allerdings nur in geringer Menge, jetzt auch unter den Producten der Condensation in saurer Lösung aufgefunden haben.

2. Nach Hantzsch<sup>3)</sup> dem wir zahlreiche Synthesen von Furfuranderivaten verdanken, ist die durch concentrirte Schwefelsäure — allerdings erst beim Erwärmen — eintretende kornblumenblaue Färbung charakteristisch für die von ihnen Entdeckern dargestellten Difurfuranderivate: dieselbe prächtige Reaction giebt unsere Difurfurallävulinsäure in ausgezeichnetster Weise; sie lässt sich als Anhaltspunkt für die Trennung der  $\delta$ - von der Difurfurallävulinsäure benutzen, denn so lange auch nur die geringste Spur von letzterer vorhanden ist, färbt sich auch die  $\delta$ -Säure mit Schwefelsäure mehr oder weniger blau<sup>4)</sup>.

3. Der noch ausstehende Beweis für die Annahme, dass das oben beschriebene Phenol vom Schmelzpunkt 190° wirklich ein Abkömmling des Ana-Oxycumarons ist, wäre deshalb von Interesse, weil die Bemühungen Hantzsch's<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Monochloracetessigäther auf Mononatriumresorcin Derivate des Ana-Oxycumarons

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 28.

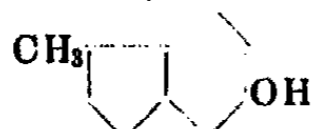
<sup>2)</sup> Gütige Privatmittheilung, vergl. auch B. Tollens und P. Wigand, Ann. d. Chem. 265, 340. Zur Darstellung der Furfurallävulinsäuren scheint Baryhydrat, dessen sich genannte Forscher bei Ihren Versuchen mit gutem Erfolge bedienten, weniger geeignet als Natronlauge.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2933; ferner E. Lang, daselbst S. 2937.

<sup>4)</sup> Die Schwefelsäure lässt sich nach unseren bisherigen Beobachtungen nicht durch andere wasserentziehende Mittel ersetzen.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 2930.

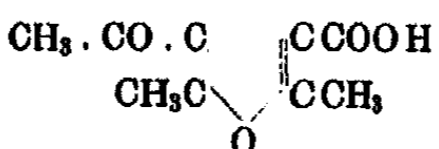
darzustellen, erfolglos geblieben sind; genannter Forscher erhielt unter den verschiedensten Versuchsbedingungen immer nur den *m*-Oxy-Methylcumarilsäureäther neben zwei Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäthyläthern, ferner durch Verseifung des ersteren die entsprechende Säure; bei der Destillation ging diese in *m*-Oxymethyl-

cumaron  über<sup>1)</sup>. Hantzsch's Cumaronsynthesen

beruhen auf Bildung eines Furfuranringes, die unsrige auf einem Vorgang, welcher der von Fittig und Erdmann zuerst beobachteten Bildung des  $\alpha$ -Naphthols aus Phenylisocrotonsäure entspricht<sup>2)</sup>.

Das *m*-Aceto-Ana-Oxycumaron entspricht, sofern die Acetylgruppe ausser Betracht bleibt, dem Oxythionaphten von A. Biedermann (diese Berichte 19, 1615, vergl. auch V. Meyer, die Thiophengruppe, Braunschweig 1888, S. 252); ein dem ersteren analoges Thiophenderivat, wird sich voraussichtlich durch Condensation von  $\alpha$ -Thiophen- aldehyd und Lävulinsäure etc. gewinnen lassen.

4. Erwähnenswerth ist ferner ein Versuch G. Magnanini's<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 200 bis

225° ein Furfuranderivat  darzustellen;

der entstandene Körper hatte allerdings die jener Formel entsprechende Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_4$ , seine Constitution scheint jedoch noch nicht sicher ermittelt.

5. Bezüglich der von mir, später von Hrn. Erlenmeyer jun. beobachteten Bildung von Indigo aus *o*-Nitrobenzaldehyd und (roher) Lävulinsäure, stimme ich der von Hrn. Erdmann brieflich ausgesprochenen Ansicht bei, dass nicht diese Säure selbst, sondern ein derselben beigesellter, event. daraus erst entstehender Körper die Farbstoffbildung veranlasse. In dem s. Z. (1885) nicht veröffentlichten Entwurf einer Abhandlung über fraglichen Gegenstand, habe ich dieselbe Vermuthung geäußert.

Stuttgart, techn. Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie, Januar 1893.

Ed. Kehler.

<sup>1)</sup> Ein Ana-Oxycumaron ist der *m*-*a*-Dioxy-Methylcumarilsäureäther von E. Lang, diese Berichte 19, 2934.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 43; Ann. d. Chem. 227, 242; bezügl. ähnlicher Synthesen vergl. H. Erdmann, Ann. d. Chem. 254, 183.

<sup>3)</sup> Accad. dei Lincei Renduct. [4] 4, 477; 5, 552; [5] 1, 169, 253; vergl. auch Chem. Centrbl. 1888, 888; 1889, 2, 118; 1892, 2, 67. 321. (G. Magnanini und M. Scheidt.)

70. Herbert Meister: Zur Kenntniss der Ester der *m*-Oxyvitinsäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigäther erhielten Oppenheim und Pfaff die *m*-Oxyvitinsäure in Form ihres Diäthylesters<sup>1)</sup>. Es gelang nicht, aus dem Estergemisch das wesentliche Reactionsproduct zu gewinnen, was nach Angabe der Verfasser in der leichten Zersetzbarkeit<sup>2)</sup> der Aether der Oxyvitinsäure, ferner in der Eigenschaft, mit jeder Spur Wasser Säure zurückzubilden<sup>3)</sup>, und endlich in der Unmöglichkeit, durch Destillation zum Ziele zu kommen, seinen Grund hatte<sup>1)</sup>.

Um zur *m*-Oxyvitinsäure zu gelangen, verfuhr ich nach der von Oppenheim und Pfaff gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup>, löste 1 Theil Natrium in 10 Theilen Essigäther und setzte hierzu die auf Natrium berechnete Menge Chloroform, wobei ich bemerken möchte, dass die Ausbeute wesentlich davon abhängt, dass das Chloroform in die noch heisse Lösung zugegeben wird. Ist der Natriumacetessigester einmal auskrystallisirt, so wirkt das Chloroform auch bei längerem Kochen so gut wie garnicht mehr ein. Nach dem Verseifen mit Natronlauge und mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt ich die *m*-Oxyvitinsäure in weissen Nadeln (ohne Schmp.).

Es gelang mir, auf vier Methoden den Diäthylester zu gewinnen.

A. Aus der Säure.

I. Mit Alkohol und Schwefelsäure.

Analog der von Böttinger<sup>3)</sup> angewandten Esterificirungsart löste ich einige Gramm Säure in absolutem, heissem Alkohol und setzte zu der abgekühlten Lösung concentrirte Schwefelsäure zu. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler liess eine Probe auf Wasserzusatz nur noch ein Oel und keinen flockigen Niederschlag von Säure mehr fallen. Das auf diese Weise abgeschiedene Oel wurde mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Unter gewöhnlichem Druck siedet dasselbe unter Zersetzung, es krystallisirte jedoch aus der von 280—310° übergehenden Fraction in zu Blättchen vereinigten Nadeln aus. Die getrockneten Krystalle ergaben den Schmelzpunkt 45° und bestätigte folgende Analyse das Vorhandensein des Diäthylesters.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}O_6$  Proc.: C 61.90, H 6.35; gef. Proc.: C 61.77, H 6.45.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 929.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 884.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 2345.

## II. Mit Bromäthyl.

5 g Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst. Auf Zusatz der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge trat zuerst völlige Lösung ein, dann Bildung des Kaliumsalzes. Auf Zugabe der erforderlichen Menge Bromäthyl und darauf folgendes mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler wurde die vom Bromkalium getrennte Lösung getrocknet und destillirt. Auch hier krystallisirte der Diäthylester aus der bei 280—310° übergehenden Fraction aus und ergaben die getrockneten Krystalle den Schmelzpunkt 45°.

### B. Aus dem Estergemisch.

Direct.

Da, wie oben erwähnt, eine directe Gewinnung des Esters aus dem auf Zusatz von Chloroform entstandenen Estergemisch von den Verfassern genauer Arbeiten als nicht möglich bezeichnet wurde, hatte ich von den Versuchen in dieser Richtung vorläufig Abstand genommen.

Es zeigte sich jedoch, dass eine Probe des nach den angegebenen Methoden gewonnenen Esters auch bei längerem Kochen mit Wasser nicht die geringste Spur Säure zurückbildete, sondern völlig unzersetzt mit Säuredämpfen flüchtig war. Ferner liessen sich, wie weiter unten beschrieben, die beiden Estergruppen der Reihe nach verseifen, so dass ich auch zu einem Monoäthylester kam.

Auf Grund dieser Beobachtungen unterwarf ich das Estergemisch

#### I. der Destillation mit Wasserdampf,

indem ich zuerst den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Essigäther, sowie das im Ueberschuss zugegebene Chloroform aus dem Wasserbade abdestillirte. Der zurückbleibende, grösstentheils aus ausgeschiedenem Kochsalz bestehende Kuchen wurde mit der zu seiner Lösung nöthigen Menge Wasser übergossen und mit Salzsäure das Estergemisch abgeschieden.

Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen zuerst die letzten Spuren Essigäther u. s. w. über, hierauf der gewünschte Ester, welcher in der Vorlage unter Wasser erstarrte. Derselbe ist zwar schwer flüchtig — mit überhitztem Dampf etwas leichter — doch wählte ich diese Methode zur Darstellung weiteren Materials, da die Ausbeute am besten, etwa 40 pCt. des angewandten Natriums, und das Product völlig rein erhalten wird. Da der Diäthylester sehr leicht in Essigester löslich ist, muss man öfters die Vorlage wechseln. Der Punkt, an dem derselbe anfängt überzugehen, lässt sich daran erkennen, dass Eisenchloridlösung nicht mehr rothviolett gefärbt wird.

#### II. Durch Destillation.

Nachdem, wie vorher angegeben, das Estergemisch abgeschieden, Essigäther u. s. w. entfernt und solange mit Wasserdampf über-

getrieben war, bis sich in der Vorlage Krystalle zeigten, ätherte ich den Kolbeninhalt aus und unterwarf, nach dem Abtreiben des Aethers, den Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum. Bei einem Druck von 110 mm ging der Ester bei 242—243° unzersetzt über. Schmelzpunkt 45°. Bei 465 mm bei 288—289°.

*Salze des Metaoxyvitinsäurediäthylesters.*

I. Natriumsalz.

Der Ester wurde in wenig Aether gelöst und die berechnete Menge Natriumalkoholat zugegeben. Auf Zusatz von mehr Aether fiel das Natriumsalz in Flocken und erstarrte beim Umschütteln bald der ganze Inhalt des Gefässes zu einem dicken Krystallbrei.

Analyse: Ber. Proc.: Na 8.39; gef. Proc.: Na 8.18.

II. Kaliumsalz.

Herstellung ebenso wie beim Natriumsalz.

Analyse: Ber. Proc.: K 13.45; gef. Proc.: K 13.28.

*Monoäthylester.*

Zur Herstellung desselben kochte ich das Kaliumsalz mit Wasser am Rückflusskühler. Nach dem Ansäuern mittels Salzsäure fiel der Ester in weissen Nadeln aus, Schmp. 176—177°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}O_5$  Proc.: C 58.93, H 5.31; gef. Proc.: C 58.96, 58.86, H 5.65, 5.67.

Setzt man beim Kochen mit Wasser mehr Kalilauge zu, so findet Abspaltung der zweiten Estergruppe statt und es resultirt die Metaoxyvitinsäure (ohne Schmelzpunkt).

*Silbersalz des Monoäthylesters.*

Ich erhielt dasselbe als weissen, käsigen Niederschlag, der sich am Licht dunkel färbte, durch Fällung mit Silbernitrat. Aus heissem Wasser umkrystallisirt erhielt ich das Salz in feinen, weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Proc.: Ag 32.63, gef. Proc.: Ag 32.96, 32.80.

Der verbrannte organische Rest ergab:

Analyse: Ber. Proc.: C 58.93, 5.36; gef. Proc.: C 58.86, H 5.67.

Ich glaube, durch die Resultate meiner Untersuchungen, welche ich auf Anregung des Herrn Geh. Hofrathes Prof. Dr. R. Schmitt zu Dresden ausführte, die Existenzfähigkeit der Aethylester der *m*-Oxyvitinsäure zur Genüge bewiesen zu haben.

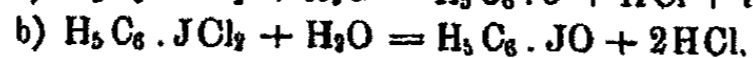
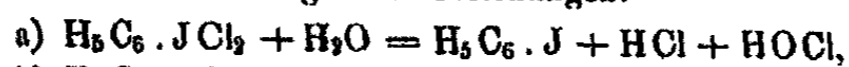
71. C. Willgerodt: Zur Kenntniss aromatischer Jodidchloride, der Jodoso- und Jodverbindungen.

(Eingegangen am 13. Februar.)

I. Phenyljodidchlorid und Abkömmlinge desselben:

1. Phenyljodidchlorid.

Diese Verbindung reagirt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzsäure, unterchloriger Säure, Jodbenzol und Jodosobenzol nach folgenden Gleichungen:



Die sich bildende Salzsäure setzt der Umsetzung eine Grenze. Giesst man indessen von Tag zu Tag die salzsäurehaltigen Flüssigkeiten von den festen, aus Phenyljodidchlorid und Jodosobenzol bestehenden, gelben Massen ab und beschickt letztere alsbald wieder mit destillirtem Wasser, so beginnen obige Prozesse aufs Neue, und man vermag auf diese Weise den festen Rückstand mit Jodosobenzol anzureichern.

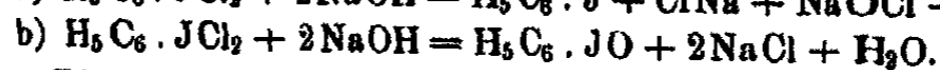
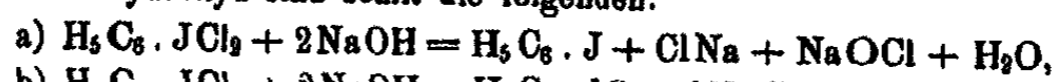
Schon nach den ersten Tagen der Einwirkung der zur Reaction vereinigten Körper liess sich aus dem ungelösten Rückstande mit Wasser Jodosobenzol ausziehen: dasselbe wurde mit conc. Salzsäure in Form des Jodidchlorides niedergeschlagen. Nach 2tägiger Einwirkung wurde ein Theil des entstandenen Jodosobenzols dadurch nachgewiesen, dass seine wässrige Lösung bei ca. 90° abgedampft wurde: das so durch Oxydation aus dem Jodosobenzol entstehende Jodbenzol explodirte bei 230°. Nach fünftägiger Behandlung des Jodidchlorides mit Wasser wurde ein Theil des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, wodurch salpetersaures Jodosobenzol erhalten wurde. Ein zweiter Theil der festen Masse wurde bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet und darauf mit Chloroform extrahirt. Die hinterbleibende Substanz explodirte je nach ihrer Reinheit bei 190 — 200° und bestand zum grössten Theil aus Jodosobenzol. Beim Verdunsten der Chloroformlösung schieden sich Krystalle aus, die einen höheren Zersetzungspunkt als das reine Jodidchlorid, nämlich 130—135° zeigten: dieselben sind entweder ein Gemenge von Phenyljodidchlorid und Jodosobenzol oder ein intermediäres Product dieser beiden Körper.

2. Jodosobenzol.

Bei der Darstellung dieser Verbindung mit Laugen bilden sich immer fünf Körper: 1. Chloride der Alkalimetalle, 2. unterchlorig saure Salze der Alkalimetalle, 3. Jodbenzol, 4. Jodosobenzol und 5. Wasser. Das Chlor des Ausgangsmaterials reagirt also zum Theil



wie freies Chlor. Die Umsetzungsgleichungen bei Anwendung von Natriumhydroxyd sind somit die folgenden:



Die unterchlorige Säure lässt sich nach Vollendung der Umsetzung in der alkalisch reagirenden Mutterlauge sehr leicht nachweisen, wenn man dieselbe ansäuert. Das Jodbenzol tritt als Oel zu Tage, wenn man das noch nicht getrocknete Jodosobenzol mit wässrigen Lösungen anorganischer Säuren behandelt; dasselbe lässt sich überdies mit Chloroform und anderen neutralen organischen Lösungsmitteln dem Jodosobenzol entziehen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich Barytwasser zur Darstellung reinen Jodosobenzols aus dem Grunde nicht eignet, weil man nicht im Stande ist, die nebenbei entstehenden Barytsalze aus demselben vollständig zu entfernen.

### 3. Jodobenzol.

Früher habe ich bereits mitgeteilt<sup>1)</sup>, dass sich Jodobenzol aus dem Jodosobenzol bildet, wenn man letzteres trocken bei Luftzutritt auf 90–100° erhitzt; nanmehr ist es mir gelungen festzustellen, dass man sehr reines, in weissen Nadeln krystallisirendes und zwischen 236–237° explodirendes Jodobenzol erhält, wenn man Jodosobenzol in einer Retorte mit Wasser übergiesst und darauf destillirt. Der Sauerstoff der Luft besorgt auch hier die Oxydation des Jodosobenzols; beide, der gegebene und entstehende Körper sind nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, die nur das ölige Jodbenzol mit sich fortführen. Sobald die Oxydation vollendet und das Jodobenzol im siedenden Wasser gelöst ist, wird die wässrige Lösung filtrirt; war dieselbe concentrirt genug, so scheidet sich aus derselben das reine Oxydationsproduct beim Erkalten aus. Das Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch das siedende Wasser fördert den Process.

Eine Jodbestimmung von der so erhaltenen, bei 236–237° explodirenden Substanz ergab 53.5 statt 53.8 pCt. Jod.

### II. *p*-Tolyljodidchlorid und Derivate desselben:

#### 1. *p*-Tolyljodidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{JCl}_2)$ .

Diese Verbindung wurde durch Chloriren des *p*-Jodtoluols in Chloroform- und Tetrachlorkohlenstofflösung in 2 verschiedenen Formen erhalten. Aus der Chloroformlösung wurden ursprünglich Nadeln gewonnen, deren Zersetzungspunkt schon bei 85° lag; aus den Kohlenstofftetrachloridlösungen dagegen gingen meist Krystallkörner oder auch wohl gut ausgebildete, von Rhomben umgebene Krystalle hervor, die erst bei 100–118° Zersetzung erlitten. Da beide verschie-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3500.

den krystallisierenden Verbindungen zu demselben Jodosotoluol führen, so ist kaum daran zu zweifeln, dass in ihnen physikalisch isomere Körper vorliegen.

Eine Analyse von Krystallkörnern, deren Zersetzungspunkt bei  $118^{\circ}$  lag, ergab 24.33 statt 24.56 pCt. Chlor.

Das *p*-Tolyljodidchlorid ist in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Eisessig löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln entweder in Nadeln oder Krystallkörnern aus; so erhält man aus Eisessig schöne weisse Nadeln; aus Kohlenstofftetrachlorid wurden zuerst Nadeln ausgeschieden, dieselben lösten sich indessen über Nacht auf und verwandelten sich in Krystallkörnchen, resp. wohlausgebildete, kleine Kryställchen; letztere, die auch den höheren Zersetzungspunkt haben, scheinen die beständigere physikalische Modification zu repräsentiren.

Dem Alkohol gegenüber verhält sich dieses Jodidchlorid gerade so wie das Chlorid des Jodbenzols. Erhitzt man den Alkohol nach dem Eintragen des Jodidchlorides sofort, so gewahrt man Chlorgeruch, später dagegen entwickelt sich ein angenehmer Aldehydgeruch.

## 2. *p*-Jodosotoluol, $C_6H_4(CH_3)(JO)$ .

Man gewinnt diesen Körper, wenn man *p*-Tolyljodidchlorid mit verdünnter Natronlauge behandelt; die Umsetzung geht in diesem Falle langsamer vor sich als mit dem Phenyljodidchlorid. Da als Nebenproduct festes *p*-Jodtoluol entsteht, so hat man die festen rückständigen Massen nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft zu trocknen und darauf mit Chloroform oder Benzol auszuziehen, um zum reinen *p*-Jodosotoluol zu gelangen. Die mit *p*-Jodtoluol behaftete Verbindung explodirte mit geringem Geräusch bei  $105-108^{\circ}$ ; die durch Extraction gereinigte Substanz dagegen explodirt nicht, sie sintert bei  $130^{\circ}$  zusammen und zersetzt sich erst bei  $175-178^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung, indem sie vorher schmilzt. Verbrennungen liessen sich von dem *p*-Jodosotoluol sehr gut ausführen; dieselben führten zu folgenden Resultaten:

Analyse: Gef. Proc.: C 35.90, 36.0, H 3.1, 3.12; Ber. Proc.: C 35.89, H 2.9.

Hinsichtlich der Löslichkeit verhält sich das *p*-Jodosotoluol gerade so wie das Jodosobenzol: es giebt nicht eine einzige Flüssigkeit, woraus man grössere Mengen dieser Verbindungen umkrystallisiren kann; Aether, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol nehmen nur Spuren davon auf, die beim Verdunsten der Lösungsmittel verschmiert ausgeschieden werden. In Eisessig löst sich das *p*-Jodosotoluol mit grosser Leichtigkeit schon in der Kälte unter Bildung eines in durchsichtigen Krystallen anschliessenden Acetates auf. Verdünnte Salpetersäure führt es in salpetersaures

*p*-Jodosotoluol über, das in wohlausgebildeten Säulen oder in Form schöner Krystalldrüsen zur Ausscheidung kommt. Das salpetersaure *p*-Jodosotoluol zersetzt sich bei 90–92° ohne Explosion.

Sowohl aus den Acetat- als auch aus den Nitratlösungen vermag man mit verdünnter Salzsäure das *p*-Tolyljodidchlorid auszufällen.

Alle diese Salze, sowie die des Jodosobenzols, des *o*-Jodosotoluols und des *p*-Bromjodosobenzols, die bereits dargestellt sind, zeugen dafür, dass Jodosoverbindungen, die kein zu negatives zusammengesetztes Radical enthalten, zweisäurige Basen sind. Es ist nicht zu verkennen, dass die Jodosoverbindungen eine gewisse Analogie mit den Trialkylsulfhydroxyden zeigen, die einsäurige Basen repräsentieren und selbst Lakmus bläuen. Sollte es noch gelingen die Dialkyljodhydroxyde,  $\text{HO} \cdot \text{J}(\text{Alkyl})_2$ , darzustellen, so ist auf Grund der Kenntnisse der Jodosoverbindungen jetzt schon vorauszusehen, dass dieselben starke einsäurige Basen sein werden.

### 3. *p*-Jodotoluol, $\text{C}_7\text{H}_7(\text{CH}_3)(\text{JO}_2)$ .

Kocht man frisch gefälltes oder auch an der Luft getrocknetes *p*-Jodosotoluol bei Luftzutritt in einer Retorte mit Wasser, so wird mit den Wasserdämpfen nur das bei der Darstellung der Jodosoverbindung als Nebenproduct auftretende *p*-Jodtoluol übergetrieben, das *p*-Jodosotoluol dagegen bleibt vollständig zurück und oxydirt sich nach und nach zu Jodotoluol, das sich in dem siedenden Wasser auflöst. Nach dem Filtriren scheidet sich beim Erkalten solcher Lösungen das *p*-Jodotoluol in prachtvoll atlasglänzenden, weissen, langen, dünnen, schmalen Lamellen aus. Die letzten Reste dieser Verbindung gewinnt man aus den Mutterlaugen, wenn man diese zur Trockne verdampft.

Das reine *p*-Jodotoluol explodirt nur mit schwachem Knall bei 228°; ist die Verbindung noch nicht vollständig rein, so erfolgt die Explosion schon bei 220°.

Eine Verbrennung des *p*-Jodotoluols, die sich ohne Unfall ausführen liess, ergab die folgenden Daten:

Analyse: Gef. Proc.: C 33.53, H 2.9; ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{JO}_2$  Proc.: C 33.60, H 2.8.

Die einzig brauchbaren, billigeren Lösungsmittel zum Umkrystallisiren dieser Substanz sind destillirtes Wasser und Eisessig; alle neutralen organischen Flüssigkeiten, das Xylol mit inbegriffen, lösen meist nur Spuren von dem *p*-Jodotoluol auf.

### III. *o*-Tolyljodidchlorid und Derivate desselben:

#### 1. Das *o*-Tolyljodidchlorid

krystallisirt wie die isomere *p*-Verbindung in Krystallkörnern, deren Zersetzungspunkt bei ca. 91° liegt; schon vor dem Zerfall sintern die Krystalle zusammen; es ist diese Verbindung in allen organischen

Lösungsmitteln leichter löslich als das *p*-Tolyljodidchlorid. — Durch Titrierung des durch das Chlor aus Jodkalium freigemachten Jodes mit unterschwefligsaurem Natrium wurden 24.25 statt 24.56 pCt. Chlor gefunden.

#### 2. Das *o*-Jodosotoluol

bildet sich bei der Behandlung des ihm entsprechenden Chlorides mit verdünnter Natronlauge weit schneller als die *p*-Verbindung aus dem *p*-Tolyljodidchlorid; es hat dasselbe nur einen geringen gelblichen Stich und ist somit fast weiss gefärbt. Die Form dieser Substanz ist wie die aller bis jetzt dargestellten Jodosverbindungen amorph; auch der Geruch gleicht dem des *p*-Jodosotoluols und dem des Jodosobenzols; nach dem Ausziehen der einfachen Jodverbindungen verbreiten die Jodosverbindungen den unangenehmen Geruch der Blüten der *Castanea vesca* und der Blüten des Berberitzenstrauches.

Das *o*-Jodosobenzol explodiert nur mit schwachem Knall bei ungefähr 178°; die Löslichkeit desselben harmoniert mit der der *p*-Verbindung. Eisessig und Salpetersäure führen bei der Auflösung der Base zu den entsprechenden Salzen.

#### 3. Das *o*-Jodotoluol

entsteht durch Kochen des *o*-Jodosotoluols mit Wasser bei Luftzutritt; es scheidet sich schwieriger aus der wässrigen Lösung aus als die isomere *p*-Verbindung und ist nicht so krystallbildungsfähig als diese. Ausser dem Wasser sind für diesen Körper noch Alkohol und Eisessig als Lösungsmittel zu erwähnen. Die weissen krystallinischen Massen des *o*-Jodosotoluols explodieren bei 210° mit schwachem Knall.

#### IV. *p*-Bromjodosobenzol und *p*-Bromjodobenzol:

##### 1. *p*-Bromjodosobenzol, $C_6H_4Br(JO)$ ,

muss, um es in reinem Zustande zu erhalten, nach seiner Erzeugung von dem ihm anhängenden festen *p*-Bromjodobenzol befreit werden; dies geschieht durch Ausziehen der getrockneten Rohsubstanz mit irgend einem neutralen organischen Lösungsmittel. Die alsdann zurückbleibende unlösliche Substanz ist amorph und hellgelb gefärbt; beim Erhitzen fängt sie an, sich bei 185° zu zersetzen, bei 200° findet eine lebhaft Gasentwicklung statt. Unreines *p*-Bromjodosobenzol explodiert schwach bei 130°.

Bei einer Halogenbestimmung des vorstehenden Körpers wurden 69.4 statt 69.2 pCt. Bromjod gefunden.

Das *p*-Bromjodosobenzol bildet ebensowohl ein Acetat als auch ein Nitrat, letzteres krystallisiert in gelblichen Nadeln, die bei 96 bis 97° unter Zersetzung schmelzen.

##### 2. *p*-Bromjodobenzol, $C_6H_4Br(JO_2)$ ,

bildet sich weit langsamer beim Kochen mit Wasser als alle bis jetzt von mir dargestellten Jodverbindungen; der Grund für diese Erschei-

nung muss in der schweren Lösbarkeit dieses Körpers in Wasser gesucht werden. Nach tagelangem Kochen gelangt man jedoch zum Ziele: die siedende Flüssigkeit enthält alsdann *p*-Bromjodobenzol, das sich aus derselben fast amorph ausscheidet. Die so erhaltene, weisse Masse hat einen Explosionspunkt von 220°, wird dieselbe aber nochmals aus Eisessig, worin sie sich sehr schwer auflöst, umkristallisiert, so erhält man kurze, weisse, wohlausgebildete Blättchen, die meist zu Rosetten zusammentreten, deren Explosionspunkt bei 240° liegt.

V. *p*-Nitrojodosobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>(JO).

Beim Behandeln des schön krystallisirenden *p*-Nitrophenyljodidchlorides mit verdünnter Natronlauge gelangt man zum *p*-Nitrojodosobenzol, vermengt mit *p*-Nitroiodbenzol. Nach dem Ausziehen des letzteren mit Chloroform hinterbleibt das *p*-Nitrojodosobenzol, das alsdann eine eigelbe Farbe zeigt und schon bei 78° ohne Knall explodirt.

Bei der Jodbestimmung dieser Verbindung wurden 48.3 statt 47.91 pCt. Jod gefunden.

Freiburg i. B., den 10. Februar 1893.

72. E. Winterstein: Zur Kenntniss des Tunicins.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von C. Schmidt<sup>1)</sup> in den Mänteln von *Ascidia mammillaris* entdeckte, nach späteren Untersuchungen<sup>2)</sup> auch in anderen Tunicaten vorkommende und von Berthelot<sup>3)</sup> mit dem Namen Tunicin belegte, sonst auch als Thiercellulose bezeichnete Substanz ist ausser vom Entdecker von verschiedenen Forschern<sup>4)</sup> untersucht und als ein der Pflanzencellulose nahestehender Stoff erkannt worden; auch hat

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 54, 318.

<sup>2)</sup> Nach den neuesten Untersuchungen von H. Ambronn (Mittheilung aus der zoologischen Station zu Neapel 9, 475—478; Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie 20, 318) ist Tunicin (Thiercellulose) auch in den Chitinhüllen vieler Arthropoden, ferner bei einigen Schnecken und Muscheln nachgewiesen.

<sup>3)</sup> Ann. de chim. et phys. 56, 149; Compt. rend. 47, 227.

<sup>4)</sup> Ausser den genannten liegen noch folgende Arbeiten vor: Löwig und Kölliker, Journ. f. prakt. Chem. 37, 439; Ann. des sciences nat. III. Série 5, 193. Payen mit Dumas und Boussingnault, Ann. des sciences nat. III. Série 5. Schäfer, Ann. d. Chem. 160, 312. R. Schütze, Mittheilung des pharm. Instituts Erlangen 2, 280—281; Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie 19, 328.

man festgestellt, dass die Elementarzusammensetzung mit derjenigen der Cellulose annähernd übereinstimmt.

Bei Isolirung des Tunicins verfuhr man im Allgemeinen in der Weise, dass man die Mäntel längere Zeit mit warmer Lauge und warmer Säure digerirte und den erhaltenen Rückstand mit Wasser und zuletzt mit Alkohol auswusch.

Ueber die bei Hydrolyse des Tunicins entstehenden Producte liegen hauptsächlich Versuche von Berthelot<sup>1)</sup> und Franchimont<sup>2)</sup> vor. Berthelot erhielt einen mit Hefe vergärbaren Zuckersyrup. Franchimont bekam Krystalle, die er nach dem Aussehen und auf Grund des Umstandes, dass die frisch bereitete wässrige Lösung Biration zeigte, für Traubenzucker hielt. Da derselbe aber über die Grösse des specifischen Drehungsvermögens keine Angaben macht und auch aus seinem Zucker keines der charakteristischen Umwandlungsproducte des Traubenzuckers dargestellt hat, so ist bisher der vollgültige Beweis dafür, dass die aus dem Tunicin entstehende Zuckerart Dextrose ist, nicht beigebracht worden. Ich habe daher auf Veranlassung von Prof. E. Schulze das Tunicin einer erneuten Untersuchung unterzogen. Das Material, bestehend in getrockneten Ascidien-Mänteln, erhielt ich durch Gefälligkeit der zoologischen Station in Neapel. Nachdem ich mit denselben einige Versuche angestellt hatte, durch welche hauptsächlich festgestellt werden sollte, wie concentrirt die Säuren und Alkalien sein müssen, welche man zweckmässiger Weise anwendet, um das Tunicin von den beigemengten stickstoffhaltigen Körpern u. s. w. zu befreien, verfuhr ich in folgender Weise: Die zuvor wiederholt mit kochendem Wasser, dann mit kalter 1 procentiger Salzsäure extrahirten Mäntel wurden wieder getrocknet, fein zerrieben und hierauf 1 Stunde mit 1 procentiger Kalilauge gekocht und, nach völliger Entfernung des Alkalis durch Auswaschen mit Wasser, mit 2 procentiger Schwefelsäure 1 Stunde erhitzt. Der bei dieser Behandlung verbliebene Rückstand, welcher noch mit destillirtem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurde und nur 0.1 pCt. Stickstoff enthielt, konnte wohl als nahezu reines Tunicin angesehen werden. Ich behandelte dasselbe mit einem Gemisch von 100 g 98 procentiger Schwefelsäure und 25 g Wasser<sup>3)</sup>, wobei es allmählich in Lösung ging; diese Lösung wurde soweit mit Wasser verdünnt, dass sie 2 $\frac{1}{2}$  pCt. Schwefelsäure enthielt und nun ca. 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf mittels Baryhydrats von der Säure befreit und das Filtrat bei gelinder Wärme zum Syrup eingedunstet; letzteren extrahirte ich mit 95 procentigem Alkohol. Die

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 1938.

<sup>3)</sup> Auf 1 Theil Tunicin kamen 6 Theile dieses Gemisches.

weingeistige Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten nach Verlauf von einer Woche Kry-talle; letztere wurden wiederholt aus Weingeist und schliesslich zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Für ein in dieser Weise erhaltenes vollständig farbloses Präparat fand ich in nahezu 10procentiger Lösung  $[\alpha]_D = 52.64^{\circ}$ ; eine Zahl, welche mit dem für Traubenzucker angegebenen Drehungsvermögen<sup>1)</sup> gut übereinstimmt. Das in bekannter Weise dargestellte Osazon schmolz bei raschem Erhitzen bei  $203^{\circ}$ . Gegen Hefe verhielt sich der Zucker genau wie Traubenzucker. Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure nach der von R. Gans und B. Tollens<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift entstand Zuckersäure; für das Silbersalz derselben wurde ein Gehalt von 50.84 pCt. Silber gefunden<sup>3)</sup>. Diese Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass der aus dem Tunicin entstehende Zucker Traubenzucker ist. Es scheint aber, dass derselbe ursprünglich mit einer geringen Menge einer anderen Zuckerart verunreinigt war, denn es bedurfte etwa zehmaligen Umkrystallisirens aus Weingeist bezw. Methylalkohol, um ein Präparat zu erhalten, welches bei der Untersuchung im Polarisationsapparat ein mit Traubenzucker gut übereinstimmendes Resultat gab; auch lieferte ein aus der Mutterlauge krystallisirendes Product bei der Gährung weniger Gas als das reine Präparat.

Eine ausführliche Mittheilung der hier in aller Kürze aufgeführten Versuchsergebnisse soll demnächst an einem anderen Orte erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

73. K. Auwers: Ueber Butantetracarbonsäure und eine neue Bildungsweise von Pentamethylenderivaten.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Einleitung.

Vor etwa zwei Jahren<sup>4)</sup> theilte ich mit, dass Versuche im Gange seien, durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an die Ester ungesättigter Fettsäuren Polycarbonsäuren der Fettreihe darzustellen. In erster Linie handelte es sich um die Synthese der einfachsten normalen Tetracarbonsäure, der Butantetracarbonsäure von der

Formel 
$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 und es wurde in jener Mit-

<sup>1)</sup> Für eine reine 10procentige wässrige Dextroselösung beträgt  $[\alpha]_D = 52.74^{\circ}$ ; B. Tollens, Handbuch der Kohlehydrate 45.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 249, 218.

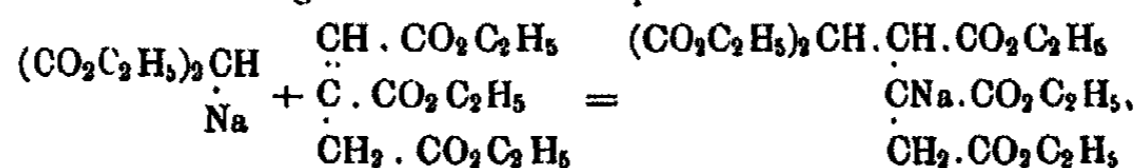
<sup>3)</sup> Die Theorie verlangt 50.94 pCt. Silber.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 311.

theilung bereits angegeben, dass man auf verschiedenen Wegen zu einer bei 189° schmelzenden Säure von der gewünschten Zusammensetzung gelangt sei. Wiederholungen der Versuche und ein näheres Studium dieser Säure zeigten jedoch bald, dass der erwähnten Säure eine gänzlich andere Constitution zukomme, und veranlassten eine eingehende Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse. Diese Arbeiten haben mehrfach lange Unterbrechungen erfahren und sind auch heute noch keineswegs abgeschlossen; da indessen kürzlich P. Walden <sup>1)</sup> gelegentlich des Studiums der elektrischen Leitfähigkeit mehrbasischer Säuren auf jene Säure zu sprechen gekommen ist, will ich bereits jetzt die bisherigen Resultate meiner Untersuchung, bei der ich von den Herren stud. A. Imhäuser und E. Haehnle in dankenswertheater Weise unterstützt worden bin, mittheilen.

Die Anlagerung von Natriummalonsäureester und seiner Alkylsubstitutionsproducte an die Ester zweibasischer ungesättigter Säuren ist, wie frühere Versuche <sup>2)</sup> gezeigt haben, eine glatte Reaction, bei der in jedem einzelnen Falle die der Theorie nach zu erwartenden Producte gebildet wurden. Sobald man jedoch die Ester dreibasicher ungesättigter Säuren anwendet, oder den Malonester durch Substanzen wie Aethenyltricarbonsäureester ersetzt, nimmt die Reaction einen sehr complicirten Verlauf.

Am genauesten ist vorläufig die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Akonitester studirt worden. Dieselbe sollte normalerweise folgendem Schema entsprechen:



und aus dem Condensationsproduct sollte bei der Verseifung die oben erwähnte normale Butantetracarbonsäure entstehen.

Die in grosser Anzahl ausgeführten Versuche lieferten jedoch sämmtlich nach der Verseifung des Condensationsproductes, die durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure bewirkt wurde, ein Säuregemisch, aus dem in der Regel nicht weniger als drei gut definirte Säuren isolirt werden konnten.

Die eine derselben schmilzt in ganz reinem Zustaud constant bei 244° unter Zersetzung. Diese Säure stellt die gesuchte Butantetra-

carbonsäure,  $\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} \\ \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , dar und ist nach

den Untersuchungen von Walden (a. a. O.) identisch mit der von Bischoff <sup>3)</sup> durch Verseifung von Butonhexacarbonsäureester gewon-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 10, 577.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2887.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 2112.



nenen Säure vom Schmelzpunkt ca. 230°. Der Unterschied der Schmelzpunkte ist zwar nicht unerheblich, doch drücken sehr geringe Verunreinigungen, die sich oft nur durch häufiges Umkrystallisiren entfernen lassen, den Schmelzpunkt der Säure stark herab, wodurch offenbar die Differenz in den Angaben bedingt ist. Die Identität beider Säuren ergibt sich zumal aus der völligen Uebereinstimmung ihres elektrischen Leitvermögens; auch erweisen sich beide Verbindungen bei der Titrirung als echte vierbasische Säuren. Dass die vier Carboxylgruppen der Säure an vier verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, beweist das Verhalten der Säure gegen Acetylchlorid. Durch anhaltende Digestion mit diesem Reagens wird nämlich die Verbindung in einem bei 173° schmelzenden indifferenten Körper von der Zusammensetzung  $C_8H_{10}O_8 - 2H_2O = C_8H_6O_6$  übergeführt, der das zweifache Anhydrid der Säure,  $\begin{array}{c} CH_2 - CH \cdot CH - CH_2 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ CO \cdot O \cdot CO \quad CO \cdot O \cdot CO \end{array}$  darstellt.

Mehr Schwierigkeiten bot die Aufklärung der Säure vom Schmelzpunkt 189°. Anfangs vermuthete man in ihr eine stereoisomere Butantetracarbonsäure, denn wenn auch mehrfache Analysen der Producte verschiedener Darstellungen unter sich sowohl im Kohlenstoff wie im Wasserstoffgehalt um gut 1 pCt. differirten, so stimmte der gefundene Mittelwerth doch leidlich mit den für eine Säure  $C_8H_{10}O_8$  berechneten Zahlen überein:

Analysen: Ber. für  $C_8H_{10}O_8$  Proc.: C 41.03, H 4.27; gef. im Mittel: C 41.21, H 5.03.

Als indessen später die Condensationsversuche in grösserem Maassstabe wiederholt wurden, erhielt man ein Product, das zwar den gleichen Schmelzpunkt besass und auch äusserlich der früher gewonnenen Säure glich, bei der Analyse jedoch gänzlich abweichende Zahlen gab; Zahlen, die gut auf die Formel  $C_7H_8O_5$  stimmten. Häufig wiederholte Darstellungen lieferten stets diese letztere Verbindung; eine directe Vergleichung mit den früher gewonnenen Proben war leider nicht möglich, da diese vollständig aufgebraucht waren; worauf die Abweichung der analytischen Resultate beruht, konnte daher nicht aufgeklärt werden.

Bischoff hat bei seiner Darstellungsweise der Butantetracarbonsäure gleichfalls das Auftreten einer niedriger schmelzenden Säure beobachtet, doch ist diese bei 185° schmelzende Verbindung nach Walden bestimmt verschieden von der Säure (189°) und wahrscheinlich nichts anderes als Bernsteinsäure.

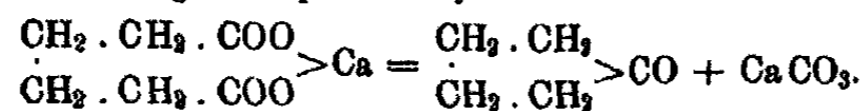
Die oben gegebene Formel  $C_7H_8O_5$  wurde durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode bestätigt; ferner wurde durch die Analyse des Silbersalzes und durch Titrirung der zweibasische Charakter der Säure festgestellt. Man kann also die

Formel  $C_7H_8O_5$  auflösen in  $C_6H_5O(CO_2H)_2$ . Es handelte sich nunmehr darum, zu entscheiden, ob das fünfte Sauerstoffatom in Form einer Hydroxyl- oder einer Ketongruppe vorhanden war; auch an einen durch dieses Sauerstoffatom geschlossenen Ring konnte man denken. Die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf die freie Säure gab keine unzweideutigen Resultate, dagegen gelang es ohne Schwierigkeit, den Diäthylester der Säure in ein gut krystallisiertes Oxim und Hydrazon überzuführen. Die Säure enthält mithin eine Ketongruppe, entspricht also der Formel  $C_4H_5CO(CO_2H)_2$ .

Eine Säure von dieser Constitution kann aus einer Butantetracarbonsäure durch Austritt von einem Molekül Kohlensäure und einem Molekül Wasser entstehen:



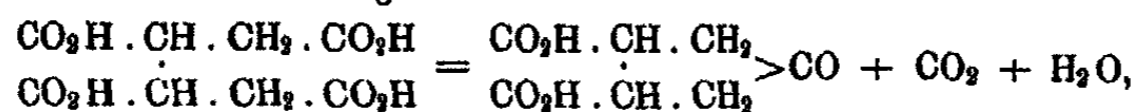
In welcher Weise man sich diesen Austritt zu denken hat, kann nicht zweifelhaft sein, wenn man analoge von anderer Seite gemachte Beobachtungen zum Vergleich heranzieht. Man kann nämlich die normale Butantetracarbonsäure als eine Dicarboxyadipinsäure auffassen. Nun hat J. Wislicenus<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit W. Hentschel gezeigt, dass adipinsaures Calcium bei der trocknen Destillation in reichlicher Menge Ketopentamethylen liefert:



Ebenso erhielt Zelinsky<sup>2)</sup> durch wiederholte Destillation der beiden symmetrischen  $\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäuren bei einer Temperatur von  $320^\circ - 322^\circ$  kleine Mengen einer öligen Substanz, in welcher er das Dimethylketopentamethylen,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{CO}$ , vermuthet.

Endlich hat vor Kurzem Semmler<sup>3)</sup> durch trockne Destillation von  $\beta$ -Methyladipinsäure mit Natronkalk das Methylketopentamethylen,  $\text{CH}_3 + \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CO}$  dargestellt.

Ueberträgt man diese Beobachtungen auf den vorliegenden Fall, so kommt man zu folgendem Reactionsschema:



d. h. die bei  $189^\circ$  schmelzende Säure darf als eine symmetrische Ketopentamethylendicarbonsäure aufgefasst werden.

Fraglich muss es vorläufig bleiben, ob bei der Condensation von Natriummalonester und Aconitester zunächst das normale Additions-

<sup>1)</sup> Tagblatt der Naturforscher-Vers. 1889, S. 227.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4001.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3517.

product gebildet wird und erst beim Kochen mit Salzsäure der Ester der Butantetracarbonsäure die angegebene Zersetzung erleidet, oder ob direct bei der Condensation ein Pentamethylenderivat, nämlich der Ester einer Ketopentamethylentricarbonsäure entsteht. Einige zur Aufklärung dieser Frage unternommene Versuche scheinen für diese letztere Annahme zu sprechen, doch sind die bisher erhaltenen Resultate nicht ganz einwandfrei; diese Versuche sollen daher in veränderter Form fortgesetzt werden. Auch soll geprüft werden, ob die Entstehung von Derivaten des Pentamethylens bei derartigen Reactionen eine allgemeine Erscheinung ist.

Bemerkenswerth ist, dass die Bildung des Pentamethylenringes in dem vorliegenden Fall bei sehr viel niedriger Temperatur erfolgt als in den angeführten Beispielen. Man darf vielleicht vermuthen, dass es die Anhäufung von Carboxylgruppen im Molekül ist, welche den Ringchluss erleichtert, ähnlich wie die Lactonbildung bei  $\gamma$ -Oxysäuren durch den Eintritt einer weiteren Carboxylgruppe in das Molekül der Säure befördert zu werden scheint<sup>1)</sup>.

Die Säure (189°) bedarf noch einer eingehenden Untersuchung, um weitere Beweise für die angenommene Constitution beizubringen. Zu Gunsten dieser Auffassung kann jedoch bereits jetzt das Verhalten der Säure gegen Salpetersäure hervorgehoben werden, denn gleich dem Wislicenus'schen Ketopentamethylen wird sie bereits bei gelindem Erwärmen von verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. ca. 1.2) ausserordentlich heftig angegriffen. Unter den bisher nur flüchtig untersuchten Oxydationsproducten konnte Oxalsäure in grösserer Menge nachgewiesen werden. Auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird reichlich Oxalsäure gebildet.

Natriumamalgal verwandelt die Verbindung in eine neue Säure, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und bisher nur in Form eines nicht krystallisirenden Syrups erhalten werden konnte. Andere Producte entstehen, wenn man die Ketonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr erhitzt.

Ein Versuch, die Säure durch trockne Destillation ihres Calciumsalzes mit Aetzbaryt in das Ketopentamethylen zu verwandeln, gab kein brauchbares Resultat. Dagegen geht die freie Säure bei der Destillation im Vacuum zum Theil in eine neue Säure über, deren Untersuchung noch aussteht.

Ein Anhydrid konnte aus der Säure bisher nicht gewonnen werden.

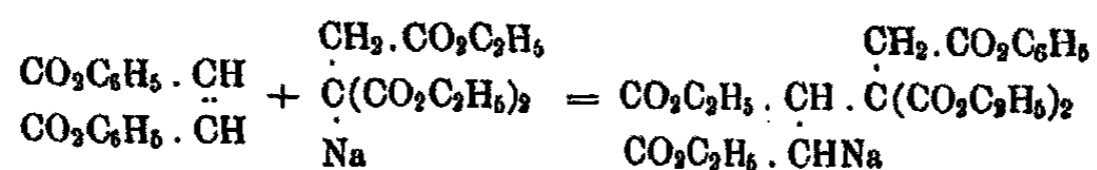
Was endlich die dritte Säure betrifft, welche bei der Condensation von Natriummalonester und Akonitester entsteht, so schmilzt

<sup>1)</sup> Vergl. J. Wislicenus, Ueber die räumliche Anwendung der Atome S. 69.

dieselbe unter stürmischer Gasentwicklung scharf bei 185° und geht dabei glatt in die oben erwähnte Butantetracarbonsäure über. Die nahe liegende Vermuthung, dass diese Säure die entsprechende Butanpentacarbonsäure sei, wurde durch mehrfache, gut unter einander übereinstimmende Analysen nicht bestätigt, auch zeigten besondere Versuche, dass das beim Schmelzen der Säure entweichende Gas nicht aus Kohlensäure, sondern anscheinend lediglich aus Wasserdampf bestand. Die bisher über diese Säure gesammelten experimentellen Daten gestatten noch nicht, mit einiger Sicherheit eine bestimmte Constitutionsformel für sie aufzustellen; die Beschreibung dieser Verbindung und ihres chemischen Verhaltens soll daher erst später nach eingehenderer Untersuchung erfolgen<sup>1)</sup>.

Das Mengenverhältniss, in dem die drei genannten Säuren auftreten, wechselt je nach der Ausführung der Versuche, doch pflegt die Ketonsäure das Hauptproduct zu bilden; auch von der Säure (185°) gewinnt man oft grosse Quantitäten, während das normale Reactionsproduct, die Butantetracarbonsäure, stets nur in untergeordneter Menge erhalten wird. Nicht ohne Einfluss scheint es zu sein, ob der Natriummalonsäureester und der Aконitester in der Hitze oder unter Abkühlung mit einander gemischt werden, doch müssen diese Verhältnisse noch genauer untersucht werden, da auch andere Einflüsse eine Rolle zu spielen scheinen.

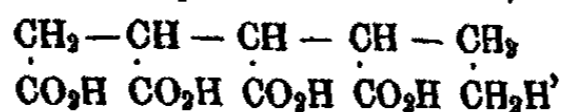
Angesichts des verwickelten Verlaufs der Reaction erschien es wünschenswerth, die Butantetracarbonsäure auf eine andere Art darzustellen, und zwar sollte hierzu die Einwirkung von Natriumäthyltricarbonsäureester auf Fumarsäureester dienen:



u. s. w.

Indessen gestaltete sich diese Umsetzung keineswegs einfacher, vielmehr entstand gleichfalls ein complicirtes Säuregemisch, aus dem sich die nämlichen drei Säuren isoliren liessen, die bei der erst besprochenen Reaction entstanden waren.

Noch schwieriger scheint nach vorläufigen Versuchen die Gewinnung einer Pentacarbonsäure auf dem analogen Wege zu gelingen. Um die normale Pentanpentacarbonsäure,



darzustellen, wurden mehrfach äquivalente Mengen von Natrium-

<sup>1)</sup> Nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung scheint Herr Professor Bischoff diese Substanz gleichfalls unter Händen gehabt zu haben.

äthylylcarbonsäureester und Akonitsäureester theils in der Wärme, theils bei gewöhnlicher Temperatur in Wechselwirkung mit einander gebracht. An Stelle der erwarteten Säure wurde jedoch regelmässig Bernsteinsäure in reichlicher Menge erhalten, so dass allem Anschein nach überhaupt keine Condensation stattgefunden hatte. Auch diese Versuche sollen unter veränderten Bedingungen fortgesetzt werden.

#### Experimenteller Theil.

##### Condensation von Natriummalonsäureester mit Akonitsäureester.

Im Folgenden soll ausschliesslich dasjenige Verfahren beschrieben werden, welches die beste Ausbeute an Ketonsäure vom Schmp. 189° liefert.

Eine Auflösung von einem Atom Natrium in der 12—15fachen Menge absoluten Alkohols wird mit etwas mehr als einem Molekül Malonsäureester versetzt und 20 Minuten auf dem Wasserbade digerirt. Hierauf fügt man unter starkem Umschütteln ein Molekül Akonitester, der auf etwa 100° vorgewärmt ist, hinzu. Der Alkohol geräth in lebhaftes Sieden, und das Gemisch färbt sich sofort braunroth. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Darauf wird der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und die rückständige, dickflüssige Masse in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein schweres, gelbrothes Oel aus, dessen Menge beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure noch zunimmt. Da dieses Oel sich bei der Destillation auch unter sehr vermindertem Druck zersetzt, wird es direct ohne weitere Reinigung verseift. Man kocht zu diesem Zweck das Oel mit dem 1½fachen Volumen mässig verdünnter Salzsäure (gleiche Volumina reine concentrirte Salzsäure und Wasser) in einem Kolben mit Bischoff'schem Steigrohre. Selbst bei Verarbeitung grösserer Mengen, beispielsweise etwa 400 g, ist in der Regel die Oelschicht schon nach 2—3 Stunden vollständig verschwunden, doch empfiehlt es sich, das Kochen noch einige Stunden fortzusetzen, da alsdann die spätere Krystallisation besser zu verlaufen pflegt. Ist die Flüssigkeit nach vollendeter Verseifung erheblich dunkel gefärbt, so ist es gut, sie noch längere Zeit mit Thierkohle zu kochen. Lässt man die Flüssigkeit darauf in einer flachen Schale erkalten, so beginnt bald eine reichliche Abscheidung von derben, glänzenden Krystallen, die sich nach etwa 12stündigem Stehen nur noch langsam vermehren. Man filtrirt alsdann, dampft das Filtrat etwa auf die Hälfte ein und erhält aus ihm eine zweite Portion von Krystallen, deren Abscheidung jedoch längere Zeit in Anspruch nimmt. Man kann auf diese Weise je nach den Umständen noch zwei bis drei Krystallfractionen gewinnen, doch vollzieht sich die Krystallisation

immer schwieriger, und schliesslich bleibt ein dicker Syrup zurück, der selbst bei langem Stehen in der Winterkälte keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Die Gesamtausbeute an Rohsäure ist in der Regel recht befriedigend.

Um aus dem erhaltenen Säuregemisch die einzelnen Verbindungen zu isoliren, behandelt man zweckmässig zunächst die erste Krystallausscheidung für sich. Dieselbe besteht zum grössten Theil aus Säure (189°), der wechselnde Mengen der beiden Säuren (244°) und (185°) beigemischt sind. Ist in dem Gemisch ziemlich viel Säure (244°) vorhanden, was man einigermaassen an dem Schmelzpunkt der Rohsäure erkennen kann, so löst man die Rohsäure in so viel heissem Wasser auf, dass beim Erkalten keine Krystallisation erfolgt, und lässt die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten. Es scheiden sich dann zunächst derbe, körnige Krystalle ab, die wesentlich aus der hochschmelzenden Säure bestehen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser lässt sich die Säure reinigen und schmilzt schliesslich constant bei 244°.

Nach Entfernung dieser Säure dampft man das Filtrat auf etwa das halbe Volumen ein; beim Erkalten findet eine reichliche Ausscheidung der Ketonsäure statt. Durch wiederholtes Auflösen in heissem Wasser lässt sich die Hauptmenge der Säure leicht auf den richtigen Schmelzpunkt 189° bringen. Man erkennt ihre Reinheit ausserdem daran, dass beim Schmelzen sich keine Spur einer Gasentwicklung bemerkbar macht.

Die jetzt übrig bleibende Lauge, die neben der Säure (189°) hauptsächlich Säure (185°) enthält, vereinigt man mit den später erhaltenen Krystallisationen des Verseifungsproductes und gewinnt aus ihnen zunächst noch etwas von der Ketonsäure. Sobald die abgetrennten Krystalle beim Schmelzen lebhaft Gasentwicklung zeigen, die sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht beseitigen lässt, hat man im Wesentlichen die Säure (185°) vor sich. Man löst diese Krystalle wieder in ihrer Mutterlauge auf und dampft diese sehr stark ein. Lässt man alsdann langsam ohne Umrühren erkalten, so erhält man einen dicken Brei feiner, seideglänzender Nadeln der Säure (185°), der mit derben Krystallen der Säure (189°) durchsetzt ist. Verrührt man jetzt dieses Gemisch nach dem Absaugen mit einer unzureichenden Menge kalten Wassers, so lösen sich die feinen Nadeln auf, während die derben Krystalle ungelöst zurückbleiben. Das Filtrat wird stark eingedampft und derselbe Process wiederholt, bis man schliesslich eine Krystallisation erhält, die völlig frei von derben Krystallen ist und scharf bei 185° unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt.

## Butantetracarbonsäure (244°).

Die Butantetracarbonsäure krystallisiert aus heissem Wasser in rosettförmig verwachsenen, sechseitigen, manchmal ovalen Blättchen; bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels scheidet sie sich in derben, durchsichtigen Krystallen aus.

Sie ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, sehr wenig dagegen in Aether und Chloroform, so gut wie unlöslich in Benzol und Ligroin.

Kurz vor ihrem Schmelzpunkt sintert sie etwas zusammen, höher erhitzt zersetzt sie sich unter starker Bräunung.

Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden Analysen:  
Analysen: Ber. für  $C_8H_{10}O_8$  Proc.: C 41.03, H 4.27; gef. Proc.: C 41.54, 40.75, H 4.39, 4.37.

Das Moleculargewicht der Säure wurde nach der Raoult'schen Methode bestimmt.

Ber. für  $C_8H_{10}O_8$  Mol.-Gew. 234; gef. Mol.-Gew. 230.

Eine Titrirung bestätigte den vierbasischen Charakter der Säure. 0.1605 g Substanz brauchten zur Sättigung 27.7 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Natronlauge statt berechnet 27.43 ccm<sup>1)</sup>.

P. Walden<sup>2)</sup> fand für das elektrische Leitvermögen der Säure den Werth  $K = 0.040$ .

Das Silbersalz der Säure wird aus einer neutralen Lösung ihres Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in der Hitze als weisser, amorpher Niederschlag gefällt. Gegen das Licht ist das Salz beständig, bräunt sich aber bei 100°.

Das Kupfersalz wird in analoger Weise als bläulich-grüner, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag erhalten.

Das Bleisalz stellt ein amorphes, grauweisses Pulver dar. Es scheidet sich auch auf Zusatz von essigsaurem Blei zu einer Lösung der freien Säure ab.

Chlorbaryum bringt in der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure eine schwer lösliche, weisse Fällung hervor.

Von Kaliumpermanganat in Sodalösung wird die Säure nicht angegriffen.

## Anhydrid der Butantetracarbonsäure.

1 g Säure wurde mit 5 — 6 g Acetylchlorid im Rohr auf 100° erhitzt. Das Rohr wurde von Zeit zu Zeit geöffnet, um das Reactionsproduct untersuchen zu können. Die Anhydridbildung ging sehr langsam vor sich und war erst nach 3 Tagen annähernd vollendet. Nach dieser Zeit hatten sich schön ausgebildete, durchsichtige Krystalle im Rohr abgesetzt, die abfiltrirt und mit etwas Sodalösung gewaschen wurden.

<sup>1)</sup> Vergl. Walden, a. a. O.

<sup>2)</sup> Vergl. Walden, a. a. O.

Das Anhydrid ist nahezu unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Chloroform, wenig in absolutem Alkohol, ziemlich leicht dagegen in Aceton. Durch Auflösen in Aceton und Füllen mit Ligroin wurde der Körper in glänzenden Blättchen erhalten, die bei  $172^{\circ}$ – $173^{\circ}$  schmolzen.

Von kalter Natronlauge wird der Körper nur langsam angegriffen; beim Erhitzen erhält man eine Lösung, aus der auf Zusatz von Salzsäure die Säure ( $244^{\circ}$ ) ausfällt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8O_8$  Proc.: C 48.49, H 3.03; gef. Proc.: C 48.76, H 4.00.

Wenn auch die Wasserstoffbestimmung etwas zu hoch ausgefallen ist — leider fehlte es an Material zur Wiederholung der Bestimmung — so lassen doch die Eigenschaften des Körpers sowie die Kohlenstoffbestimmung keinen Zweifel darüber, dass die Substanz das zweifache Anhydrid der Butantetracarbonsäure ist.

#### Ketopentamethyldicarbonsäure ( $189^{\circ}$ ).

Die bei  $189^{\circ}$  schmelzende Säure ist durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Man erhält sie aus heissem Wasser in glänzenden, derben, allseitig wohl ausgebildeten Krystallen, die häufig deutlich oktaëdrischen Habitus zeigen. Sie ist mässig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Aceton und Alkohol, wenig löslich in siedendem Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Ihre empirische Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_7H_8O_5$ , wie folgende Analysen von Proben verschiedener Darstellungen zeigen:

Analysen: Ber. für  $C_7H_8O_5$  Proc.: C 48.84, H 4.65; gef. Proc. C 48.62, 48.71, 48.72, 48.95, H 4.70, 4.76, 4.80, 4.67.

Ein mit den Ergebnissen der Analyse im Einklang stehendes Resultat lieferte die Bestimmung des Molekulargewichtes der Säure nach der Raoult'schen Methode.

Ber. für  $C_7H_8O_5$  Mol.-Gew. 172; gef. Mol.-Gew. 166, 167.

Die Dissociations-Constante der Säure hat nach Walden (a. a. O.) den Werth  $K = 0.08$ .

Der zweibasische Charakter der Säure wurde durch eine Titration festgestellt.

0.1658 g Säure verbrauchten 19.65 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Natronlauge statt berechnet 19.28 ccm.

Silbersalz. Auch die Analyse des Silbersalzes bewies, dass die Säure zweibasisch ist.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8O_5Ag_2$  Proc.: Ag 55.97; gef. Proc.: Ag 55.85, 55.98, 55.78.

Das Salz wurde in der üblichen Weise als schwerer, weisser Niederschlag erhalten. Es färbt sich am Lichte dunkel und verliert bei  $100^{\circ}$  nicht an Gewicht.



In der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure rufen Salzlösungen folgende Niederschläge hervor:

Bleiacetat giebt in der Kälte zunächst keinen, beim Erhitzen aber sofort einen dichten, weissen Niederschlag. Dasselbe findet statt beim Kochen der wässrigen Lösung der freien Säure mit Bleiacetat.

Quecksilberchlorid liefert sofort in der Kälte einen weissen Niederschlag.

Kupferacetat giebt erst beim Erhitzen eine grünlichblaue Fällung.

Chlorbaryum erzeugt in der Kälte bei langem Stehen, in der Hitze sofort einen weissen Niederschlag.

Chlorcalcium scheidet in der Hitze sofort ein hübsch krystallinisches Salz aus.

Eisenchlorid bewirkt in der Kälte sofort einen gelatinösen Niederschlag.

Von Permanganat in Sodalösung wird die Säure rasch angegriffen, jedoch nicht augenblicklich; je nach der Concentration vergehen einige Secunden oder  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Minute, ehe die Entfärbung eintritt.

Versuche, ein Anhydrid der Säure zu gewinnen.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid die Säure in ihr Anhydrid zu verwandeln, gelang nicht. Erhitzt man die Säure mehrere Stunden mit Acetylchlorid auf  $100^{\circ}$ , so bleibt sie unangegriffen; ebenso wenig findet bei  $115^{\circ}$ — $120^{\circ}$  eine bemerkbare Einwirkung statt. Steigert man aber die Temperatur, so tritt zunehmende Verkohlung ein, die bereits bei etwa  $150^{\circ}$  vollständig ist.

Uebrigens verkohlt die Säure auch beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure im Rohr schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, so dass eine Umlagerung der Verbindung in eine isomere auf diesem Wege nicht zu erzielen ist.

Erhitzt man die Säure unter gewöhnlichem Druck über ihren Schmelzpunkt, so tritt völlige Zersetzung ein. Anders verhält sich die Substanz bei der Vacuumdestillation. Bei einem Druck von 30—40 mm siedet dieselbe bei  $230^{\circ}$ — $260^{\circ}$ ; es geht zunächst in die Vorlage eine ziemliche Menge Wasser über, darauf folgt ein öliges Destillat, welches bereits im Abflussrohr krystallinisch erstarrt, zum Schluss tritt starke Verkohlung ein; es empfiehlt sich daher, nur kleine Portionen der Säure auf einmal möglichst rasch zu destilliren.

Das Destillat schmilzt gewöhnlich unscharf zwischen  $150^{\circ}$ — $160^{\circ}$ . Durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser oder Essigester kann man aus diesem Product nicht unbeträchtliche Mengen unveränderter Säure zurückgewinnen. In den Laugen findet sich eine neue Substanz, die in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $140^{\circ}$  krystallisirt. Diese lösen sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung auf, stellen also

nicht das gesuchte Anhydrid der ursprünglichen Säure, sondern eine neue Säure dar. Die Nadeln sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigester, unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die Untersuchung dieser Verbindung, von der sich nur schwierig grössere Mengen im Zustande völliger Reinheit gewinnen lassen, ist noch nicht so weit fortgeschritten, um über ihre Constitution mit einiger Sicherheit urtheilen zu können.

#### Dimethylester der Säure (189<sup>o</sup>).

Um die Säure (189<sup>o</sup>) in ihre Ester überzuführen, wurde sie in einem Ueberschuss des betreffenden Alkohols aufgelöst, darauf bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäuregas in die Flüssigkeit geleitet, und zum Schluss das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaction wurde der überschüssige Alkohol zum grössten Theil abgedunstet, und der Ester durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Die so gewonnenen Ester stellen schwere, wenig gefärbte Oele dar, die in Wasser nicht unerheblich löslich sind. Der Diäthylester bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, der Dimethylester erstarrt dagegen allmählich zu einer strahligen Krystallmasse.

Aus siedendem Ligroin, in dem er schwer löslich ist, erhält man den Dimethylester völlig rein in Form von flachen, weissen, federförmig verwachsenen Nadeln, die constant bei 63<sup>o</sup>—64<sup>o</sup> schmelzen. Eine wässrige Lösung der Krystalle reagirt neutral; auf Zusatz von concentrirter Sodalösung scheidet sich aus ihr der Ester in flachen, glänzenden Blättchen wieder aus.

Der Dimethylester wurde analysirt.

Analyse: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub> Proc.: C 54.00, N 6.00; gef. Proc.: C 53.75, N 6.00.

#### Oxim des Diäthylesters der Säure (189<sup>o</sup>).

Um den Diäthylester der Ketonsäure in sein Oxim zu verwandeln, wendet man das Hydroxylamin zweckmässig in Form einer alkoholischen Lösung der freien Base an. Aequimoleculare Mengen von Hydroxylamin und Diäthylester, in Alkohol gelöst, wurden kurze Zeit auf dem Wasserbade digerirt, und darauf der Alkohol in einer Schale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es hinterblieb ein bräunliches Oel, welches rasch fast vollständig zu büschelförmig vereinigten Nadeln erstarrte. Geringe anhaftende Oelmengen wurden durch Aufstreichen auf Thon beseitigt, die rückständige Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Am besten gelang die Krystallisation, wenn die Substanz in lauwarmem, etwa 60—70procentigem Alkohol gelöst, und die Flüssigkeit in Vacuum über Schwefelsäure gestellt wurde.

Nach dreimaliger Wiederholung der Operation schmolz der Körper constant bei 74<sup>o</sup>.

Dass das Oxim des Diäthylesters der Ketonsäure vorlag, zeigte eine Stickstoffbestimmung.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}NO_5$  Proc.: N 5.76; gef. Proc.: N 6.06.

Das Oxim krystallisirt in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadelchen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist es sehr schwer löslich, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Als Oxim eines Esters löst es sich nicht in kalter Soda, wohl aber in Natronlauge.

#### Hydrazon des Diäthylesters der Säure (1890).

Zum weiteren Beweis der Ketonnatur der Säure (1890) wurde das Hydrazon ihres Diäthylesters dargestellt. Dasselbe bildet sich sehr leicht, wenn man äquimoleculare Mengen von Ester und freiem Phenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung wenige Augenblicke auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei gelber Nadeln, die mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $105^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{23}N_2O_4$  Proc.: N 8.81; gef. Proc.: N 9.14.

Frisch dargestellt besitzen die Krystallnadeln des Hydrazons eine rein gelbe Farbe, aber schon nach wenigen Stunden beginnen sie zu dunkeln und klebrig zu werden, und nach etwa 2—3 Tagen sind sie in eine braune Schmiere verwandelt. Merkwürdigerweise geht diese Zersetzung anscheinend schneller vor sich, wenn der Körper über Schwefelsäure aufbewahrt wird, als wenn er unbedeckt an freier Luft steht.

#### Oxydation der Säure (1890).

Das Verhalten der Ketonsäure gegen oxydirende Agentien wurde bis jetzt nur flüchtig untersucht.

Um die Wirkungsweise des Kaliumpermanganats zu prüfen, liess man zu einer Lösung der Säure in überschüssiger Soda bei gewöhnlicher Temperatur langsam eine 2procentige Lösung von Permanganat tropfen. Nachdem die  $1\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge der angewandten Säure an Permanganat verbraucht war, schien die Oxydation beendet zu sein. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde etwas eingedampft, mit Salpetersäure genau neutralisirt und darauf mit essigsaurem Blei gefüllt. Der dicke, gelblichweisse Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei schied nach starker Concentration beim Erkalten schöne, weisse Krystalle in grosser Menge ab. Aus Wasser einmal umkrystallisirt, zeigten sie alle Eigenschaften der Oxalsäure. Eine genau stimmende Analyse des Kalksalzes der Säure bestätigte das Vorliegen von Oxalsäure.

Besonders leicht wird die Ketopentamethyldicarbonsäure von Salpetersäure angegriffen. Erwärmt man die Säure gelinde mit mässig verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.2), so findet plötzlich eine stürmische Entwicklung von Stickoxyden statt. Auch in der Kälte wird die Säure, nur langsamer, in gleicher Weise durch Salpetersäure zersetzt. Unter den Producten der Oxydation konnte auch in diesem Falle Oxalsäure in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden, daneben entsteht eine andere Säure, die noch nicht untersucht worden ist.

Auch die Untersuchung der Reductionsproducte der Keton säure, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten werden, steht noch aus.

Versuche zur Condensation von Natriumäthyltricarbonsäureester mit Akonitsäureester.

Anhangsweise mögen noch einige Worte Platz finden über vorläufige Versuche, durch Einwirkung von Natriumäthyltricarbonsäureester auf Akonitsäureester und Verseifung des Reactionsproductes zu einer Pentaentacarbon säure zu gelangen. Die Ausführung der Condensation und der Verseifung geschah in genau der gleichen Weise, wie es oben für die Darstellung der Butantetracarbonsäure angegeben ist. Bemerket sei dabei, dass es keinen Unterschied machte, ob bei der Condensation die Componenten unter Abkühlung oder heiss zusammengebracht wurden.

Nach Beendigung der Verseifung schieden sich aus der erkalteten salzsauren Flüssigkeit regelmässig grosse Mengen langer, sehr feiner, büschelförmig verwachsener Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei  $180^{\circ}$ — $183^{\circ}$  schmelzen.

Das normale Product der Reaction würde Pentaentacarbon säure sein, die analytischen Daten stimmten jedoch besser für Bernsteinsäure.

Analyse: Ber. für  $C_4H_6O_4$  Proc.: C 40.67, H 5.09; ber. für  $C_{10}H_{12}O_{10}$  Proc.: C 41.10, H 4.11; gef. Proc.: C 40.71, 40.88, 40.50, H 5.57, 5.20, 5.24.

Noch deutlicher zeigte eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode, dass die vorliegende Säure nicht die erwartete Pentacarbonsäure war.

Ber. für  $C_4H_6O_4$  Mol.-Gew. 118; ber. für  $C_{10}H_{12}O_{10}$  Mol.-Gew. 292; gef. Mol.-Gew. 101.

Zur weiteren Identificirung wurden mehrere Salze der Säure dargestellt und mit den entsprechenden Salzen aus reiner Bernsteinsäure verglichen. Es ergab sich nirgends ein Unterschied und sämmtliche Analysen lieferten die für bernsteinsaure Salze geforderten Zahlen:

Silbersalz: Ber. 65.00 pCt., gef. 64.73 pCt. Ag.

Bleisalz: > 64.01 > > 63.95, 63.86 pCt. Pb.

Zinksalz: > 35.88 > > 36.08, 35.91 > Zn.

Endlich wurde noch die Löslichkeit von reiner Bernsteinsäure und der fraglichen Säure bestimmt, und gleichfalls vollkommene Uebereinstimmung gefunden.

100 Theile Wasser von 17° lösten 6.21 Theile Bernsteinsäure,  
100 » » » 17°.5 » 6.51 » »Pentacarbonsäure«.

Es hätte somit kein Zweifel an der Identität beider Säuren bestehen können, wenn nicht der Krystallhabitus der fraglichen Säure von dem der Bernsteinsäure durchaus verschieden gewesen wäre. Denn während bekanntlich Bernsteinsäure in derben Prismen krystallisirt, schied sich jene Säure sowohl aus heissen Lösungen wie auch aus langsam verdunstenden stets in kugelförmigen Aggregaten dünner, zum Theil haarfeiner Nadeln aus, und weder häufiges Umkrystallisiren, noch Zusatz von Bernsteinsäure bewirkte eine Aenderung der Krystallisation.

Es blieb mithin nur noch die Annahme übrig, dass eine geringe Beimengung einer fremden Säure, die durch Umkrystallisiren nicht wegzuschaffen war, die Krystallform der Bernsteinsäure in dieser eigenthümlichen Weise veränderte. Hr. Prof. O. Lehmann<sup>1)</sup> hatte die Güte, hierüber Versuche anzustellen, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin. Dieselben ergaben die Richtigkeit jener Vermuthung, und zwar ist es wahrscheinlich eine Beimengung von Akonitsäure, welche die Aenderung der Krystallform veranlasst; wenigstens krystallisirt Bernsteinsäure, der man geringe Mengen Akonitsäure zugesetzt hat, in ganz ähnlicher Weise.

Das Auftreten der Bernsteinsäure ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt keine Condensation zwischen dem Akonitester und dem Aethenyltricarbonsäureester stattfindet; letzterer liefert dann bei der Verseifung die Bernsteinsäure. Ob die gewünschte Condensation sich unter anderen Bedingungen erzielen lässt, sollen weitere Versuche lehren.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 74. Otto Fischer und Otto Heiler: Ueber Oxydationsproducte der Orthodiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

O. Fischer und E. Hepp<sup>2)</sup> haben den sicheren Nachweis gebracht, dass das von P. Griess entdeckte rothe Oxydationsproduct von *o*-Phenylendiamin mit Eisenchlorid das salzsaure Salz eines Dia-

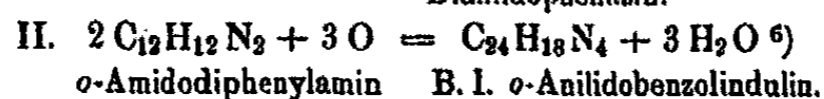
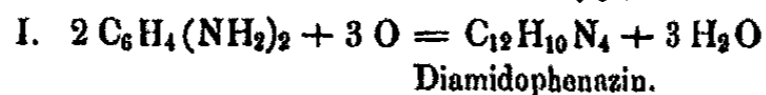
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 355 u. 23, 841.

midophenazins ist. Letzteres wurde in Monamidophenazin übergeführt und aus diesem mittels salpetriger Säure Phenazin gewonnen. Es wurde ferner nachgewiesen, dass beide Amidogruppen benachbart sind, da das Diamidophenazin mit Benzil die Hinsberg'sche Chinoxalinreaction giebt. Die Stellung der beiden Amidogruppen ist jedoch noch nicht sicher bestimmt. Die Amidoreste können entweder die 1, 2- oder die 2, 3-Stellung einnehmen. Für die 2, 3-Stellung spricht vielleicht die Oxydation der Diamidoparatoluylsäure, welche Fr. Kehrmann<sup>1)</sup> ausgeführt hat, wenn auch keineswegs irgend ein Beweis für den Zusammenhang dieses Productes mit dem Diamidophenazin erbracht ist.

Später<sup>2)</sup> hat M. Schöpff bei der Oxydation des *o*-Amidodiphenylamins mit Eisenchlorid braune Nadeln mit grünlichem Reflex erhalten, deren Bildung er analog der Oxydation des *o*-Phenylendiamins auffasst. Dann haben O. Fischer und L. Sieder<sup>3)</sup> gefunden, dass bei der Oxydation des Metaparatoluylendiamins, sowie des *o*-Amidoditolylamins rothe Körper entstehen, welche sauerstoffhaltig sind; endlich wurde<sup>4)</sup> mitgetheilt, dass bei der Oxydation des Methylphenylendiamins mit Eisenchlorid metallisch glänzende, dunkelrothe Nadeln entstehen, und die nähere Untersuchung vorbehalten. Das hat nun die Herren Kehrmann und Messinger<sup>5)</sup> nicht abgehalten, zwei Monate später hierüber eine ebenfalls vorläufige Mittheilung zu machen.

Gleichzeitig führen sie Versuche an über die Oxydation des *o*-Aethylphenylendiamins, sowie des *o*-Amidodiphenylamins und kommen auf Grund von mangelhaften Analysen zu sehr eigenthümlichen, allerdings auch wieder vorläufigen, Resultaten. Bei der Oxydation dieser Substanzen soll Ammoniak austreten und eigenthümliche Azoniumbasen entstehen, deren salzsaure Salze noch Sauerstoff enthalten sollen. Hätten diese Herren ihre Substanzen genauer analysirt, so würden sie nicht zu solchen Vorstellungen gekommen sein. Wir werden zeigen, dass weder bei der Oxydation des Methylphenylendiamins noch bei der des *o*-Amidodiphenylamins Stickstoff austritt, dass vielmehr, wie M. Schöpff, der Entdecker des *o*-Amidodiphenylamins, richtig vorausgesagt hat, der Vorgang bei der Oxydation dieses Amins vollkommen dem Vorgang bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins entspricht. (O. Fischer und E. Hepp.)



<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1933.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1843.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 3798.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1843.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. 46, 566.

<sup>6)</sup> s. über die Nomenklatur O. Fischer und E. Hepp, Ann. d. Chem. 278.

Oxydation des Monomethyl-*o*-phenylendiamins.

3 g der Base wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 5 g concentrirter Salzsäure und 13 g concentrirter Eisenchloridlösung tropfenweise hinzugefügt. Die Mischung färbt sich alsbald intensiv roth und scheidet nach kurzer Zeit einen Krystallbrei von grünen, metallisch glänzenden Nadelchen des salzsauren Salzes der Oxydationsbase ab. Dasselbe ist nach dem Auswaschen mit Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure eisenfrei und wurde noch mehrmals durch Umkrystallisiren aus 90 procentigem Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure gereinigt. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator besass das Salz die Zusammensetzung  $C_{14}H_{16}N_4Cl + HCl + 2H_2O$ .

Analyse: Gef. Proc.: C 48.87, H 5.4, N 16.2, Cl 20.6; ber. Proc.: C 48.4, H 5.7, N 16.1, Cl 20.4.

Die Substanz gab nach dem Trocknen bei  $120^\circ$ .

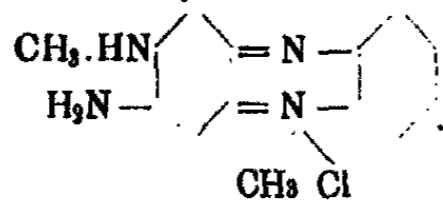
Analyse: Gef. Proc.:  $H_2O$  10.26; ber. Proc.:  $H_2O$  10.37.

Das Salz enthält also 4 Stickstoff- und 2 Chloratome, während das aus wenig Wasser krystallisirte Salz nach Kehrmann und Messinger 3 Stickstoffatome und 1 Chloratom enthalten soll. Die Farbe des Salzes in Wasser und Alkohol ist intensiv roth, in conc. Schwefelsäure schön rosafarbig.

Dem Verhalten der entsprechenden Base nach liegt das Salz einer kräftigen Ammoniumbase vor. So kann man die Base nicht mit Ammoniak, sondern nur mit starker Kali- oder Natronlauge abscheiden; dieselbe bildet so ein schwarzes, harziges, in Wasser leicht lösliches Product, welches sehr zersetzlich ist. Wir haben trotzdem versucht, die Base zu analysiren und verfahren in folgender Weise: Das krystallisirte salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst, dann zunächst mit Ammoniak neutralisirt und mit verdünnter Natronlauge die Base gefällt. Das grünschwarze Oel wird beim Reiben mit einem Glasstab zu einem festen, rothen Pulver, welches sofort abgesaugt und mit Ammoniakwasser ausgewaschen wurde. Das rothe Pulver wurde dann einige Tage über Aetzkali im ausgesaugten Exsiccator getrocknet.

Analyse: Gef. Proc.: C 68.4, H 5.7, N 22.9; ber. für  $C_{28}H_{30}N_8O$  Proc.: C 68.3, H 6.1, N 22.7.

Soviel sich nach diesen Befunden ergibt, ist das oben erwähnte Hydrochlorat das Salz einer Azoniumbase,  $C_{14}H_{16}N_4O$



Es würde der Vorgang also vollständig

entsprechen der Oxydation gewisser *o*-Diamine zu Safraninen. Die

Zusammensetzung der Base entspricht aber nicht der einfachen Formel  $C_{14}H_{16}N_4O$ , die vielleicht nur in wässriger Lösung existirt, sondern der Anhydridformel  $C_{28}H_{30}N_8O$ .

Oxydation des *o*-Amidodiphenylamins.

Die verdünnte alkoholische Lösung des *o*-Amidodiphenylamins wurde unter häufigem Umschütteln tropfenweise mit Eisenchloridlösung versetzt, wodurch sich aus der dunkelroth gefärbten Lösung schon nach kürzerer Zeit ein grünlich-brauner, krystallinischer Niederschlag abschied. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniak gekocht. Man erhält so einen ziegelrothen Niederschlag, der aus einem Gemenge der Base und Eisenoxydhydrat besteht. Der scharf getrocknete Niederschlag wurde mit Benzol ausgekocht. Aus der abfiltrirten und eingeeengten Lösung schieden sich schöne braunrothe Blättchen von hohem Schmelzpunkt (bei  $240^{\circ}$  trat noch kein Schmelzen ein, während nach Kehrman und Messinger die Substanz bei  $188-190^{\circ}$  schmelzen soll) ab. Die Substanz wurde zur Analyse mehrmals aus Benzol oder Alkohol krystallisirt.

Analyse: Gef. Proc.: C 78.95, H 5.24, N 15.43; ber. für  $C_{24}H_{18}N_4$  Proc.: C 79.56, H 4.97, N 15.47.

Die Base ist also sauerstofffrei. Es ist der Vorgang ihrer Bildung vollkommen analog, wie bereits bemerkt, der Bildung des Diamidophenazins aus *o*-Phenylendiamin.

Die Base löst sich in conc. Schwefelsäure mit violettrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser beständig ist und keine Fluorescenz zeigt. Die Base löste sich mit brauner Farbe in Alkohol, Benzol und Aether, in Wasser ist sie unlöslich.

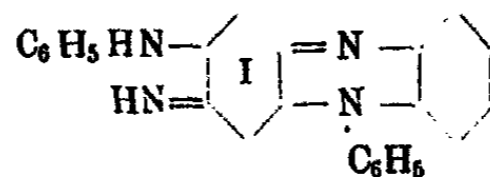
Salzsaures Salz.

Hierzu wurde die Base in heissem Alkohol gelöst und conc. Salzsäure zugegeben, wobei sich nach dem Erkalten das Salz in schönen, glänzenden, braunrothen Blättchen abschied, welche nochmals umkrystallisirt und getrocknet, in schönen cantharidengrünen Blättchen gewonnen wurden.

Das bei  $120^{\circ}$  getrocknete Salz ergab:

Analyse: Gef. Proc.: N 13.85, Cl 8.88; ber. für  $C_{24}H_{18}N_4HCl$  Proc.: N 14.05, Cl 8.91.

Wie sich durch Spaltung der Base mit Mineralsäuren ergibt, ist dieselbe ein Anilidobenzolindulin. Sie ist isomer mit dem von O. Fischer und Hepp beschriebenen Amidophenylindulin,  $C_{24}H_{18}N_4$ . Ihre Constitution wird demgemäss durch das Schema:

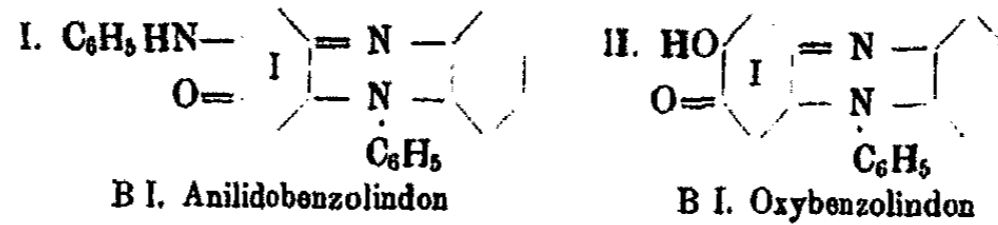


B I. Anilidophenylindulin

ausgedrückt.



Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 150—160° lassen sich, je nachdem man verfährt, 2 Benzolindone erhalten:



#### Darstellung der Spaltungsproducte.

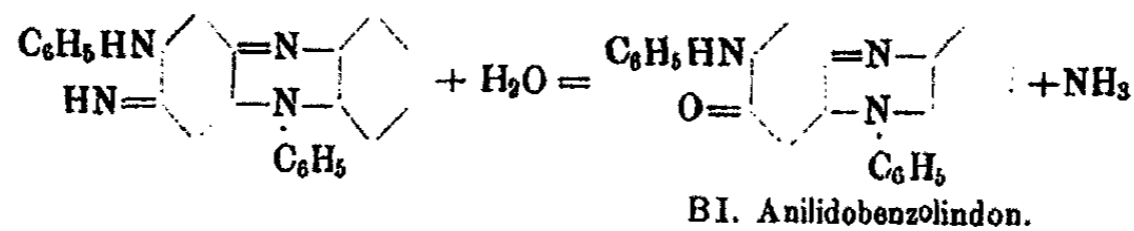
2—3 g Oxydationsproduct werden mit etwas Alkohol und 10 bis 12 ccm verdünnter Schwefelsäure im Einschlussrohr auf 160° erhitzt. Hierbei entstehen zwei verschiedene Körper, von welchen je nach der Dauer des Erhitzens der eine oder andere in grösserer Menge auftritt.

Erhitzt man ca. 3 Stunden, so schlägt die anfangs violettrothe Farbe des Röhreninhaltes in eine braunrothe um und es scheiden sich grünliche Krystalle ab. Beim Versetzen des Inhaltes mit überschüssiger Natronlauge fällt ein brauner flockiger Niederschlag heraus, während die alkalische Lösung sehr schwach roth gefärbt ist.

Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt.

Analyse: gef. Proc.: N 12.11; ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$  Proc.: N 11.57.

Der Vorgang ist so zu deuten, dass Ammoniak austritt, welches auch nachgewiesen werden konnte, und Sauerstoff hierfür eintritt, was folgender Gleichung entspricht:

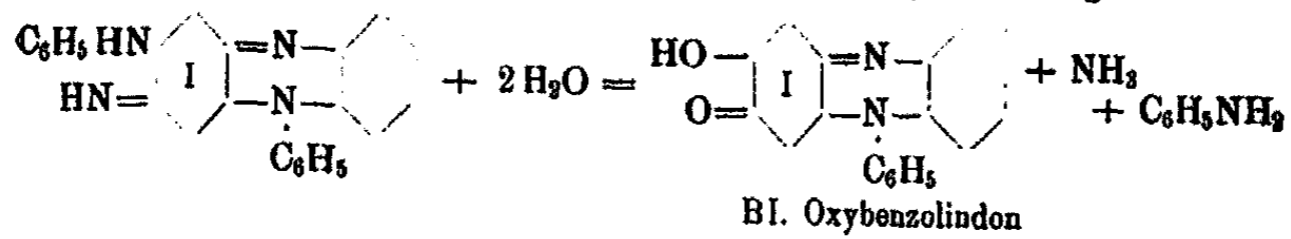


Das B I. Anilidobenzolindon ist eine braune, in Nadelchen krystallisirende Substanz, welche, aus Benzol krystallisirt, einen bläulichen Oberflächenschimmer besitzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, welche Lösung beim Verdünnen mit Wasser roth wird.

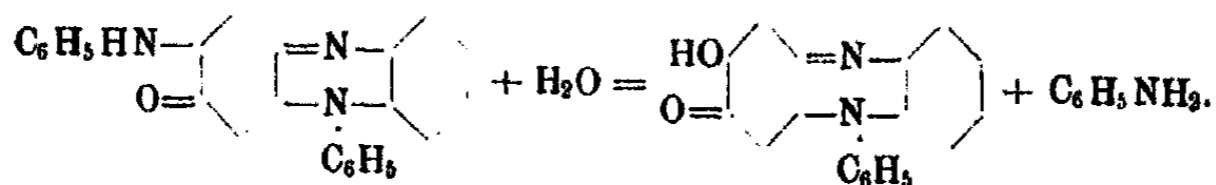
Erhitzt man ca. 5—6 Stunden auf 160°, so schlägt die anfängliche Farbe vollständig in gelbbraun über und beim Behandeln mit Natronlauge geht der grösste Theil in Lösung, welche letztere roth gefärbt ist. Beim Zusatz von Essigsäure fällt ein orangerother Niederschlag heraus, der nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, orangerothern, glänzenden Nadelchen krystallisirt.

Analyse: Gef. Proc.: C 73.74, H 4.40, N 9.99; ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  Proc.: C 75, H 4.17, N 9.72.

Aus dem Resultate der Analyse, sowie aus dem Umstande, dass beim Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Lösung des Röhreninhalts im Destillat Anilin nachgewiesen werden konnte, ist zu schliessen, dass dieses letztere Spaltungsproduct ein Oxybenzolindon vorstellt und der Process im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht:



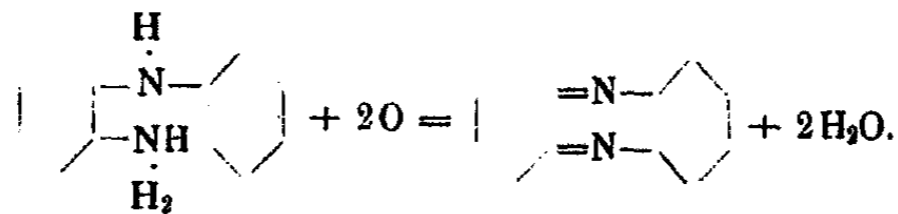
oder:



#### Phenazin aus *o*-Amidodiphenylamin.

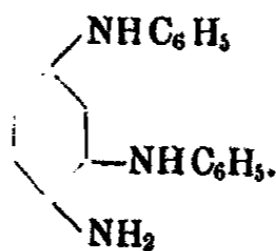
1 g Base wurde mit der ca. 10fachen Menge Bleioxyd gut gemischt und in einer kleinen Retorte vorsichtig erhitzt. Hierbei destillirte ein rothgelbes Oel über, welches zum Theil schon im Halse der Retorte krystallinisch erstarrte. Dieses Destillat lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol und wenig Wasser schöne hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, welche letzterer genau dem des Phenazins entspricht. Das Product löste sich in conc. Schwefelsäure blutroth und beim Verdünnen mit Wasser mit gelber Farbe.

Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:



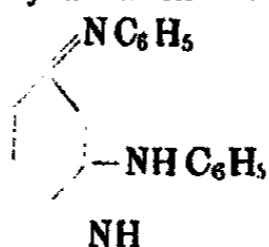
#### Oxydation von *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin.

Dieses Amin aus *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin durch Reduction gewonnen (s. Ann. d. Chem. 255, 144) ist gewissermassen als Anilido-*o*-amidodiphenylamin zu betrachten



Dasselbe lässt sich sehr leicht zu einem schönen blauen Farbstoff oxydiren, der nach seinen Eigenschaften der Indulingruppe zuzuzählen

ist. Jedoch verhält sich das Amin auch wie ein Paradiamin und kann durch vorsichtige Oxydation in ein Anilidophenylchinondiimid



übergeführt werden.

1 Theil *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin, in 50 Theilen Aether gelöst, wurde allmählich mit 15 Theilen käuflichem Bleisuperoxyd versetzt und die Flüssigkeit etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde kalt geschüttelt. Die Lösung wird schön orangefarben. Die ätherische Lösung wurde verdampft und der halb feste Rückstand mit warmem Petroläther behandelt. Dabei bleibt etwas Harz ungelöst, während aus der klaren Ligroinlösung nach längerem Stehen in der Kälte allmählich schöne orangerothe concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt  $98^{\circ}$  sich abscheiden.

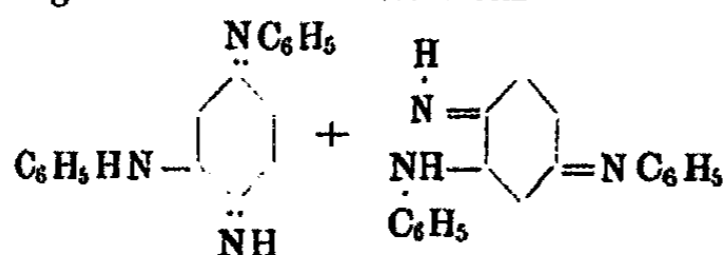
Analyse: gef. Proc.: C 79.3, H 6.0; ber. für  $C_{18}H_{15}N$  Proc.: C 79.1, H 5.5.

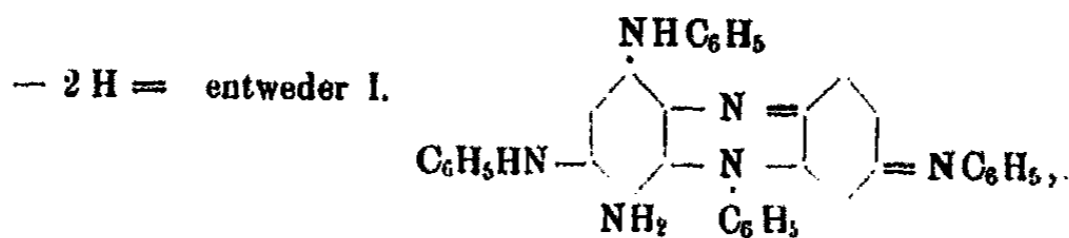
Dieses Chinonimid geht schon beim Erwärmen mit Eisessig oder überhaupt in saurer alkoholischer Lösung nach kurzer Zeit in den erwähnten blauen Farbstoff über, der sich auch direct aus dem *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin mit Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln gewinnen lässt. So erhält man direct das sehr schwer lösliche Nitrat durch vorsichtiges Oxydiren des Triamins mit verdünnter Salpetersäure.

Die Base des Farbstoffes wird am leichtesten rein aus dem Zwischenproduct (Anilidophenylchinondiimid) gewonnen, indem man die Eisessiglösung desselben einige Zeit bei  $50^{\circ}$  digerirt, dann mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge fällt. Durch Aufnehmen in Benzol, worin sich die Base mit stark rothvioletter Farbe löst, wurden schöne bronceglänzende Prismen gewonnen, deren Schmelzpunkt bei  $235^{\circ}$  liegt. In Alkohol löst sich die Base mit blauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure violettroth, beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit blauer und scheidet das Sulfat in Flocken ab.

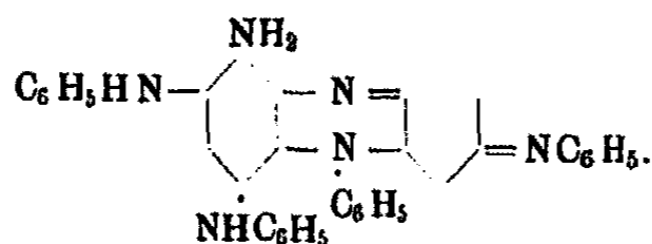
Analyse: Gef. bei  $120^{\circ}$  getrocknet Proc.: C 78.8, H 5.6, N 15.2; ber. für  $C_{26}H_{23}N_6$  Proc.: C 79.4, H 5.1, N 15.5.

Seiner Bildungsweise gemäss dürfte dieses Indulin demgemäss in folgender Weise aufzufassen sein:

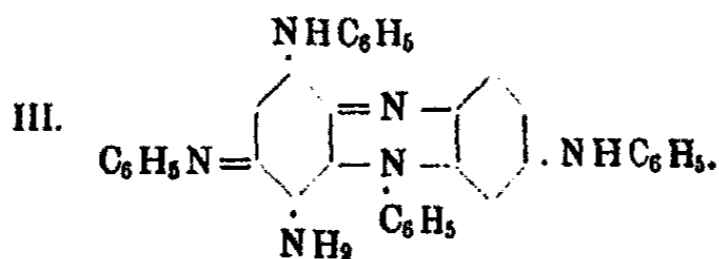




oder die isomere Form II.:



In Formel I. könnte natürlich die Chinonimidbindung auch mit dem andern Benzolkern stattfinden:



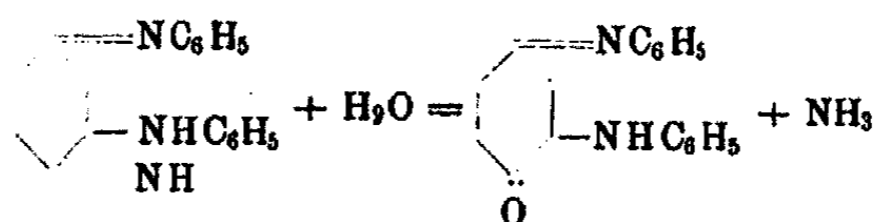
Die zwei Wasserstoffatome, welche nach obiger Gleichung austreten, verwandeln ein drittes Molekül Anilidochinonphenyldiimid in die Leukobase Amido-*m*-diphenylphenylendiamin. Letzteres liess sich auch aus der Benzolmutterlauge der Farbbase gewinnen.

Bemerkenswerth ist ferner die Beobachtung, dass *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamin mit salpetriger Säure nicht etwa als Orthodiamin reagirt, sondern als Paradiamin. Man erhält daraus nicht etwa eine Azimidoverbindung, sondern ein Chinonimid (Anilidochinonphenylimid).

2 g der Base wurden in einem halben Liter Wasser unter Zusatz von 10 g concentrirter Salzsäure gelöst und dazu nach gutem Abkühlen eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 50 g Wasser allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich blau; nach 20 Minuten wurde alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether extrahirt. Nach dem Behandeln des Aetherrückstandes mit Ligroin erhält man ziegelrothe Krystallwarzen vom Schmp. 125°. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe; beim Eingiessen in Wasser erhält man eine violette Lösung. In Eisessig löst sich das Product mit blauer Farbe, indem es in einen Farbstoff übergeht.

Analyse: Gef. Proc.: C 78.7, H 5.4, N 10.7; ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 78.8, H 5.1, N 10.2.

Die salpetrige Säure eliminirt also eine Stickstoffgruppe. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch Oxydation Anilidophenylchinondiimid, in welchem dann die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird.



Anilidochinonphenylimid.

Die Versuche über die Oxydationsproducte des *p*-Amidodiphenyl-*m*-phenylendiamins rühren zum Theil von Hrn. Dr. S. Hegel her.

Ueber die Oxydationsproducte des *m-p*-Toluylendiamins sowie des *o*-Amidoditolylamins<sup>1)</sup> hoffen wir bald Weiteres mitzutheilen; entgegen den Mittheilungen von Kehrman und Messinger<sup>2)</sup>, welche diese Substanzen den Azoniumbasen zutheilen wollen, halten wir dieselben nach ihrem Verhalten zu der Klasse der Benzolindone gehörig.

#### 75. M. Schmoeger: Ueber den Phosphor im Moorboden.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Es ist durch verschiedene Autoren festgestellt, dass man durch directe, kalte Extraction des Moorbodens mit starken Mineralsäuren (12procentige Salzsäure) wesentlich weniger Phosphorsäure erhält, als bei der Analyse des veraschten Moores.

C. Eggertz und L. F. Nilson<sup>3)</sup> erklären dies damit, dass ein Theil des vorhandenen Phosphors einen constituirenden Bestandtheil des organischen Radicals der »Mullkörper« ausmacht, dass der andere, direct extrahirbare Theil dagegen von vornherein in Phosphorsäure gebunden vorhanden ist. Unter Mullkörper versteht Eggertz die humusartige Substanz, die erhalten wird durch Behandeln des mittels kalter, verdünnter Salzsäure extrahirten Bodens mit kaustischem Ammoniak und Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure (Grandeau's *matière noire*).

In einer ausführlichen Abhandlung »Ueber die Phosphorsäure im Moorboden und ihre Bestimmung« schliesst sich C. L. Wiklund<sup>4)</sup> der Ansicht von Eggertz an, dass im Moorboden ein Theil des vorhandenen Phosphors in Form von organischen Verbindungen vor-

<sup>1)</sup> O. Fischer und L. Sieder, diese Ber. 23, 3798.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 46, 566.

<sup>3)</sup> Meddelanden från Königl. Landbruks-Academiens Experimentalfält. Stockholm 1888, No. 3 und 1889 No. 7. Referat in Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie 1889, S. 75 und 664.

<sup>4)</sup> Mittheilungen der Moorversuchsstation zu Bremen von Professor Fleischer, Berlin 1891.

handen ist (ohne sich näher über diese Form auszusprechen). Beide Autoren wenden sich gegen die Ansicht, dass die Phosphorsäure etwa nur infolge des Absorptionsvermögens des Bodens unvollständig durch Salzsäure extrahirt wird, und führen dafür experimentelle Beweise an.

Van Bemmelen <sup>1)</sup> glaubt dagegen, dass die schwer extrahirbare Phosphorsäure als solche von dem »colloidalen Humat-Silicat-Complex« im Boden zurückgehalten werde, dass also die im colloiden Zustande vorhandene Kieselsäure, Humussubstanz etc. die Phosphorsäure absorbiren.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fleischer habe ich versucht, die Frage, in welcher Form der nicht direct durch Säuren extrahirbare Phosphor vorhanden ist, auf experimentellem Wege zu beantworten.

Die nachstehende Mittheilung ist als eine vorläufige zu betrachten, ich möchte mir durch dieselbe die ungestörte, weitere Bearbeitung des Gegenstandes in der von mir eingeschlagenen Richtung sichern.

Dass man aus veraschtem Moor durch Extrahiren mit Salzsäure in der Kälte die Gesamtposphorsäure (aus dem unversehrten Moor dagegen wesentlich weniger) erhält, geht zunächst aus folgendem Versuch hervor.

a) 22.0 g wasserfreies Moor (aus den sog. Anhalt-Bernburg'schen Seeländereien bei Frohse) wurden verascht, die Asche mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne eingedampft, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und nach theilweisem Verdampfen derselben die Lösung zu 500 ccm gebracht. In je 200 ccm des Filtrates (entsprechend 8.8 g Substanz) wurde die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

Analyse: gefunden: 1) 0.0435, 2) 0.0445 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0281$  g  $P_2O_5 = 0.320$  pCt. Gesamtposphorsäure.

b) 44.1 g Moor wurden verascht. Die Asche wurde 24 Stunden mit 500 ccm 12procentiger Salzsäure in der Kälte behandelt, filtrirt, vom Filtrat 400 ccm eingedampft, der Rückstand nach Erhitzen mit Schwefelsäure (und Salpetersäure) zu 250 ccm gelöst und in je 100 ccm (entsprechend 14.1 g Substanz) die Phosphorsäure bestimmt.

Analyse: Gefunden: 1) 0.0735, 2) 0.0730 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0469$  g  $P_2O_5 = 0.332$  pCt.  $P_2O_5$ , durch kalte 12procentige Salzsäure extrahirbar.

c) 44,1 g Moor wurden direkt mit 506 ccm <sup>1)</sup> 12procentiger Salzsäure 24 Stunden in der Kälte behandelt. 400 ccm des Filtrates

<sup>1)</sup> Landwirthschaftliche Versuchstationen 1890, S. 347.

<sup>2)</sup> Bei den im Verlauf dieser Arbeit vorgenommenen Extraktionen mit Salzsäure wurde das von den eingangs erwähnten Autoren vorgeschlagene Verhältniss von 1 g Substanz auf 10 ccm Flüssigkeit (12procentige Salzsäure) nicht genau (sondern nur ungefähr) innegehalten, weil das Moor im luft-

wurden eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt, nach Zerstörung der organischen Substanz zu 500 ccm gelöst und je 200 ccm (entsprechend 13,9 g Substanz) untersucht.

Analyse: gefunden: 1) 0.0350, 2) 0.0355 g  $Mg_2P_2O_7$  — 0.0226 g  $P_2O_5$  = 0.162 pCt.  $P_2O_5$ , durch kalte 12procentige Salzsäure direct extrahirbar.

Also:

- a) im veraschten Moor durch Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure . . . . . 0.320 pCt.  $P_2O_5$ ,
- b) im veraschten Moor durch Extrahiren mit kalter Salzsäure . . . . . 0.332 pCt. »
- c) durch Extraction des unveraschten Moores mit kalter Salzsäure . . . . . 0.162 pCt. »

Die kleine Differenz zwischen den Procentzahlen bei a) und b) liegt innerhalb der analytischen Fehlergrenze. —

Zur Beantwortung der Frage: Wird der durch Salzsäure nicht direct extrahirbare Phosphor in Form von Phosphorsäure nur durch Absorption festgehalten, stellte ich folgende zwei Versuche an:

I. a) 90.5 g Moor (aus Cunrau I.) wurden mit 1000 ccm 12procentiger Salzsäure 24 Stunden in der Kälte behandelt. Hierauf wurde filtrirt, 500 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft, nach Zerstörung der organischen Substanz zu 250 ccm gebracht und in je 100 ccm des Filtrates (entsprechend 18.1 g Substanz) die Phosphorsäure bestimmt.

trocknen Zustand abgewogen wurde. Die im Text diesbezüglich angeführten Zahlen sind erhalten durch Umrechnung auf Trockensubstanz. Bei der Zahl der ccm Lösungsmittel ist das hygroskopische Wasser des Moores mit in Anrechnung gebracht.

Zur Zerstörung der organischen Substanz im Salzsäureextract wurde beim Eindampfen Schwefelsäure im Ueberschuss (und Salpetersäure) zugesetzt und schliesslich nach Zugabe von etwas Salpetersäure auf dem Sandbade bis zum beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt. Färbt sich hierbei der Schaleninhalt noch schwarz, so wird von Neuem etwas Salpetersäure zugefügt und wie vorher erhitzt. Dies wird eventuell wiederholt bis die gelbe Farbe bleibt.

Nur mit Salpetersäure (oder auch chlorsaurem Kali) behandelte Extracte färben sich bei der vorstehend beschriebenen Operation noch ganz schwarz.

Das Verfahren hat noch das Angenehme, dass man die bei der Phosphorsäurebestimmung mittels Molybdänlösung schädliche Salzsäure los wird. Das Erhitzen mit Schwefelsäure kann in Porzellanschalen geschehen, ein lästiges Spritzen oder Stossen findet dabei nicht statt.

Einigemal zerstörte ich die organische Substanz durch Glühen des vorher mit Kalkmilch angerührten Trockenrückstandes aus dem Salzsäureextract. Es geht dies aber nicht recht glatt, wegen des im Extract in grösseren Mengen vorhandenen, schmelzenden Chlorcalciums.

Analyse: gefunden: 1) 0.0095, 2) 0.0100 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0063$  g  $P_2O_5 = 0.035$  pCt.  $P_2O_5$ .

b) 90,5 g Moor wurden mit 500 ccm Wasser, welches 0.4125  $KH_2PO_4 = 0.2153$  g Phosphorsäureanhydrid enthielt (auf 100 g Moor also 0.238 g Phosphorsäureanhydrid), 3 Stunden digerirt, hierauf 500 ccm 25procentige Salzsäure zugefügt und nach weiterem 20stündigen Schütteln und Stehen filtrirt. 500 ccm des Filtrates wurden zur Trockne verdampft und im Uebrigen wie unter a) verfahren (angewendete Substanz 18.1 g).

Analyse: gefunden: 1) 0.0785, 2) 0.0810 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0510$  g  $P_2O_5 = 0.282$  pCt.  $P_2O_5$ .

Also aus dem phosphorsauren Kalium stammend: 0.282 minus 0.035 = 0.247 pCt. Phosphorsäureanhydrid. Nach der Berechnung hätte jenes 0.238 pCt. liefern können; es ist also vom Moor keine Phosphorsäure daraus zurückgehalten worden, die kleine (negative) Differenz liegt innerhalb der Fehlergrenze.

II. 200 g Moor wurden mit 2000 ccm 5procentigem Ammoniak durch 20stündiges Digeriren extrahirt. Vom Filtrat wurden

a) 350 ccm eingedampft, nach Zerstörung der organischen Substanz (durch Glühen mit Kalk) in Salpetersäure aufgenommen, zu 250 ccm gebracht und in je 100 ccm die Phosphorsäure bestimmt.

Analyse: gefunden: 1) 0.0035 2) 0.0035 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0022$  g  $P_2O_5$ , also in 350 ccm ammoniakalischem Extract: 0.0055 g  $P_2O_5$ .

b) 350 ccm des Ammoniak-Filtrates wurden mit Salpetersäure übersättigt, zu 500 ccm gebracht und von den ausgeschiedenen Humussäuren abfiltrirt. 400 ccm Filtrat wurden eingedampft, nach Zerstörung der organischen Substanz (durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure) zu 500 ccm gebracht und je 200 ccm untersucht.

Analyse: gefunden: 1) 0.0015, 2) 0.0015 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.00096$  g  $P_2O_5$ .

Also sind aus 350 ccm ammoniakalischem Extract noch 0.0030 g  $P_2O_5$  in Lösung geblieben.

c) in 350 ccm des Filtrates wurden 0.2100  $KH_2PO_4 = 0.1096$  g  $P_2O_5$  gelöst, die Lösung wurde mit Salpetersäure übersättigt und wie in (b) verfahren.

Analyse: gefunden: 1) 0.0575, 2) 0.0575 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0368$  g  $P_2O_5$ .

Also aus 350 ccm ammoniakalischem Extract . . . 0.1150 g  $P_2O_5$   
also aus dem phosphorsauren Kalium stammend:

0.1150 minus 0.0030 = 0.1120 g >

nach der Berechnung hätte das phosphorsaure Kalium

aber liefern können . . . . . 0.1096 g >

Beim Ausfällen der in Ammoniak gelösten Humussubstanz mit Salpetersäure ist also keine aus dem gelösten phosphorsaurem Kalium stammende Phosphorsäure mit niedergelassen worden.



Wenn man aus den vorstehend beschriebenen Versuchen folgert, dass Moorboden, resp. die Humussubstanz keine Phosphorsäure aus einer Lösung absorbiert, die nicht durch Mineralsäuren in der Kälte wieder extrahiert wird und dass keine unverbrennliche Verbindung der Phosphorsäure vorhanden ist, die nicht auf eben diesem Wege in Lösung geht, so fragt es sich, in welcher organischen Verbindung der nicht (direct) extrahierbare Phosphor vorhanden ist.

Wenn man nicht annehmen will, dass man es mit sonst ganz unbekanntem, chemischen Verbindungen zu thun hat (also etwa phosphorhaltigen Humussäuren; siehe oben), so können wohl nur lecithinartige Körper oder — und das ist von vornherein sehr denkbar — phosphorhaltige Proteinkörper, also nucleinartige Körper in Betracht kommen<sup>1)</sup>.

Ich glaube nun in den nachstehend beschriebenen Versuchen eine Eigenschaft des im Moorboden vorhandenen Phosphors nachgewiesen zu haben, die sehr bemerkenswerth ist und die es in der That sehr wahrscheinlich macht, dass die zuletzt genannten Verbindungen es sind, die einen wesentlichen Theil des vorhandenen Phosphors gebunden enthalten.

Um zunächst über das etwaige Vorhandensein von Lecithin Aufschluss zu erhalten, wurden 100 g getrocknetes Moor (aus Cunrau) und ebenso 100 g Haideerde in grossen Extractionsapparaten so lange mit Aether extrahiert bis sich derselbe kaum noch färbte. Das Extract wurde auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure behandelt, mit Aetzkalk aufgetrocknet und geglüht.

In der salpetersauren Lösung liess sich keine, oder höchstens nur Spuren von Phosphorsäure nachweisen. Also kein Lecithin vorhanden. —

Zur Constatirung der Anwesenheit von Nucleinen schien mir die für dieselbe charakteristische Eigenschaft, bei energischem Behandeln mit heissem Wasser ihren Phosphor in Form von Phosphorsäure abzuspalten, sehr brauchbar.

Man findet in der Regel angegeben, dass das Abspalten der Phosphorsäure bei 24stündigem Kochen vor sich geht<sup>2)</sup>. Andere Experimentatoren haben jedoch auch mit Wasser bei Ueberdruck gearbeitet<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Dafür spricht auch die Angabe von Berthelot und André, dass die unzersetzte Pflanzensubstanz direct an Salzsäure wesentlich weniger Phosphorsäure abgibt, als nach dem Verbrennen. Compt. rend. Bd. 105, S. 1217. Auch Biedermann's Centralbl. f. Agrikulturchem. 1889, S. 80.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Fehling's Handwörterbuch der Chemie, 1886, 4. Bd. S. 796.

<sup>3)</sup> C. Amthor, diese Berichte 18, c, S. 573.

Ich wendete das letztere Verfahren an, und zwar als ich zunächst nur wenige Stunden bei mässigem Ueberdruck (120—135°) erhitze ohne entscheidenden Erfolg, als ich jedoch 12 Stunden und länger bei 140—160° erhitze mit einem Resultat, welches an Deutlichkeit wenigstens zunächst nichts zu wünschen übrig lässt.

Das Moor wurde mit etwa der doppelten Menge Wasser in zu bedeckenden Glas- oder Porzellangefässen angerührt und im Autoclaven (beim ersten Versuch in zugeschmolzenen Glasröhren) erhitzt. Das gedämpfte Moor wurde in einen Kolben gespült und soviel Wasser und 25procentige Salzsäure zugesetzt, dass auf 1 g Moor etwa 10 ccm 12procentige Salzsäure kamen. Um das obwaltende Verhältniss genau festzustellen (für die Berechnung der schliesslich analysirten Flüssigkeitsmenge auf angewendete Moorsubstanz) wurde sowohl das Gewicht (resp. Volum) des aus dem Autoclaven kommenden Gefässinhaltes (die Menge des zugesetzten Wassers hat sich natürlich verändert), als auch schliesslich des fertigen Kolbeninhaltes (unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der Salzsäure) durch Wiegen festgestellt.

Während des Extrahirens des gedämpften Moores lief ein Parallelversuch nebenher, bei welchem dasselbe Moor ungedämpft mit 12procentiger Salzsäure extrahirt wurde.

#### Versuch I.

a) Der Versuch mit directer Extraction ist der S. 388 (Ia) bereits angeführte. Es wurden demnach 90.5 g unversehrtes Moor (aus Cunrau I) mit 1000 ccm 12procentiger Salzsäure in der Kälte extrahirt.

Analyse: Angewandte Substanz: 18.1 g<sup>1)</sup>, gefunden: 1) 0.0095, 2) 0.0100 g  
 $Mg_3P_2O_7 = 0.0063$  g  $P_2O_5 = 0.035$  pCt.  $P_2O_5$ .

b)  $2 \times 22.6$  g = 45.2 g desselben Moores wurden mit Wasser durchfeuchtet, in Glasröhren 3 Stunden auf 120—130° erhitzt und hierauf mit Salzsäure in der Kälte extrahirt.

Analyse: angewendete Substanz: 12.33 g, gefunden: 1) 0.0100, 2) 0.0100 g  
 $Mg_3P_2O_7 = 0.0064$  g  $P_2O_5 = 0.052$  pCt.  $P_2O_5$ .

c)  $2 \times 22.6$  g Moor wurden mit Wasser angerührt im Autoclaven 4 Std. auf 125 bis 140° erhitzt und hierauf mit Salzsäure 24 Std. in der Kälte behandelt.

Analyse: angewendete Substanz: 11.64 g, gefunden: 1) 0.0115, 2) 0.0117 g  
 $Mg_3P_2O_7 = 0.0074$  g  $P_2O_5 = 0.064$  pCt.  $P_2O_5$ .

<sup>1)</sup> Der Kürze wegen ist bei den nachstehenden Versuchen die Art der Verarbeitung und Auffüllung der Extracte (conf. die vorhergehenden Analysen) nicht immer besonders angeführt, sondern nur das Gewicht des Moores («angewendete Substanz»), welches der schliesslich zur Phosphorsäurebestimmung benutzten Anzahl ccm Lösung entsprach.

d) 22.6 g Moor wurden verascht und die Asche mit Säure in der Hitze aufgeschlossen.

Analyse: angewendete Substanz: 6.78 g, gefunden: 1) 0.0130, 2) 0.0120 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0080$  g  $P_2O_5 = 0.118$  pCt. Gesamtphosphorsäure.

Also durch Salzsäure in der Kälte aus dem Moor

direct extrahirt . . . . .	0.035 pCt. $P_2O_5$ .
durch Salzsäure in der Kälte	
nach 3 stündigem Dämpfen bei 120—130° . . . . .	0.052 > >
durch Salzsäure in der Kälte	
nach 4 stündigem Dämpfen bei 125—140° . . . . .	0.064 > >
durch Aufschliessen des veraschten Moores . . . . .	0.118 > >

Es macht sich anscheinend die Wirkung des Dämpfens schon geltend, jedoch wurde dadurch immer erst etwa die Hälfte der Gesamtphosphorsäure gewonnen.

Bei den folgenden Versuche wurden zwei phosphorsäurereichere Moore verwendet und energischer gedämpft.

#### Versuch II.

a) 44.1 g Moor (aus Frohse) wurden direct durch 24stündiges Behandeln mit Salzsäure in der Kälte extrahirt.

Analyse: angewendete Substanz: 12.15 g, gefunden: 1) 0.0315, 2) 0.0325 g  $Mg_2P_2O_7$  <sup>1)</sup> = 0.0205 g  $P_2O_5 = 0.169$  pCt.  $P_2O_5$ .

b) 44.1 g Moor wurden im Autoclaven 10 Stunden bei 150 bis 160° gedämpft und hierauf mit Salzsäure in der Kälte behandelt.

Analyse: angewendete Substanz: 12.40 g, gefunden: 1) 0.0625, 2) 0.0630 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0402$  g  $P_2O_5 = 0.324$  pCt.  $P_2O_5$ .

c) Die Gesamtphosphorsäure ist die des Versuches (a) S. 387. Also durch Veraschen und Aufschliessen gefunden:

Analyse: angewendete Substanz: 8.8 g, gefunden: 1) 0.0435 g, 2) 0.0445 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0281$  g  $P_2O_5 = 0.320$  pCt.  $P_2O_5$ .

Also durch Extraction des unversehrten Moores mit

kalter Salzsäure . . . . .	0.169 pCt. $P_2O_5$ .
durch Extraction des gedämpften Moores mit	
kalter Salzsäure . . . . .	0.324 > >
durch Aufschliessen des veraschten Moores . . . . .	0.320 > >

#### Versuch III.

Es wird dasselbe Moor wie in Versuch II benutzt.

a) 44.1 g Moor werden direct mit Salzsäure extrahirt.

Analyse: angewendete Substanz: 12.15 g, gefunden: 1) 0.0335 g, 2) 0.0340 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0216$  g  $P_2O_5 = 0.178$  pCt.  $P_2O_5$ .

<sup>1)</sup> Diese und alle fernerhin erhaltenen Magnesianiederschläge wurden zur Beseitigung der in ihnen (spurenweise) vorhandenen Kieselsäure vor dem Glühen und Wiegen nochmals in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, gelöst, filtrirt und die Phosphorsäure von Neuem (unter Zugabe von Magnesiummischung) gefällt.

b) 44.1 g Moor werden 20 Stunden bei 130 bis 160° gedämpft und sodann mit Salzsäure extrahiert.

Analyse: angewendete Substanz: 12.06 g, gefunden: 1) 0.0595, 2) 0.0610 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0386$  g  $P_2O_5 = 0.320$  pCt.  $P_2O_5$ .

c) Gesamtphosphorsäure siehe vorhergehenden Versuch (II c).  
Also im unversehrten Moor . . . . . 0.178 pCt.  $P_2O_5$ .  
» » gedämpften » . . . . . 0.320 » »  
» » veraschten » . . . . . 0.320 » »

#### Versuch IV.

a) 92.5 g Moor (aus Cunrau II) werden direct mit Salzsäure extrahiert.

Analyse: angewendete Substanz: 21.70 g, gefunden: 1) 0.0345, 2) 0.0355 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0224$  g  $P_2O_5 = 0.103$  pCt.  $P_2O_5$ .

Nach dem Lösen der gewogenen Niederschläge in Salpetersäure und erneutem Fällen<sup>1)</sup>:

Analyse: gefunden: 0.0690 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0441$  g  $P_2O_5 = 0.102$  pCt.  $P_2O_5$ .

b) 92.5 g Moor wurden 20 Stunden bei 130 bis 150° gedämpft und hierauf mit Salzsäure extrahiert.

Analyse: angewendete Substanz: 21.60 g, gefunden: 1) 0.0670, 2) 0.0735 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0451$  g  $P_2O_5 = 0.209$  pCt.  $P_2O_5$ .

Nach dem Lösen der Niederschläge in Salpetersäure und erneutem Fällen:

Analyse: gefunden: 1) 0.1415 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0905$  g  $P_2O_5 = 0.210$  pCt.  $P_2O_5$ .

c) 46.3 g Moor wurden verascht und mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen.

Analyse: angewendete Substanz: 18.52 g, gefunden: 1) 0.0675, 2) 0.0680 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0434$  g  $P_2O_5 = 0.234$  pCt.  $P_2O_5$ .

Nach dem Lösen der Niederschläge in Salpetersäure und erneutem Fällen:

Analyse: gefunden: 0.1345 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0860$  g  $P_2O_5 = 0.232$  pCt.  $P_2O_5$ .

Also es wurden extrahiert:

Aus dem unversehrten Moor . . . . . 0.103 pCt.  $P_2O_5$ .  
» » gedämpften » . . . . . 0.209 » »  
» » veraschten » . . . . . 0.234 » »

<sup>1)</sup> Da der Magnesianiederschlag auch nach dem zweitemal Fällen theilweise (besonders von den gedämpften Proben) immer noch von organischer Substanz gelb gefärbt ist (nach dem Glühen wird er weiss) und ich dem etwaigen Einwand begegnen wollte, dass dies das analytische Resultat beeinflusst, so wurde die gewogene pyrophosphorsaure Magnesia in Salpetersäure gelöst, mit derselben 12 Stunden in der Wärme behandelt und schliesslich die Phosphorsäure noch einmal gefällt. Die nun erhaltenen Gewichte stimmen so genau wie möglich mit den erst erhaltenen überein. Die zusammengehörigen Proben (1) und (2) wurden hierbei vereinigt.

Es wurde demnach bei den drei letzten Versuchen im gedämpften Moor durch darauf folgendes Extrahiren mit Salzsäure vollständig oder annähernd ebensoviel Phosphorsäure gefunden als im veraschten Moor und wenn man dies durch Abspalten von Phosphorsäure aus im Moor vorhandenen Nucleinen erklärt, so erscheint dies wohl nicht sehr gewagt.

Ich hoffe im weiteren Verlauf der Untersuchung den Gegenstand noch mehr aufzuklären. —

Chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.

#### 78. E. Haegeler: Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Mit Bezug auf meine in Heft 14 des vorigen Jahrganges dieser Berichte (S. 2754) mitgetheilte Abhandlung über einige Condensationsproducte der Amidophenole, möchte ich hierdurch berichtigend anführen, dass der Schmelzpunkt des Benzyliden-*p*-amidophenols bei 183° statt bei 163°, der des Oxybenzyliden-*o*-amidophenols bei 185° statt bei 175° liegt<sup>1)</sup>. Die früheren Angaben beruhen auf Schreibfehlern. In meiner Dissertation<sup>2)</sup> sind die Zahlen richtig angegeben. Die Bemerkungen des Hrn. Curt Philipp in Heft 16 des vorigen Jahrganges (S. 3247) sind hierdurch erledigt.

<sup>1)</sup> Ich habe die Schmelzpunkte fast aller von Hrn. Dr. Haegeler dargestellten Verbindungen nochmals bestimmen lassen und fand sie mit dessen Beobachtungen übereinstimmend. Nur den des Cinnamyliden-*p*-amidophenols fand ich zu 203°; die Verbindung bildet mehr gelbgrüne als grüne Nadeln.  
Michaelis.

<sup>2)</sup> Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohol, Phenol und Amidophenol, sowie über einige Condensationen des letzteren. Rostock 1892.

## Sitzung vom 27. Februar 1893.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende setzt die Gesellschaft von einem schmerzlichen Verlust in Kenntniss, welcher sie seit der letzten Sitzung betroffen hat.

Am 19. Februar sei

### DR. CHRISTIAN BRUNNENGRÄBER,

Universitäts-Apotheker und Senator in Rostock,

an den Folgen eines Schlaganfalles verstorben. Rudolf Johann Christian Brunnengräber sei am 19. Mai 1832 in Schwerin geboren, habe das Gymnasium seiner Vaterstadt besucht und im Jahre 1849 die pharmaceutische Laufbahn eingeschlagen. Nach erfolgreicher Absolvirung des vorgeschriebenen Universitäts-Stadiums in Berlin und Rostock habe er im Jahre 1862 an der zuletzt genannten Universität promovirt. Der Dahingeshiedene sei einer der hervorragendsten Apotheker Deutschlands gewesen. Schon im Jahre 1859 habe er die Universitäts-Apotheke in Rostock erworben, sich aber nicht auf die Leitung der Officin beschränkt, sondern die Herstellung pharmaceutischer Präparate in grösserem Maassstabe in Angriff genommen; die Brunnengräber'schen Fabrikate seien überall als vorzüglich geschätzt.

Vom Jahre 1878 bis 1891 habe Brunnengräber als Vorsitzender die Geschäfte des deutschen Apotheker-Vereins geleitet, sei langjähriges Mitglied des Reichs-Gesundheits-Amtes gewesen und habe als Senator bei der Verwaltung seiner Heimathstadt die segensreichste Thätigkeit entfaltet. Der Verewigte habe sich dadurch für immer ein ehrendes Andenken gesichert.

Noch eine zweite Trauerbotschaft habe er mitzutheilen. Am 12. Februar 1893 sei in Lissabon

### DR. AGOSTINHO VICENTO LOURENÇO

aus dem Leben geschieden. Derselbe habe besonders über das Glycerin gearbeitet; er sei nicht Mitglied der Gesellschaft gewesen, zähle aber in Deutschland viele Freunde. Den in Portugal lebenden deutschen Fachgenossen sei er stets ein lebenswürdiger Berather und ein werkhätiger Freund gewesen.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Verstorbenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Allen, Louis S., { Heidelberg;  
 Bone, A. William, {  
 König, Dr. Heinr., Leipzig;  
 Guenther, Alfred, Bonn;  
 Garelli, Dr. Felix, Bologna;  
 Heder, Bernh., { Rostock;  
 Ascher, Theod., {  
 Dewitz, E., { München;  
 Dralle, E., {  
 Wildtätter, Rich., {  
 Desbout, Constantin, Slawjansk, Russl.;  
 Fischer, Dr. Paul, Milwaukee;  
 Thauss, Dr. Alfred, Berlin;  
 Wells, J. G., Burton on Trent;  
 Dreyfuss, J., {  
 Platt, H., { Mülhausen i. E.;  
 Schaale, Fr., {  
 Derlon, Hans, Leipzig;  
 Cerkez, Stephan, Genf.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wiskirchen, Dr. Paul, Kleinhof-Tapiau (durch W. Lossen und R. Blochmann);  
 Partheil, Dr. Alfred, ; Pharm.-chem. Institut, Marburg,  
 Pusch, Dr. Max, ) (durch E. Schmidt u. H. Meyer);  
 Kippenberger, Dr. Karl, Pharm. Labor., München (durch A. Hilger und W. Koenigs);  
 Asbrand, Ernst, Kantstr. 18, Charlottenburg (durch M. Freund und L. Spiegel);  
 Schoyer, A. F., Trinity Hall, Cambridge (durch A. Ruhemann und M. Freund);  
 Urban, Leopold C., University, Madison, Wisc., ) (durch E. Kremers und H. W. Hillyer);  
 Brenecke, Hermann A., University, Watertown, )  
 Unger, Oscar, Barerstr. 16, München (durch H. Moraht und G. Krüss);  
 Epstein, Boleslaw, Friedrichstr. 177, Berlin W. (durch C. Liebermann und E. Täuber).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

706. Heumann, Karl. Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1893.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

i. V.  
W. Will.

## Mittheilungen.

77. H. S. Grindley und C. Loring Jackson: Ueber einige Derivate des Chloranils.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Hoffnung unternommen, dass sie einiges Licht auf die Ersetzung eines Theils des Broms durch Wasserstoff werfen würde, welche statthat, wenn Tribromdinitrobenzol<sup>1)</sup> und verwandte Körper mit Natriummalonsäureester oder Natriumäthylat behandelt werden, denn obgleich nach den Versuchen von Stieglitz<sup>2)</sup> mit Natriummalonsäureester ein Ersatz von Chlor durch Wasserstoff nicht beobachtet wurde, indem als Reactionsproduct Dichlorchinondimalonsäureester entstand, so hofften wir doch, die gewünschte Reaction bei Anwendung von Derivaten des Chloranils, in welchen ein Theil des Chlors durch andere Radicale ersetzt ist, durchführen zu können.

Herr Professor J. U. Nef, in dessen Laboratorium die Untersuchung von Stieglitz ausgeführt wurde, theilte uns auf eine diesbezügliche Anfrage mit, dass unsere Arbeit nicht mit seinen Plänen betreffs des Chloranils collidiren würde.

Die ersten Resultate unserer Arbeit scheinen uns, obgleich sie nicht zu dem gewünschten Ziele geführt haben, dennoch merkwürdig genug, um diese vorläufige Notiz zu rechtfertigen.

Wenn man Chloranil mit Natriumphenolat behandelt, so entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 242° schmilzt und die folgenden Analysenresultate lieferte:

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_2(O_6H_5)_2O_2$  Proc.: C 59.84, H 2.77, Cl 19.67; gef. Proc.: C 59.85, H 3.31, Cl 19.75.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 11, 93, 541; 12, 7, 164, 289; 13, 164.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 13, 38.



Jodwasserstoffsäure reducirt den Körper zu dem entsprechenden Hydrochinon, welches weisse, bei 197° schmelzende Nadeln bildet.

Behandelt man das erwähnte Diphenoxydichlorchinon mit einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäureester im Verhältniss von 2 Molekülen Ester auf 1 Molekül des Chinons und fügt einen Ueberschuss von 2 Molekülen Natriumäthylat hinzu, so erhält man einen blauen Niederschlag, welcher beim Ansäuern eine gelbe, durch Krystallisation aus Alkohol leicht zu reinigende Substanz liefert. Die reine Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 132° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_2(CH(COOC_2H_5)_2)_2O_2$  Proc.: C 48.68, H 4.46, Cl 14.41; gef. Proc.: C 48.53, H 5.06, Cl 14.41.

Der Körper wird durch oxydirende Agentien nicht angegriffen, Jodwasserstoffsäure dagegen verwandelt ihn in eine weisse Substanz, wahrscheinlich das entsprechende Hydrochinon. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass die Verbindung den Dichlorchinondimalonsäureester darstellt; dieselbe ist wahrscheinlich identisch mit der von Stieglitz durch directe Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Chloranil erhaltenen. Dieser Körper muss durch Ersatz zweier Phenoxygruppen durch zwei Reste des Malonsäureesters entstanden sein, eine Anschauung, welche durch die Auffindung von Phenol unter den Reactionsproducten bestätigt wurde. Die leichte Ersetzung des Phenoxy's durch das Malonsäureesterradical, selbst wenn ersteres an einen Benzolring gefesselt ist, legt andere Untersuchungen in derselben Richtung nahe, welche im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen werden sollen. Der Dichlorchinondimalonsäureester krystallisirt in gelben Nadeln und bildet mit einer alkoholischen Lösung von Natriumhydrat oder Alkoholat ein Salz von blauer Farbe, welche ebenso intensiv und lebhaft ist wie die des Anilinblaus. Die Farbenwechsel ist einer der auffallendsten, den wir kennen. Das Salz wurde zur Analyse als ein lebhaft blauer Niederschlag erhalten durch Zusatz von nicht überschüssigem Natriumäthylat zu einer ätherischen Lösung der Substanz; es wurde durch Waschen mit Aether gereinigt.

Ber. für  $C_6Cl_2(CNa(COOC_2H_5)_2)_2O_2$  Proc.: Na 8.57; gef. Proc.: Na 8.49.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard University. Cambridge U. S. America. 10. Januar 1893.

## 78. A. Mitscherlich: Ueber den Verbrennungspunkt.

[3. Bericht.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

## Abhängigkeit des Entzündungspunktes des Knallgases vom Druck.

Nachdem im zweiten Bericht die Unabhängigkeit des Entzündungspunktes des Wasserstoffes mit Sauerstoff von verschiedenen Momenten festgestellt ist, werden diese Momente im Nachfolgenden nicht mehr berücksichtigt werden.

Es entsteht nun die Frage, ob die im zweiten Bericht als Entzündungspunkt für Knallgas unter den dort angegebenen Verhältnissen gefundene Temperatur stets dieselbe ist oder ob der Entzündungspunkt durch andere Umstände beeinflusst wird.

Zunächst soll untersucht werden, ob der Druck, welcher auf dem Gasgemenge von Wasserstoff und Sauerstoff lastet, einen Einfluss auf den Entzündungspunkt desselben ausübt.

Bei den Bestimmungen des Entzündungspunktes ergeben sich unter den gewöhnlichen Veränderungen des Druckes der Atmosphäre so geringe Abweichungen, dass man dieselben Beobachtungsfehlern zuzuschreiben versucht ist. Es wurden deshalb Versuche unter grösseren Druckveränderungen gemacht und zwar zuerst unter Druckverminderung.

Um die nöthige Gasverdünnung zu erzielen, wurde die von mir früher beschriebene Quecksilber-Ventil-Luftpumpe<sup>1)</sup> mit einer Quecksilbermenge von ungefähr 6 Kilo an das Ende des Verbrennungsgefässes vermittels eines T-förmigen Rohres befestigt. Zur Vermeidung der Fortpflanzung der Explosionen ist der Schenkel, welcher mit dem Verbrennungsapparat in Verbindung steht, mit einem lockeren Asbeststopfen versehen. Mit dem noch freien Schenkel dieses T-förmigen Rohres steht weiter in Verbindung ein in Quecksilber tauchendes, über 760 mm langes, mit Millimeteinteilung versehenes Glasrohr. Durch das letztere wird die durch die Luftpumpe bewirkte Verdünnung abgelesen, die stattgehabte Explosion durch die im Barometerrohr entstandene Schwankung, sowie meist durch die Lichtentwicklung erkannt und unmittelbar darauf die Temperatur am Thermometer bestimmt. Eine Explosion von nachtheiligen Folgen in der Pumpe, welche durch nicht vollständigen Schutz im Rohre hätte entstehen können, war nicht zu befürchten und entstand nie, da der Wasserstoff, welcher zur Entfernung der Verbrennungsproducte, d. h. zum Trocknen des Verbrennungsgefässes diente, das zur Ent-

<sup>1)</sup> s. Poggendorffs Ann. 150, S. 420 (1873).

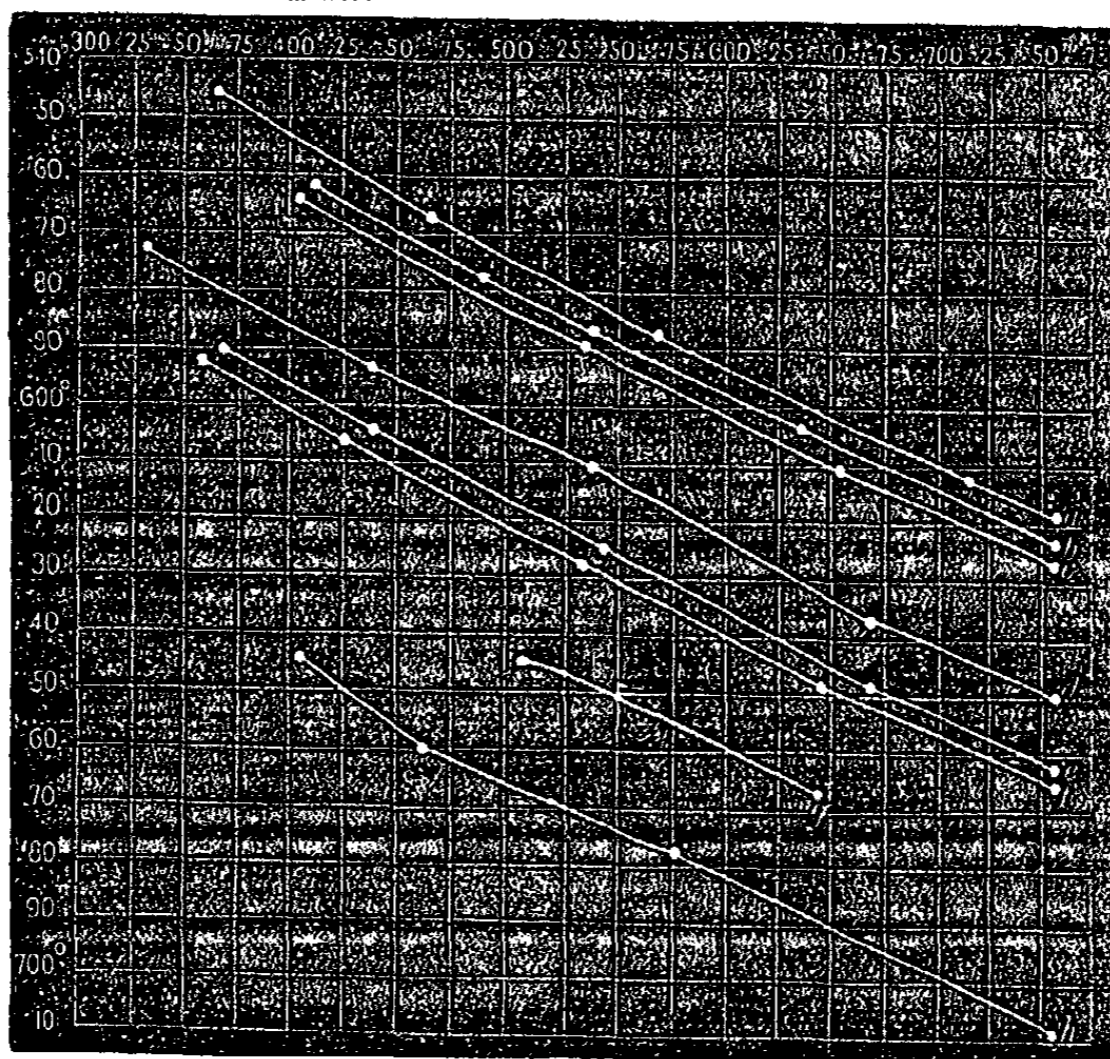
zündung angewendete, in die Pumpe gelangte Gasmenge für eine heftige Explosion zu stark verdünnte.

Es wurden nun bei einer Reihe von Bestimmungen die Gasarten langsam durch die Verbrennungsgefässe gelassen, und in diesen sofort verdünnt, bis die Entzündung bewirkt war. Bei anderen Untersuchungen wurde das Gemenge stossweise eingeführt und durch nachherige Verdünnung bezw. Erwärmung die Entzündung veranlasst.

Auf diese Weise wurden nun eine grosse Zahl von Bestimmungen mit Knallgas in Röhren und in Kugelröhren unter Berücksichtigung der in Bericht 1 und 2 gemachten Erfahrungen ausgeführt.

Um die aus den Beobachtungen sich ergebenden Folgerungen zu erkennen, und um dieselben übersichtlich zu machen, wurden aus der grossen Anzahl von Versuchsgruppen einige herausgenommen und die einzelnen Beobachtungen auf carrirtes Papier (Fig. I) als Punkte so eingetragen, dass die auf demselben angegebenen Reihen maassgebend sind, und zwar geben die horizontalen die Grade C. für den Entzündungspunkt, und die verticalen den Quecksilberdruck in Millimetern an. Die einzelnen Punkte für dasselbe Verbrennungsgefäss sind nun durch Linien mit einander verbunden.

Luftdruck in Millimetern.



Die mit h bezeichnete Linie giebt in ihren Punkten Beobachtungen in einem cylindrischen Glasrohr an.

Die Linien, welche mit a—f bezeichnet sind, zeigen durch ihre Punkte die Ergebnisse der Untersuchungen in Kugelröhren, d. h. in dünnen Röhren, welche in der Mitte des unteren Theiles eine kugelartige Erweiterung haben, und zwar von 14.6 mm innerem Durchmesser für a, von 13.5 für b, von 12.7 für c, von 10.6 für d, von 5.4 für e und von 4.7 für f.

Es hat sich bei diesen und den späteren Beobachtungen gezeigt, dass die Entzündungspunkte unabhängig sind von den verhältnissmässig dünnen Ansatzröhren bei den Kugeln und nur durch die Grösse der Kugel selbst bedingt sind.

Die Linie g zeigt Bestimmungen mit einer plattgedrückten Kugel, deren Entfernung von Fläche zu Fläche 3.4 und deren Durchmesser im Kreise 7.6 mm beträgt.

Man ersieht bei dem ersten Blick auf die obigen Linien, welche sich aus der Verbindung der einzelnen die Beobachtungen darstellenden Punkte ergeben, dass, abgesehen von kleinen Unregelmässigkeiten, welche, da sie sich nicht bei allen Linien wiederholen, auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, eine einfache Gesetzmässigkeit zwischen den Entzündungspunkten des Knallgases und dem Druck, der aber nicht grösser als eine Atmosphäre auf dem Gase lastet, und zwar in der Art besteht, dass in den bei der Untersuchung in Frage kommenden Grenzen der Entzündungspunkt fällt proportional mit der Abnahme des Druckes oder des specifischen Gewichts der Gasarten. Dieses Fallen beträgt für 1 mm Quecksilberdruck  $0.18^{\circ}$  oder für 0.1 Atmosphäre  $13.5^{\circ}$  bei den obigen Linien.

In der ersten Zeit der Beobachtungen stellten sich diese Regelmässigkeiten nicht gleich sicher heraus. Es ergaben sich verschiedene Resultate je nachdem die Versuche gemacht wurden, d. h. je nachdem die Zuleitung, Verdünnung, Erwärmung u. s. w. vorgenommen wurde, und erst nachdem die Beobachtungen in vollständig gleicher Weise angestellt waren, ergaben sich auch gleiche Resultate.

Verlängert man nun die gewonnenen Linien, Fig. 1, bis zum Quecksilberdruck von 0 mm, so ergeben sich hieraus Temperaturen, die in Wirklichkeit durch solche Explosionen nicht beobachtet werden können, die aber als Ausgangspunkt der Linien zweckmässig betrachtet werden und auf die ich später zurückkomme. Die Verlängerung der Linien über den Druck einer Atmosphäre hinaus soll nachher auf ihre Uebereinstimmung mit den anzustellenden Beobachtungen untersucht werden.

Die Verringerung des specifischen Gewichts der Gasarten wird statt durch Verringerung des Druckes auch bewirkt durch Erwärmung; jedoch sind diese Wirkungen in Bezug auf den Entzündungspunkt nicht entsprechend, da die Verdünnung, welche durch Erwärmung oder durch Druckverminderung hervorgebracht wird, nicht die gleiche

Erniedrigung des Entzündungspunktes bewirkt. Es ist dies auch nicht möglich, denn bei der Ausdehnung durch Erwärmung ist die Temperatur, welche die Ausdehnung unendlich gross macht, auch unendlich hoch, während der Entzündungspunkt durch Ausdehnung der Luft nicht unendlich niedrig ist, sondern einem bestimmten Punkte zustrebt. Es sind also keine Beziehungen beim Entzündungspunkt zu beobachten zwischen der Gasverdünnung durch Erwärmung und der durch Druckverminderung.

Die theoretischen Betrachtungen, welche sich aus diesen Gesetzmässigkeiten ergeben, werden, wenn noch andere Gesetzmässigkeiten dargelegt sind, folgen.

Während die Versuche bei Verdünnung der Gasarten keine unüberwindlichen Schwierigkeiten machten, besonders weil die Entzündungstemperatur durch Verdünnung der Gasarten erniedrigt wird, so machten die Versuche mit comprimierten Gasarten nicht zu beseitigende Schwierigkeiten, was zum Theil damit zusammenhängt, dass die Gasarten nach der Comprimierung bis zu dem höher liegenden Entzündungspunkt erst erwärmt werden müssen. Die Versuche wurden nun in folgender Art gemacht.

Mittels einer Compressionspumpe wurden in cylindrische Röhren, bzw. in Kugelhöhren, die Gasarten gepresst. An das Verbrennungsrohr da, wo die Gasarten abgehen, war zur Bestimmung des Druckes ein Quecksilbermanometer mit etwa 300 mm hoher Luftsäule und Millimeteereintheilung angebracht, an welchem durch Comprimierung der Luft der Druck stets schnell abgelesen werden konnte. Nach der Comprimierung wurde die Temperatur erhöht und im Verbrennungsgefäss der Entzündungspunkt bestimmt.

Ich hebe von den bei diesen Bestimmungen entstehenden Schwierigkeiten vorzüglich noch die nachfolgenden hervor.

Erstens, der starke Druck, der einseitig auf die Glasgefässe bei den hohen Temperaturen ausgeübt wurde, hatte zur Folge, dass meist, auch bei sehr schwer schmelzbarem Glase, eine Veränderung der Form bewirkt wurde, welche, wie ich in einem der nächsten Berichte ausführen werde, stets auch den Entzündungspunkt abändert.

Zweitens, die Heftigkeit der Explosionen bewirkt häufig ein Zerschmettern der Gefässe und konnte kaum durch eine Beimengung von einer grösseren Menge indifferenten Gasarten ungefährlich gemacht werden.

Drittens, die dicken Glaswandungen, welche allein das Arbeiten unter den unter 1 und 2 angegebenen Umständen möglich machten, bewirkten eine sehr langsame Mittheilung der Wärme.

Viertens, die durch die Comprimierung in dem Verbrennungsgefäss entstehende sehr starke Temperatursteigerung, welche nicht

durch das Thermometer beobachtet wird, bewirkt leicht eine Entzündung weit unter dem Entzündungspunkt.

Fünftens, die langdauernde Erwärmung bis zu der weit über dem gewöhnlichen Entzündungspunkt liegenden Temperatur und die hierbei entstehende grössere Menge von dem Verbrennungsproduct, dem Wasser, und ausserdem noch die leichte Verunreinigung des Gases durch die Einrichtung der Compressionspumpe machten die Bestimmungen höchst ungenau.

Aus diesen Gründen waren gute, zuverlässige Bestimmungen unter diesen Verhältnissen eine Unmöglichkeit. Es haben sich auch bei diesen Bestimmungen so wesentliche Abweichungen von den bei verdünnten Gasarten gewonnenen Resultaten gezeigt, dass ich vorläufig darauf verzichte, die Bestimmungen vorzulegen. Aus den angegebenen Versuchen geht jedoch unzweifelhaft hervor, dass die comprimierten Gasarten einen höheren Entzündungspunkt haben wie die nicht comprimierten.

Ich beabsichtige mit anderen Gasarten in anderer Form die Untersuchungen mit comprimierten Gasarten bei niedriger Temperatur wieder aufzunehmen.

Die durch die oben beschriebenen Versuche gewonnenen Resultate widersprechen nun den bisherigen Anschauungen vollständig. Nach den letzteren müsste man annehmen: je stärker der Druck, desto näher rücken die Moleküle der Gasarten aneinander und desto leichtere Verbindung entsteht, also auch desto tiefer liegt der Entzündungspunkt, wenn derselbe überhaupt dadurch verändert wird. Im Gegensatz hierzu geht aber aus den Untersuchungen der Satz hervor:

Der Entzündungspunkt des Knallgases fällt in den oben angegebenen Grenzen proportional mit der Abnahme des auf den Gasgemengen lastenden Druckes.

#### 79. Th. Curtius: Studien über das Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. Oktober: mitgetheilt von H. Pinner.)

Mit meinen Schülern habe ich in den letzten 1½ Jahren eine Reihe von Reactionen mit Hydrazinhydrat studirt, welche nach und nach in ausführlichen Abhandlungen beschrieben werden sollen. An dieser Stelle möchte ich nur eine kurze Uebersicht über dieselben geben, um mir das Recht der ungestörten Arbeit auf diesen Gebieten auch weiterhin zu sichern.

## Acidylhydrazine und Acidylazoimide.

Die primären Säurehydrazine  $R \cdot \text{CONHNH}_2$  entstehen ganz allgemein aus den Säureamiden, Chloriden oder Estern durch Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Ammoniak, Salzsäure oder Alkohol. Die Reactionen verlaufen quantitativ, oft schon in der Kälte. Als Ausgangsmaterial dienen am bequemsten die Säureester.

Analysirt und genauer untersucht sind im hiesigen Laboratorium bisher worden: Benzoylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$  durch Herrn Dr. G. Struve<sup>1)</sup>, die Mononitrobenzoylhydrazine,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CONHNH}_2$  durch Herrn Trachmann, die Monoxybenzoylhydrazine,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CONHNH}_2$ , und Amidobenzoylhydrazine,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CONHNH}_2$  durch Herrn A. Struve, Succinylhydrazin,  $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$ , Malonylhydrazin  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CONHNH}_2)_2$ , Oxalylhydrazin,  $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$  und Formylhydrazin,  $\text{HCONHNH}_2$  durch Herrn Dr. Schöfer<sup>2)</sup>; Glycolylhydrazin,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CONH}_2$ , als welches sich die früher von mir als Hydrazinessigsäure  $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  beschriebene Substanz entpuppt hat, wie die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Glycolsäureester überhaupt durch Herrn Dr. Schwan<sup>3)</sup>.

Ferner ist analysirt worden das Hydrazin der Essigsäure und der Hippursäure<sup>4)</sup>:  $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHNH}_2$  durch Herrn Dr. Kroeber, dasjenige der Acetursäure  $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CONHNH}_2$ , der Phtalursäure, der Succinursäure, der Fumarsäure,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO} \cdot \text{NHNH}_2)_2$ , der Anilidoessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CONHNH}_2$  durch Herrn Radenhausen.

Die prim. Säurehydrazine,  $R \cdot \text{CONHNH}_2$  sind farblose, feste (Formylhydrazin schmilzt bei  $+54^\circ \text{C}$ .), nicht flüchtige, gut krystallisirende Substanzen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Mit einem Molekül Salzsäure bilden die meisten beständige Salze; der Imidowasserstoff ist durch Natrium oder Acetyl vertretbar. Gegen Alkalien sind sie empfindlich, weniger gegen Mineralsäuren. Sie reduciren wie Phenylhydrazin und condensiren sich leicht mit Aldehyden und Ketonen zu in Wasser unlöslichen tertiären Hydrazinen. Von letzteren ist eine grosse Reihe dargestellt und analysirt worden. Benzoylhydrazin und die Nitrobenzoylhydrazine haben mit Acetessigäther bisher keine Pyrazolonderivate gegeben.

Secundäre symm. Acidylhydrazine,  $R \cdot \text{CONH} \cdot \text{NHCO} \cdot R$ .

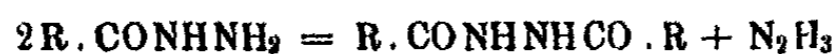
Durch Erhitzen, oft schon beim Kochen in Lösung, gehen die primären Acidylhydrazine im Gegensatz zu den prim. Alkylhydrazinen nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Kiel 1891.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Kiel 1892.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss. Kiel 1892.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 3025.



in secundäre symmetrische Hydrazine von der allgemeinen Formel  $R \cdot \text{CONHNHCO} \cdot R$  über. Das entweichende Diamid zerfällt dabei hauptsächlich in Stickstoff und Ammoniak.

Diese sec. symm. Hydrazine sind sehr beständige, schwerlösliche, hochschmelzende farblose Körper, welche sich wie eine Säure verhalten.

Ihnen sehr ähnlich in seinen Eigenschaften ist Phthalylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2$ , welches aus Phthalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat dargestellt wurde und eine starke Säure repräsentirt, deren Alkalisalze sich, wie Phthalimidkalium, aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren lassen und auch den Derivaten des letzteren analoge Körper mit den verschiedenartigsten Substanzen geben. — Durch starke Oxydationsmittel gehen die farblosen sec. symm. Säurehydrazine in gelbe bis rothe Körper über, welche sehr wahrscheinlich als die ihnen entsprechenden Azokörper aufzufassen sind. Ueber die letzteren sind besondere Untersuchungen eingeleitet.

Zu den sec. symm. Acidylhydrazinen gehört auch das Product, welches durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Amide der Kohlensäure in der Hitze entsteht. Durch Kochen von Harnstoff mit Hydrazinhydrat erhält man aus dem jedenfalls zunächst gebildeten Monohydrazid  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$  spontan unter Hydrazinabspaltung nach der Gleichung:



Das sec. Hydrazin  $\text{NH}_2\text{CONHNHCONH}_2$ , ein »Biuret« des Semicarbazids,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$  in berechneter Menge vom Schmelzpunkt  $246^\circ$ , welches mit dem von Thiele auf anderem Wege gewonnenen Hydrazidcarbonamid,<sup>1)</sup> identisch ist. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus demselben unter Stickstoffentwicklung eine in Aether lösliche Säure, welche wahrscheinlich die symm. Dicarbonsäure des Hydrazins repräsentirt. Dieses sec. Hydrazin, welches Herr Dr. Finger in meinem Laboratorium im Winter 1890/91 dargestellt und analysirt hat, wie die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Harnstoff überhaupt hat Herr Dr. Thiele in Halle weiter zu untersuchen übernommen.

Von besonderem Interesse war es natürlich, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säurehydrazine zu verfolgen. Im Allgemeinen entstehen aus den Hydrazinen einbasischer Säuren nach der Gleichung:

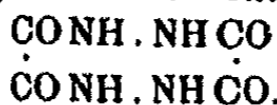


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 44.



Säureester des Azoimids,  $N_3H$ . Herr A. Struve hat eine Reihe dieser Verbindungen namentlich Nitro-, Oxy-, Amidobenzoylazimide untersucht.

Die Hydrazine zweibasischer Säuren verhalten sich ganz anders gegen salpetrige Säure. Es entstehen unter lebhafter Stickstoffentwicklung sec. symm. Hydrazine. So bildet sich z. B. aus Oxalylhydrazin das Dioxalhydrazin

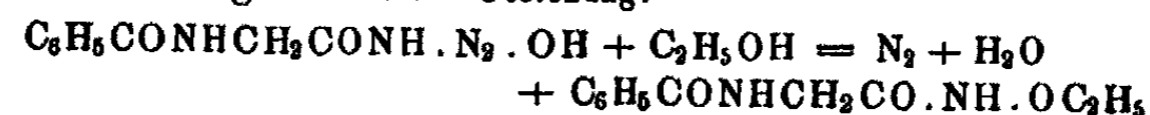


Einige wenige Hydrazine ein- und zweibasischer Säuren spielen der salpetrigen Säure gegenüber dagegen eine ganz andere Rolle. Dahin gehören vor allen Dingen die Hydrazine des säuresubstituirten Glycocolls, das Hippurylhydrazin und das Acetyrylhydrazin  $C_6H_5 \cdot \text{CONHCH}_2 \cdot \text{CONHNH}_2$  und  $CH_3 \cdot \text{CONHCH}_2 \cdot \text{CONHNH}_2$ , während das Hydrazin des Phenylglycocolls  $C_6H_5 \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CONHNH}_2$  sich gegen salpetrige Säure wie Benzyl- oder Acetylhydrazin verhält.

Diese Hydrazine liefern Diazoverbindungen von der allgemeinen Formel  $R \cdot \text{CONH} \cdot N_2 \cdot OH$ , auf welche schon an anderer Stelle aufmerksam gemacht worden ist <sup>1)</sup>, und über welche demnächst ausführlich berichtet werden wird. Auch die jüngst von Thiele <sup>2)</sup> dargestellten Verbindungen des Diazoguanidins mit Mineralsäuren sind diesem Typus von Diazokörpern zuzuweisen. Aber Diazoguanidin  $CHNH_2 \cdot NHN_2 \cdot OH$  ist naturgemäss eine starke Basis, während Diazohippuramid,  $C_6H_5 \cdot \text{CONHCH}_2 \cdot \text{CONH} \cdot N_2 \cdot OH$  z. B. sich nur noch wie eine Säure verhält und mit Mineralsäuren keine Condensationsproducte mehr liefert.

Ich habe bis jetzt vergeblich mich bemüht, eine Regel aufzufinden, nach welcher die Radicale primärer Säurehydrazine aufgebaut sein müssen, um diese höchst interessanten Diazoverbindungen, welche nicht durch Wasseraustritt in Azoimide übergehen, mittels salpetriger Säure zu liefern. Herr Radenhausen hat bis jetzt nur noch ein Hydrazin, das Fumarylhydrazin,  $C_2H_2 \cdot (\text{CONHNH}_2)_2$  gefunden, welches mit salpetriger Säure glatt das äusserst explosive, farblose Diazofumaramid von der Formel  $C_2H_2 \cdot (\text{CONH} \cdot N_2 \cdot OH)_2$  liefert.

Charakteristisch für Diazohippuramid ist, dass es durch Kochen mit Alkohol glatt nach der Gleichung:



in Stickstoff, Wasser und eine unzersetzt destillirende Substanz, ein Oxäthylhippuramid zerfällt, welches wahrscheinlich als ein Derivat des Hydroxylamins zu betrachten ist. Genau analoges Verhalten zeigte Diazofumaramid beim Behandeln mit Alkohol, indem an Stelle

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3343.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 46.

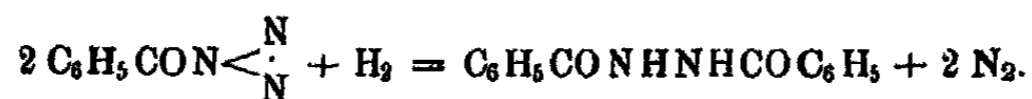
von 2 Molekülen Stickstoff und 2 Molekülen Wasser zweimal Oxäthyl tritt.

Um zu weiteren Repräsentanten solcher Diazoverbindungen zu gelangen, hat Hr. Radenhausen eine gute Methode ermittelt, um die zunächst nöthigen säuresubstituirten Glycocolläther aus dem bequem zugänglichen Glycinätherchlorhydrat unmittelbar darzustellen, und zwar durch Einwirkung von Säureanhydriden und trockener Soda auf letzteren Körper.

Von besonderem Interesse war es, das Verhalten der Azosimide  $R \cdot \text{CON}_2$  gegen Reductionsmittel zu studiren. Hr. Dr. Pflug hat zu diesem Zwecke vergeblich versucht, Benzoylazimid

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_2$  in Benzoylhydrazimid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$  überzuführen, um zu dem Triimid  $\text{N}_3\text{H}_5$  zu gelangen.

Alkoholisches Schwefelammonium führte Benzoylazimid nur in Benzamid und Stickstoffammonium über. Reducirt man Stickstoffbenzoyl mit Zinkstaub in verdünnter Natronlauge, so entsteht neben Stickstoff Dibenzoylhydrazin nach der Gleichung:



Die Moleculargewichtsbestimmung des Benzoylazimids nach Raoult bestätigte das einfache Molekül der Verbindung, so dass die Bildung von Dibenzoylhydrazin wirklich im Sinne obigen Schemas vor sich geht.

Diazobenzolimid sollte letzterer Reaction entsprechend in Hydrazobenzol und Stickstoff bei der Reduction zerfallen. Diese Art der Reduction wird in der That erreicht, wenn man Diazobenzolimid mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung vorsichtig reducirt. Man gewinnt Azobenzol neben Hydrazobenzol. In saurer Lösung<sup>1)</sup> oder durch Natrium und Alkohol wird Diazobenzolimid in Anilin und Ammoniak übergeführt.

Auch Diazobenzolimid zeigte, nach Raoult's Methode untersucht, das einfache Molekül.

Sehr eigenthümlich verhalten sich die Azimide  $R \cdot \text{CON}_2$  und  $R \cdot \text{N}_3$  beim Kochen mit Wasser. Diazobenzolimid selbst verharzt dadurch unter langsamer Gasentwicklung zum grössten Theil. Aus der harzigen Masse lassen sich aber kleine Mengen von Azobenzol mit Wasserdampf übertreiben.

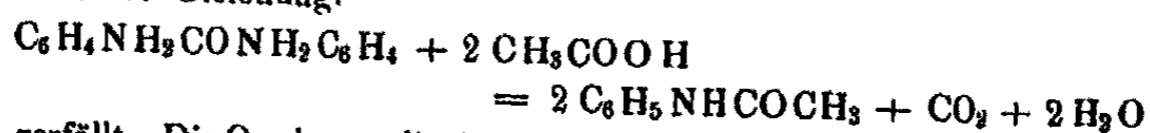
Kocht man Benzoylazimid anhaltend mit Wasser, so vollzieht sich folgende merkwürdige Reaction, welche durch Hrn. A. Struve an den Oxybenzoylhydrazinen zur Zeit genauer untersucht wird. Es

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190.

entweichen Stickstoff und Kohlensäure, und es entsteht nach der Gleichung:

$$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CO}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$$

eine prächtig krystallisirende Base von der Zusammensetzung eines Diamidobenzophenons, in welche sich beim Auflösen in kalter Salpetersäure leicht zwei Nitrogruppen einführen lassen, die aber durch Erhitzen mit Eisessig glatt in 2 Moleküle Acetanilid und Kohlensäure nach der Gleichung:



zerfällt. Die Oxybenzoylhydrazine liefern die um 2 Hydroxyle reicheren analogen Verbindungen schon bei schwachem Erwärmen in wässriger Lösung unter stürmischer Reaction. Ueber diese bisher unaufgeklärten Reactionen wird später ausführlich berichtet werden.

Synthesen von Pyrazol- und Pyridazolderivaten mittels Hydrazinhydrat.

Es sind die Einwirkungsproducte von Acetessigäther, Benzoylessigäther, Acetobernsteinester und Diacetbernsteinester auf Hydrazinhydrat, und zwar die beiden ersten sehr ausführlich, untersucht worden. Diese Pyrazolabkömmlinge bieten mannigfaches Interesse dar, da sie keinen Benzolrest an Stickstoff gebunden enthalten. Manche ihrer weiteren Derivate deuten darauf hin, dass ihnen der Isopyrazolonkern zu Grunde liegt.

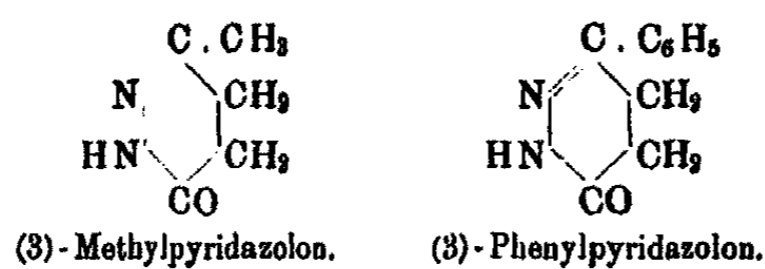
In physiologischer Hinsicht ergab sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass ein Pyrazolonderivat auch dann noch stark fieberwidrig wirken kann, wenn es überhaupt keinen aromatischen Substituenten enthält.

Herr Dr. v. Rothenburg hat das (3)-Phenylpyrazolon eingehend mit dem (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon Knorr's verglichen und eine Reihe bemerkenswerther Derivate dieses Körpers dargestellt<sup>1)</sup>. Von nicht substituirten Pyrazolenderivaten ist es Hrn. Wirsing gelungen, das Pyrazolin  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$  selbst durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acrolein darzustellen. Dasselbe bildet eine in Wasser lösliche, flüchtige Base, welche ein prächtig krystallisirendes Chlorhydrat liefert. Der Körper ist gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich. Ebenso wurde das (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolon aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat als im Vacuum unzersetzt siedende, flüchtige Base gewonnen. Aus beiden Basen wird durch Einwirkung von Säuren kein Hydrazin mehr abgespalten.

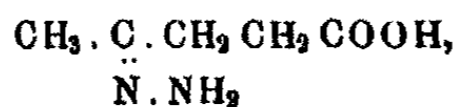
Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf  $\gamma$ -Ketosäureester habe ich schon vor zwei Jahren studirt. Die Körper sollen Pyridazolonderivate genannt werden. (3)-Methylpyridazon, Schmelz-

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Kiel 1892.

punkt 94°, aus Lävulinsäureester und (3)-Phenylpyridazon, Schmelzpunkt 149°, aus  $\beta$ -Benzoylpropionsäureester bilden prächtig krystallisierende Körper, die ohne Nebenreaction aus den Componenten entstehen.



Aus Lävulinsäureester und Hydrazinhydrat bildet sich zunächst die in dicken Prismen krystallisierende Hydrazinlävulinsäure,

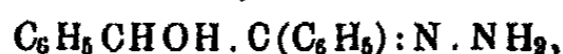


welche über ihren Schmelzpunkt 82° erhitzt unter Wasserabspaltung in (3)-Phenylpyridazon übergeht.

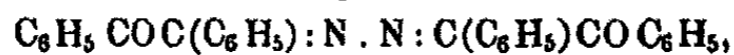
Ferner wurde analysirt die (3)-Phenylpyridazon-(5)-Carbonsäure, erhalten aus  $\beta$ -Benzoylisobornsteinsäureester und Hydrazinhydrat.

#### Hydrazinhydrat und Benzoin.

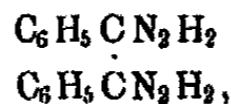
Hr. Blumer hat gefunden, dass das aus Hydrazinhydrat und Benzoin entstehende Benzoinhydrazin,



schon beim Kochen mit Alkohol eine eigenthümliche Umwandlung unter Ammoniakabspaltung erleidet. Es entsteht ein Ketazin des Benzils von der Zusammensetzung



welches in gelben Nadeln krystallisirt und durch Einwirkung von Hydrazinhydrat in 2 Moleküle Diphenylbishydrazimethylen<sup>1)</sup>,



zerfällt.

#### Verbindungen von Hydrazin mit anorganischen Körpern.

Es ist noch immer nicht festgestellt, ob Diamid,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , in freiem Zustande existirt. Nach dem Verlauf von Reactionen, bei welchem es als solches auftreten könnte, wie bei dem weiter oben mitgetheilten Uebergang der primären Acidylhydrazine in secundäre symmetrische Hydrazine entsteht, soviel bis jetzt beobachtet werden konnte, nur Stickstoff und Ammoniak. Hr. Schrader hat nun Ver-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 183.

suche eingeleitet, um aus Doppelsalzen von Hydrazinchlorid mit Zinkchlorid durch Verdrängen mittels Ammoniak das Diamid in Freiheit zu setzen.

Durch Hrn. Schrader sind ferner eine grössere Reihe Doppelsalze von Metallsulfaten und Metallchloriden mit Hydrazinsulfat resp. Hydrazinchlorid dargestellt und analysirt worden. Die Hydrazindoppelsulfate sind nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt. Sie zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus und enthalten kein Krystallwasser. Dargestellt und analysirt wurden Kupfer-, Nickel-, Cobalt-, Eisen-, Mangan-, Zink-, Cadmiumhydrazinsulfat.

Das blasseblaue Kupfersalz z. B. ist erst in 1150 Theilen Wasser von 10° löslich. In Ammoniak löst es sich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Kupferoxydulammoniak.

Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Aluminium-, Magnesiumsulfat scheinen mit Hydrazinsulfat keine Doppelsalze zu liefern.

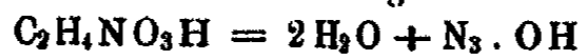
Die Doppelchloride des Hydrazins sind nach der allgemeinen Formel  $N_2H_4 \cdot HCl, RCl$  zusammengesetzt. Sie sind in Wasser leicht löslich und lassen sich zum Theil aus Alkohol umkrystallisiren. Einige zeigen Krystallwassergehalt, die meisten scharfe Schmelzpunkte.

Dargestellt und analysirt wurden: das Quecksilber-, Cadmium-, Zink-, Eisen- und Zinndoppelsalz.

Phosphorsaure Hydrazinmagnesia ist der phosphorsauren Ammonmagnesia sehr ähnlich.

Je mehr Derivate des Hydrazins dargestellt werden, um so deutlicher zeigt sich, dass sich die Muttersubstanz vorwiegend wie eine einsäurige Basis verhält, eine Thatsache, welche durch die physikalischen Untersuchungen des Hydrazins von Bach<sup>1)</sup> neuerdings bestätigt worden ist.

Gegen Salpetersäure ist Hydrazin sehr beständig. Hr. Dr. Schwan hat das aus Alkohol prächtig krystallisirende Nitrat,  $N_2H_4NO_3H$ , Schmp. 70°, dargestellt. Das saure Salz,  $N_2H_4(NO_3H)_2$ , verliert schon durch Eindampfen in Lösung Salpetersäure. Hydrazinitrat durch Erhitzen nach der Gleichung:



in Wasser und die gewiss interessante Verbindung  $N_3 \cdot OH$  zu zerlegen, wurde bis jetzt vergeblich versucht. Durch schnelles Erhitzen explodirt salpetersaures Hydrazin.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 1892, IX, 3.

80. Joseph Klein: Ueber Santoninoxim  
und Santoninoximsäuren.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem ich entgegen den Anschauungen Cannizzaro's, Gucci's und Grassi-Cristaldi's in meiner zweiten Abhandlung über das Santonin<sup>1)</sup> das letztere als das Lacton einer Oxy- $\alpha$ -ketonsäure bezeichnet habe, möchte ich an dieser Stelle eine der Beweisführungen näher erörtern, dass die die Ketonnatur des Santonins bedingende Carbonylgruppe in der Seitenkette steht.

Giebt man dem Santonin ohne Rücksicht auf die Stellung der Carbonylgruppe die Formel  $C_{13}H_{18} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , so zeigt zwar schon die



Reduction des Santonins zu Dioxysantogenensäure  $C_{13}H_{18}OH \begin{matrix} \text{CHOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ,

zu Oxysantogenensäure  $C_{13}H_{18}OH \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$  und zu  $\alpha$ -Santogendilacton ( $C_{15}H_{18}O_2$ )<sup>2)</sup>, sowie die Beständigkeit des Oxims und Hydrazons, dass die Ketongruppe sich in den Lactonring beeinflussender Stellung befinden muss; aber der Process der alkalischen Oximierung lässt keine andere Deutung zu, als dass jene Ketongruppe dem Lactonring, also der Seitenkette, angehört. Es hat diese Reaction eben darum allgemeinere Bedeutung, weil sie darlegt, dass die Isomerie der Oxime bzw. der Oximsäuren unter Umständen weiteren Aufschluss über die Natur einer Verbindung geben kann. Die Existenz eines Oxims und zweier Oximsäuren ist hier das Kriterium.

Unmittelbar lässt sich das Santoninoxim leicht nach der von Gucci<sup>3)</sup> angegebenen Art erhalten, wenn man nur wenig (1) Wasser nach dem Abfiltriren des kohlensauren Kalks zur heissen alkoholischen Lösung zusetzt. Das durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol in langen weissen Nadeln erhaltene Reinproduct zeigt aber aus allen Versuchen den Schmelzpunkt 199—201° statt 216—218° nach der Angabe Gucci's und enthält 1 Mol. Krystallwasser, was Gucci übersehen hat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und durch Fällen

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1892, 682.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1892, 504, 505, 508, 510. Nach Fertigstellung meiner Untersuchungen über die Reduction erfolgte von Grassi-Cristaldi (vergl. diese Berichte 25, Ref. 938) die Veröffentlichung über die Reduction des Santonins zu Santonon ( $C_{15}H_{17}O_2$ )<sub>2</sub>. Ich kann aber nach dem beschriebenen Verfahren nichts anderes als  $\alpha$ -Santogendilacton ( $C_{15}H_{18}O_2$ )<sub>2</sub> erhalten, welches in allen Punkten dem von mir untersuchten Präparat gleicht.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 19, 367.

aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure kann der Schmelzpunkt etwas erhöht werden, während durch Verseifung des Acetats des Oxims das Santoninoxim mit einem Schmelzpunkt von 207—209° erhalten wird, wie ihn auch das Santoninoxim aus der alkalischen Oximierung zeigt.

Krystallwasserbestimmung: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NOH)O_2 \cdot H_2O$  Proc.:  $H_2O$  6.45, gef. Proc.: 6.89.

Analyse der krystallwasserfreien Verbindung: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$  Proc.: C 68.96, H 7.28; gef. Proc.: C 69.05, H 7.56.

Analyse der krystallwasserhaltigen Verbindung: Ber. Proc.: C 64.51, H 7.51; gef. Proc.: C 76.39, H 7.63.

Mittelbar entsteht das Santoninoxim bei der alkalischen Oximierung, welche ich stets in der Weise ausgeführt habe, dass die alkalische Santoninlösung (5 g Santonin + 21—22 g [ $33\frac{1}{3}$  pCt.] Kalilauge + 30 ccm Wasser) vor dem Zusatz des Hydroxylaminchlorhydrats (4—5 g  $NH_2OH \cdot HCl$  + 20 ccm  $H_2O$ ) mit Kohlensäure übersättigt wurde. Nach etwa 10stündigem Stehen bei 60—80° wurde filtrirt und das Filtrat mit wenig überschüssiger Salzsäure wiederholt eingedampft und zwar so, dass nach jedesmaligem Eindampfen zur Trockne mit Wasser aufgenommen und das unlösliche Oxim gesondert wurde. Das aus den wiederholten Eindampfungen gewonnene Oxim lieferte stets ein in schönen weissen Nadeln krystallisirendes Reiproduct von dem Schmelzpunkt 207—209°, welches im Aeussern vollständig dem andern Product gleicht.

Analyse der krystallwasserhaltigen Verbindung: Ber. für  $C_{15}H_{18}(NOH)O_2 \cdot H_2O$  Proc.: C 64.51, H 7.51; gef. Proc.: C 64.43, H 7.62.

Da sich zwischen dem höher und niedriger schmelzenden Oxim keine weiteren Unterschiede auffinden liessen, auch die Acetate und Benzyläther beider Oxime identisch sind, so muss ich beide Oxime für identisch halten. Thatsächlich können sehr kleine Verunreinigungen den Schmelzpunkt erheblich verringern. Darum wird in dem niedriger schmelzenden aber tadellos rein erscheinenden Oxim noch eine minimale, nicht fassbare Verunreinigung enthalten sein.

Das Acetat, aus dem Santoninoxim mit Acetanhydrid sofort krystallinisch erhalten, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in langen festen Nadeln. Die Angabe Gucci's, dass das Acetat in kleinen Nadeln krystallisire, ist demnach im Allgemeinen unrichtig. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt wurde bei 169—170°, auch 165—166°, gefunden, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, statt bei 201—203° nach der Angabe Gucci's<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Der bedeutende Unterschied in den Schmelzpunkten der Acetate lässt erkennen, dass der Unterschied der von Gucci und mir beobachteten Schmelzpunkte der Oxime wohl nicht auf Verunreinigung meiner Präparate zurückzuführen ist.

Analyse des Acstats: Ber. für  $C_{15}H_{13}(NO \cdot C_2H_3O)_2$  Proc.: C 67.32, H 6.93; gef. Proc.: C 66.95, 67.04, H 7.15, —?

Löst man das Santoninoxim in Alkali, so zeigt die Lösung ein ganz anderes Verhalten als die durch die alkalische Oximierung gewonnene. Letztere giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid eine schöne violettrothe Lösung, wie nach Hantzsch die Synoximsäuren zeigen; die alkalische Lösung fertig gebildeten Oxims giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine gelbe Eisenreaction und hiermit ist die Existenz zweier Santoninoximsäuren und nur eines Santoninoxims festgestellt.

Die den Synoximsäuren entsprechende Säure lässt sich bis jetzt nicht zurückgewinnen; einmal gebildet ist sie aber ziemlich beständig, da noch nach tagelangem Stehen die angesäuerte Lösung wenn auch mit abnehmender Nüance die Eisenreaction zeigt. Da beim Ansäuern mit Salzsäure die ursprüngliche alkalische Oximierungsflüssigkeit auch nicht die späteren Erscheinungen einer gesäuerten Lösung fertig gebildeten Oxims zeigt, so kann nur angenommen werden, dass die die Eisenreaction gebende Säure das einzige Oximierungsproduct ist. Es lässt sich alles dieses nur unter der weiteren Annahme erklären, dass letztere Säure wirklich eine Synoximsäure ist und diese Annahme bedingt die Stellung der Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette.

Giebt man nun dem Santonin die alle bisher bekannten That- sachen allein erklärende empirische Formel  $C_{12}H_{16}CH_2 \cdot CO \cdot CO$  <sup>1)</sup>,

so kommt der durch alkalische Oximierung entstehenden Santoninoxim-

säure die Formel  $C_{12}H_{16}OH \cdot CH_2 \cdot \overset{NOH}{\underset{HON}{C}} \cdot COOH$  zu und dem Santonin-

oxim als einem Antioxim die Formel  $C_{12}H_{16}CH_2 \cdot \overset{O}{\underset{O}{C}} \cdot CO$ .

Dass das Santoninoxim ein normales Oxim ist, folgt aus der Einfachheit der Bildung und daraus, dass der Benzyläther beim Erhitzen mit HJ-Säure Benzyljodid abspaltet. Der Benzyläther (mit Natriumalkoholat, Oxim und Benzylchlorid in absolut alkoholischer Lösung erhalten) schmilzt bei 151—152° und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in grossen krystallwasserfreien Nadeln.

Analyse des Benzyläthers: Ber. für  $C_{15}H_{13}(NO \cdot C_7H_7O)_2$  Proc.: C 75.21, H 7.21; gef. Proc.: C 75.06, H 7.49.

<sup>1)</sup> Alles Nähere werde ich in der betr. Abhandlung im Arch. d. Pharm. geben.



Die Untersuchungen über das Santonin veranlassen mich zu Versuchen zur Darstellung ähnlicher Ketolactone mit der Ketongruppe im Lactonring.

Darmstadt, den 19. Februar 1893.

**81. J. K. van der Heide: Kalium-Astrakanit, ein neues Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Amsterdam.]

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich giebt es von Magnesium- und Kaliumsulfat zwei Doppelsalze, erstens den Schönit ( $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6aq$ ), zweitens das von Precht gefundene  $2 MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot aq$  (Chem. Industrie 3, 418).

Gelegentlich einer Untersuchung über die Löslichkeit einiger Stassfurter Salze, im Anschluss an die von Precht und Wittgen (Diese Berichte 15, 1667) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen, gelangte ich beim Eindampfen einer Lösung von Schönit und Kochsalz (bei  $60^\circ C.$ ) zu einem Salze, das sich bei einer qualitativen Analyse als ein Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat herausstellte. Dasselbe Salz bildet sich aus wässriger Lösung von beiden Sulfaten bei  $100^\circ$ . Ich meinte zuerst mit dem erwähnten Salz von Precht zu thun zu haben. Indess ergab eine Analyse von aus einer Lösung bei Gegenwart von Chlornatrium krystallisirtem Salze folgendes Resultat: Wasser 20 pCt, Kalium 21.9 pCt, Magnesium 6.8 pCt, welches also der Formel  $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4aq$  entspricht.

Weitere Bestimmungen von aus wässriger Lösung beider Sulfate krystallisirtem reinem Salz ergaben noch schärfere Uebereinstimmung:

Analyse: Gef. Proc.: Wasser 19.6, 19.9, 20, 19.4; Magnesium 6.9, 7.1, 6.4, 6.5; Kalium 21.2;  $SO_4$  52.7; Ber. Proc.: Wasser 19.6; Magnesium 6.5; Kalium 21.3;  $SO_4$  52.5.

Das für die zweite Analyse benutzte Salz war wohl durch Angriff des Glases bei der hohen Krystallisationstemperatur ein wenig alkalisch, wodurch der Magnesiumgehalt zu hoch gefunden wurde. Dementsprechend wurde das Salz für die vierte Analyse nach Zusatz von ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Das neugefundene Salz krystallisirt in Tafeln, welche in eigenthümlicher Weise zusammengruppirt sind. Es entspricht seiner Zusammensetzung nach dem als Astrakanit bekannten Natriumdoppelsalze, weshalb ich es als Kalium-Astrakanit bezeichnet habe.

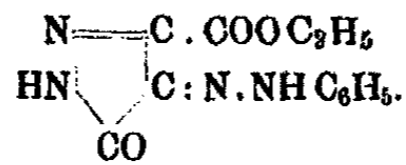
Amsterdam, im März 1893.

## 82. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolon.

I. Fortsetzung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

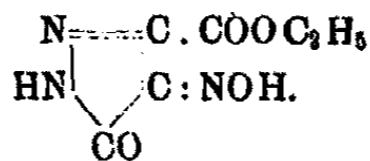
(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

(4)-Azobenzol-Pyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester<sup>1)</sup>.

Aus dem Carbonsäureester in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge eines Diazobenzolsalzes; saure Eigenschaften, in allen Lösungsmitteln schwer löslich, feerrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 241° (aus abs. Alkohol).

Analyse: Ber. Proc.: N 21.5; gef. Proc.: 21.7.

## (4)-Isonitroso-Pyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester,



Durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Carbonsäureesters. Gelbe, körnige Krystalle vom Schmelzpunkt 182° (aus Eisessig oder Alkohol); Lösung tiefroth, in Ammoniak blauviolett löslich; stark sauer.

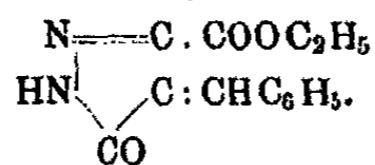
Analyse: Ber. Proc.: N 22.7; gef. Proc.: 22.7.

## Silbersalz der Isonitrosoverbindung.

Aus der ammoniakalischen Lösung der Isonitrosoverbindung mit Silbernitrat nach dem Neutralisiren mit Essigsäure. Rothgelbes, körniges Pulver; verpufft beim Erhitzen.

Silberbestimmung: Ber. Proc.: Ag 37.0; gef. Proc.: Ag 36.6.

## (4)-Benzal-Pyrazolon-(3)-Carbonsäureäthylester,

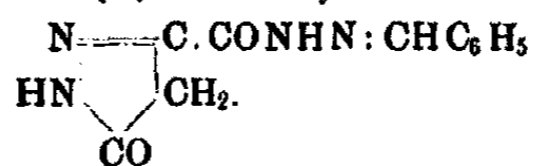


Aus dem Carbonsäureester und Benzaldehyd bei 120 — 130°. Rothgelbes, in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver; Schmelzpunkt über 250°.

Analyse: Ber. Proc.: N 11.5; gef. Proc.: 11.6.

<sup>1)</sup> Den Pyrazolon-(3)-Carbonsäureester krystallisirt man am besten aus gleichen Volumen Eisessig, Alkohol und Wasser um; er bildet alsdann prächtige derbe Prismen von hellgelber Farbe.

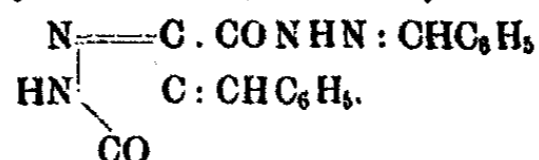
## Pyrazolon-(3)-Carbonyl-Benzalhydrazin,



Beim Schütteln der wässrigen Lösung von Pyrazolon (3)-Carbonylhydrazin mit Benzaldehyd, schwer löslich; aus viel Wasser schneeweisse Flocken; Schmelzpunkt über 250°. Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Benzaldehyd, Hydrazin und Pyrazolon-(3)-Carbonsäure gespalten.

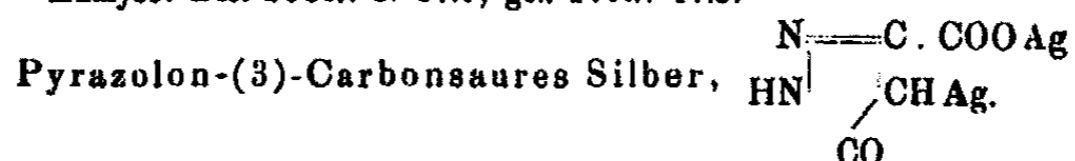
Analyse: Ber. Proc.: N 24.3; gef. Proc.: 24.6.

## (4)-Benzal-Pyrazolon-(3)-Carbonylbenzalhydrazin,



Aus vorigem oder aus Pyrazolon-(3)-Carbonylhydrazin mit Benzaldehyd bei 120—130°. Gelbliches, sehr schwer lösliches Pulver, Schmelzpunkt über 250°.

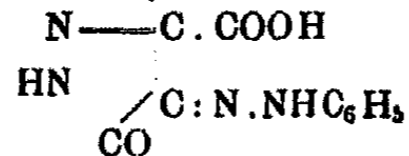
Analyse: Ber. Proc.: N 17.6; gef. Proc.: 17.5.



Fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure mit Silbernitrat, nach dem Neutralisiren mit Essigsäure, als weisses, sehr lichtempfindliches Pulver.

Silberbestimmung: Ber. Proc.: Ag 63.2; gef. Proc.: 62.8.

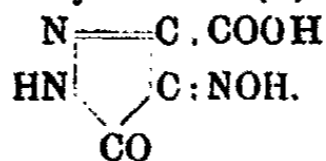
## (4)-Azobenzol-Pyrazolon-(3)-Carbonsäure,



Aus der Carbonsäure in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge eines Diazobenzolsalzes; sehr stark saure Eigenschaften. Rothcs, sehr fein körniges Pulver (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzpunkt über 250°.

Analyse: Ber. Proc.: N 24.1; gef. Proc.: 24.2.

## (4) Isonitroso-Pyrazolon-(3)-Carbonsäure,



Zum Einleiten gasförmiger salpetriger Säure in die mit Alkohol ausgeschwemmte Carbonsäure. Goldgelbe Blättchen aus Alkohol von stark sauren Eigenschaften, bei 215—220° sich zersetzend.

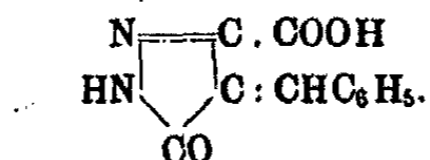
Analyse: Ber. Proc.: N 26.8; gef. Proc.: 27.0.

**Silbersalz der Isonitrosocarbonsäure.**

Mit Silbernitrat aus der ammoniakalischen Lösung der Carbonsäure und Neutralisiren mit Essigsäure als orangegelber, körniger Niederschlag, der erhitzt verpufft; zwei Atome Silber sind eingetreten.

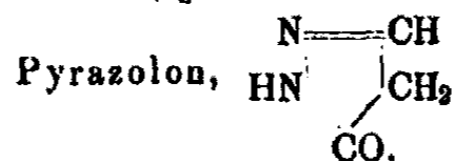
Silberbestimmung. Ber. Proc.: Ag 58.2; gef. Proc.: 57.9.

(4)-Benzal-Pyrazolon-(3)-Carbonsäure,



Aus der Carbonsäure mit Benzaldehyd bei 120—150° oder mittels concentrirter Salzsäure. Gelbes amorphes Pulver; aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in körnigen Massen vom Schmelzpunkt 243°.

Analyse: Ber. Proc.: N 13.0; gef. Proc.: 13.3.



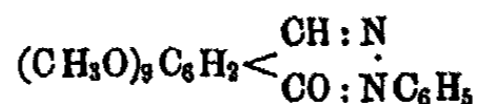
Der Siedepunkt hat sich bisher nicht bestätigt; eine genauere Untersuchung muss vorläufig wegen der Schwierigkeit, das Präparat in grösseren Mengen zu erhalten, noch aufgeschoben werden. Es wird darüber demnächst berichtet werden; ebenso über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxaldiessigester (Ketipinsäureester).

**88. R. v. Rothenburg: Ueber Benzo-(3)-Phenylpyridazon<sup>1)</sup>.**

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

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Opiansäure verbindet sich mit Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einem Condensationsproduct von der Constitutionsformel:

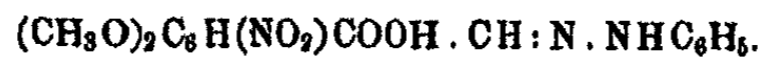


welcher bereits seit geraumer Zeit bekannt ist<sup>2)</sup>. Bei der Nitropiansäure tritt dagegen als Zwischenproduct das Säurehydrazon auf<sup>3)</sup>:

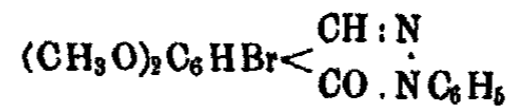
<sup>1)</sup> Nach dem Vorschlage von Hrn. Prof. Curtius nenne ich den dem Pyrazolon analogen, aber um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe reicheren Körper C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O »Pyridazon«, um seine nahe Beziehung zum Pyrazolon anzudeuten.

<sup>2)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 19, 763.

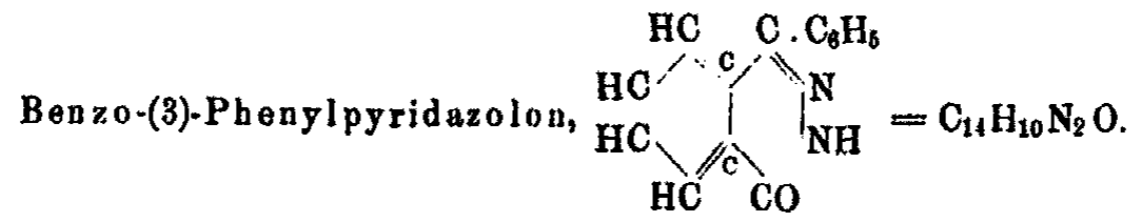
<sup>3)</sup> Ebenda.



Bromopiänsäure bildet analog der Opian säure direct unter Ringschliessung<sup>1)</sup>:



Die Darstellung dieses letzten Körpers veranlasst mich zu einer Mittheilung über eine von mir durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf *o*-Benzoylbenzoësäure resp. deren Ester erhaltene Verbindung, wobei ich zu analogen Resultaten gelangte.



Bildet sich beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoësäure oder besser deren Ester mit der äquivalenten Menge Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Nach plötzlichem Eintritt der Reaction scheidet sich die Substanz sofort aus, noch mehr beim Erkalten. Schmelzpunkt 232°; verfilzte, flache Nadeln aus absol. Alkohol; schwer löslich darin. Ein Hydrazon trat intermediär nicht auf.

Analyse: Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O Proc.: C 75.7, H 4.5, N 12.6, O 7.2; gef. Proc.: C 75.3, H 4.8, N 12.6, O 7.2.

Der Körper verhält sich also zu dem schon früher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Curtius durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf  $\beta$ -Benzoylpropionester von mir erhaltenen<sup>2)</sup> und an anderer Stelle beschriebenen (3)-Phenylpyridazon wie das Chinolin zum Pyridin.

Die Substanz zeigt die charakteristische Unbeständigkeit aller Pyridazone gegen Säuren und Alkalien, welche jene von den Pyrazolonen scharf unterscheidet; sie wird dadurch in *o*-Benzoylbenzoësäure und Hydrazinhydrat gespalten. Letztere wurden isolirt und identificirt. Die gleiche Spaltung bewirkt Acetanhydrid bei dem Versuche, ein Acetylderivat zu erhalten.

Beim Erhitzen erweist die Substanz grosse Beständigkeit; sie zeigt, aus einer Retorte bei gewöhnlichem Druck destillirt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt, den ursprünglichen Schmelzpunkt 232° und die Zusammensetzung.

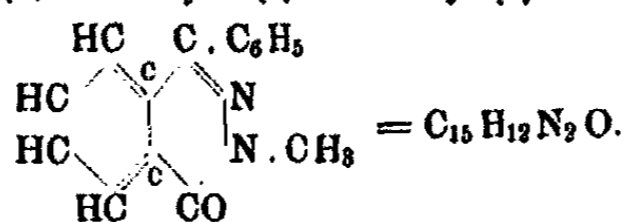
Analyse: Ber. Proc.: N 12.6; gef. Proc.: N 12.7.

Die Imidogruppe reagirt nicht mit salpetriger Säure, doch habe ich ihre Existenz bewiesen durch Darstellung des

<sup>1)</sup> K. Tust, diese Berichte 25, 1999.

<sup>2)</sup> Dissertation. Kiel 1892.

## Benzo-(1)-methyl-(3)-Phenylpyridazolons,



Dasselbe entsteht beim mehrstündigen Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 100°.

Blättchen vom Schmelzpunkt 153° aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 76.3, H 5.1, N 11.9, O 6.7; gef. Proc.: C 76.1, H 5.2, N 12.0, O 6.7.

Durch Einführung der einen Methylgruppe ist die Löslichkeit der Substanz sehr erhöht, der Schmelzpunkt dagegen um fast 80° herab gedrückt worden.

Das Pyridazon selbst zu isoliren, ist mir bisher nicht gelungen.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf  $\gamma$ -Ketonsäureester wird weiter verfolgt.

84. Paul Fritsch: Synthesen in der Isocumarin- und Isochinolinreihe<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

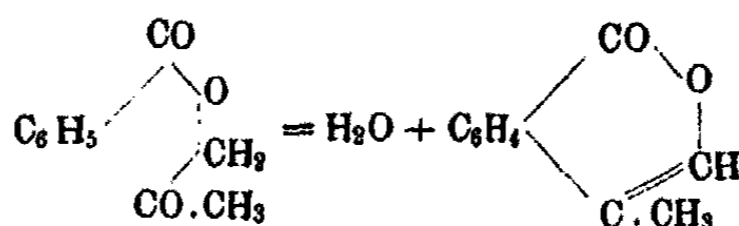
(Eingegangen am 23. Februar.)

Seitdem Hoogewerff und van Dorp das Isochinolin als Begleiter des Chinolins im Steinkohlentheer entdeckt haben, sind durch Gabriel, Zincke und Bamberger Synthesen des Isochinolins wie auch einiger Derivate desselben bewirkt und in diesen Berichten veröffentlicht worden.

Eine Reihe von Alkaloiden — Papaverin, Hydrastin, Narkotin, Berberin, vielleicht auch Morphin — sind als alkyloxylierte Derivate des Isochinolins bezw. des Tetrahydroisochinolins erkannt worden. An einer synthetischen Methode zur Darstellung von im Benzolkern substituirten Isochinolinderivaten fehlt es noch. Ich glaube einen solchen Weg gefunden zu haben.

Zunächst versuchte ich den aus benzoësaurem Natrium und Monochloraceton dargestellten Benzoësäureester des Acetols durch Condensation mittels Schwefelsäure in 4-Methylisocumarin zu verwandeln nach folgender Gleichung:

<sup>1)</sup> D. R.-P. angemeldet.



Die gewünschte Condensation trat nicht ein; zum Theil war Benzoesäure abgesalzen worden, zum Theil wurde unveränderter Ester zurückerhalten.

Auch der Acetolester der *m*-Oxybenzoesäure liess sich nicht in dem gewünschten Sinne condensiren:

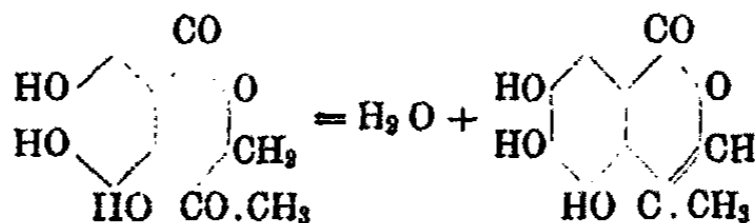
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  Proc.: C 61.85, H 5.15; gef.: C 61.44, H 5.41.

wohl aber erwies sich der Acetolester der Gallussäure als condensationsfähig.

Das leicht darstellbare Gallacetol, welches aus Wasser mit Krystallwasser krystallisirt, wird nach dem Entwässern in gekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  Proc.: C 42.86, H 5.71,  $\text{H}_2\text{O}$  19.29; gef.: C 43.28, H 6.03,  $\text{H}_2\text{O}$  18.53.

Nach etwa 24stündigem Stehen wird das erstarrte Gemisch auf Eis gebracht, gewaschen und abgeseugt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhält man schöne rhombische Tafeln, welche von der Mutterlauge getrennt, an der Luft bald verwittern. Der neue Körper ist der Analyse gemäss aus Gallacetol durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden



und nach den Vorschlägen zur Nomenklatur von v. Baeyer<sup>1)</sup> und Gabriel<sup>2)</sup> zu bezeichnen als

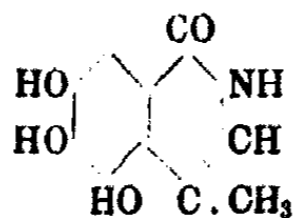
**B-2,3,4-Trioxy-4-Methylisocumarin.**

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$  Proc.: C 57.7, H 3.85; gef. Proc.: C 57.35, H 4.36.

Durch Erhitzen dieses Isocumarins mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 120—130° wurde eine neue Substanz erhalten, welche nach dem Analyseergebniss als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 960.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3564.



B-2,3,4-Trioxo-4-Methylisochinolon (bezw. isocarbostyryl).

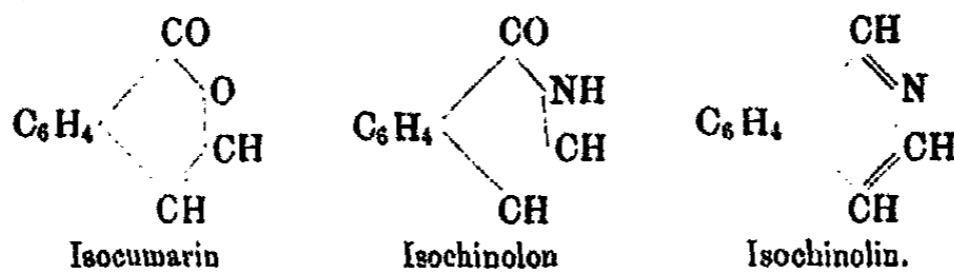
zu bezeichnen ist.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$  Proc.: C 57.97, H 4.35, N 6.76; gef. Proc.: C 57.69, H 4.53, N 6.37.

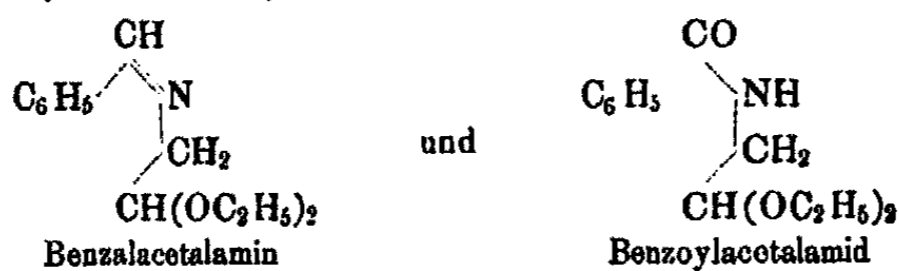


Bamberger als Isocarbostyryl bezeichnet hat, den Namen Isochinolon in Vorschlag bringen und zwar aus folgenden Gründen:

Die Abkömmlinge des Oxychinolins bezeichnet man in der Lactimform als Carbostyryl-, in der Lactamform als Pseudocarbostyrylderivate. Bamberger hätte also obigem Körper eigentlich den Namen Isopseudocarbostyryl geben müssen. Ersetzt man die Bezeichnung Pseudocarbostyryl durch Chinolon, um mit diesem Namen die Lactamform des Oxychinolins zu bezeichnen analog wie die Lactamform des Oxypyridins als Pyridon bezeichnet wird, so kommt man zu folgender Uebersicht:



Ich stellte nun aus dem Acetalamin  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mit Benzaldehyd und Benzoylchlorid das



dar und versuchte diese beiden Körper durch Condensation in Isochinolin bzw. Isochinolon umzuwandeln.

Die beiden neuen Verbindungen, von welchen die erstere unter 150 mm Druck bei etwa  $220^\circ$ , die letztere unter 50 mm Druck bei etwa  $228^\circ$  siedet, sind dickflüssige, schwach gelb gefärbte Oele.



Aus dem Benzalacetalamin wurde durch concentrirte Schwefelsäure Benzaldehyd abgespalten. Ich versuchte nun durch Erwärmen mit Phosphoroxchlorid die Condensation herbeizuführen. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destillirt, wobei Benzaldehyd in erheblicher Menge überging. Nachdem der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht worden war, wurde wieder Wasserdampf eingeleitet und nunmehr destillirten wenige Tropfen eines Oeles. Ob dieses etwa Isochinolin war, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen; es gelang weder ein Pikrat noch ein Platindoppelsalz zu erhalten.

Benzoylacetamid wurde in etwa die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegossen; auf Zusatz von Soda entstand ein flockiger Niederschlag in sehr geringer Menge, dessen Untersuchung noch aussteht.

Ein von Herrn Dr. W. Schumacher vor etwa 2 Jahren angestellter Versuch, einen Ester des Oxyaldehyds  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$  durch Erhitzen von Chloraldehyd mit dem Salz einer aromatischen Säure in wässriger Lösung zu erhalten, ist fehlgeschlagen.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche wurden während des Wintersemesters 1891/92 im Universitätslaboratorium zu Rostock angestellt. Die Fortführung der Arbeit wurde unterbrochen durch vorübergehende Thätigkeit in der Technik. Ich würde von der Mittheilung der bisherigen Ergebnisse, als zu lückenhaften, abgesehen haben, wenn ich nicht annehmen müsste, dass auch von anderer Seite in gleicher Richtung gearbeitet werden könnte.

Es liegt in meiner Absicht, die substituirten Benzoëster des Acetols  $\text{HOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und des Oxyacetals  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , sowie die Acetamide substituirter Benzoësäuren darzustellen und zu untersuchen, in wie weit sie in Isocumarin- bzw. Isochinolonderivate überführbar sein werden.

Die so zu erwartenden substituirten Isochinolone hoffe ich durch Behandlung mit Phosphoroxchlorid einerseits und Natriumamalgam in saurer Lösung andererseits in die zugehörigen substituirten Isochinoline bzw. hydrirten Isochinoline umwandeln zu können.

Ich werde voraussichtlich in Kurzem in der Lage sein, die wissenschaftliche Beschäftigung wieder aufnehmen zu können und bitte mir die ungestörte Weiterbearbeitung in der hier angedeuteten Richtung für einige Zeit zu überlassen.

Ludwigshafen a./Rh., den 21. Februar 1893.

85. Th. Sellwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren. II.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 27. Februar.)

Amide der unterbromigen Säure (Bromstickstoffe).

Die Klasse der Verbindungen, von welchen hier die Rede ist, besitzt nur eine geringe Anzahl von Vertretern, und viele derselben sind noch fast gar nicht untersucht. Das jedoch, was über dieselben bekannt war, veranlasste mich, zu vermuthen, dass die Bromstickstoffe nichts Anderes seien, als Amide der unterbromigen Säure. Dafür sprach die Bildungsweise dieser Körper. Sie alle sind erhalten worden durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Alkali, d. i. unter solchen Bedingungen, unter welchen unterbromige Säure oder unterbromigsaure Salze entstehen. Die Reactionen des am besten bekannten dieser Körper, des von A. W. Hofmann untersuchten Bromylacetamids<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHBr}$ , sprechen ebenfalls für diese Auffassung: das Bromylacetamid oxydirt Ammoniak bis zu Stickstoff und liefert bei der Einwirkung auf Anilin und Phenol gebromte Derivate. Wir wissen, dass unterbromige Säure bromirend wirkt und Ammoniak zu Stickstoff oxydirt; es reagirt also Bromylacetamid wie unterbromige Säure. Hiervon habe ich mich auch durch viele andere Reactionen überzeugen können. Die Lösung des Bromylacetamids besitzt bleichende Eigenschaften, sie oxydirt Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefel, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Jod u. s. w. und bromirt viele Körper. Sehr glatt geht letztere Reaction mit Acetanilid von statten, wobei Bromacetanilid entsteht. Alles dieses führt uns zum Schluss, dass das Bromylacetamid durch Wasser unter Bildung von unterbromiger Säure zersetzt wird.

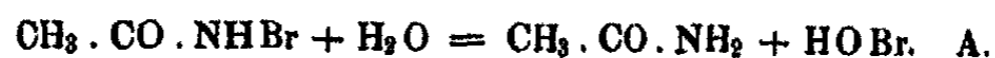
A. W. Hofmann (*diese Berichte* 15, 412) hat gefunden, dass beim Kochen von Bromylacetamid mit Wasser Acetamid regenerirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3617—3624.

<sup>2)</sup> Hofmann gab diesem Körper den Namen Acetbromamid, der meiner Meinung nach einem andern Körper gegeben werden muss, nämlich dem hypothetischen Bromanhydrid der Acethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$ .

Hofmann erhielt das Bromylacetamid durch Einwirkung von Brom und Alkali auf Acetamid (*diese Berichte* 15, 408). Nach dieser Methode erhielt ich den Körper nur in sehr geringer Ausbeute. Sehr gute Resultate erhielt ich jedoch bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilberacetamid,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{Hg}$ , oder von Quecksilberoxyd, das mit Wasser zu einem Brei zerrührt war, auf ein Gemisch aus Acetamid und Brom. Im ersteren Falle wurde das Quecksilberacetamid neben die abgewogene Menge Brom gestellt, das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt und stehen gelassen, bis die Reaction beendet war. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung verdampft. Das Eindampfen der Lösungen darf bei keiner höheren Temperatur als 60° vorgenommen werden.

wird. Daraus zog er den Schluss, dass in diesem Falle folgende Reaction vor sich geht:



Bei der Destillation einer grossen Quantität von Bromylacetamid fand Hofmann im Destillat nur eine geringe Menge unterbromiger Säure ( $\frac{1}{10}$ ), dagegen eine grosse Menge Brom ( $\frac{1}{2}$ ). Die Richtigkeit der Auffassung, dass die Reaction nach obiger Gleichung erfolgt, blieb darnach unbewiesen. Man kann sich jedoch das Vorhandensein einer grossen Menge Brom neben einer kleinen Quantität unterbromiger Säure erklären durch Zerfall der letzteren in Brom und die nicht flüchtige Bromsäure. Ein derartiger Zerfall erfolgt bekanntlich schon bei 60° und findet seinen Ausdruck in der Gleichung:  $5 \text{BrOH} = 2 \text{Br}_2 + \text{HBrO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Der gleiche Zerfall erfolgt, äusserst langsam, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher im directen Sonnenlicht. In concentrirter Lösung geht die Zersetzung bedeutend leichter vor sich, als in verdünnter. Trotz dieser Unbeständigkeit der unterbromigen Säure kann man dieselbe unter stark vermindertem Druck ohne Zersetzung destilliren.

Alles bisher von der unterbromigen Säure Gesagte gilt auch für das Bromylacetamid. Bei langem Aufbewahren werden die wasserhaltigen Krystalle desselben braun. Erwärmt man seine wässrige Lösung auf 60°, so erfolgt scheinbar gar keine Veränderung; man braucht jedoch die Lösung nur mit Schwefelkohlenstoff zu schütteln, um sich zu überzeugen, dass sich Brom ausgeschieden hat. Destillirt man die Lösung unter einem Druck von 93 mm, so enthält das Destillat unterbromige Säure und nur geringe Mengen von Brom. So findet die bedeutende Quantität Brom, die Hofmann bei der Destillation des Bromylacetamids gefunden hat, ihre Erklärung. Die Richtigkeit der Gleichung A bewies ich durch die Reaction mit Jodkalium. Es erwies sich, dass 1 Mol. Bromylacetamid aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium 2 Atome Jod ausscheidet; dies entspricht 1 Mol. unterbromiger Säure. Es liefert also Bromylacetamid bei der Zersetzung durch Wasser 1 Mol. unterbromiger Säure, wie dies durch die Gleichung A ausgedrückt wird. Berechnet man aus der gefundenen Menge Jod die vorhandene Menge Brom, so haben wir:

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HNBr}$  Proc.: Br 57.97; gef. Proc.: Br 57.32, 58.46.

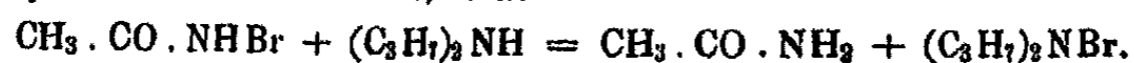
Ein gleiches Resultat erhielt ich bei Bestimmung der Jodmenge, die durch das von Hofmann <sup>1)</sup> erhaltene Dibromylacetamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NBr}_2$ , ausgeschieden wird. Es erwies sich, dass 1 Mol. dieses Körpers 4 Atome Jod ausscheidet; dieses entspricht der Wirkung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 413.

von 2 Mol. unterbromiger Säure. Bei der Zersetzung von Dibromylacetamid durch Wasser entstehen mithin 2 Mol. unterbromiger Säure. Aus der ausgeschiedenen Jodmenge wurde der Gehalt an Brom berechnet.

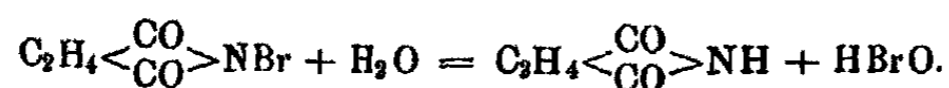
Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NBr}_2$  Proc.: Br 73.73; gef. Proc.: 73.18.

In meiner vorhergehenden Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich auf die für die Amide der unterchlorigen Säure sehr charakteristische Reaction mit Aminen und Säureamiden hingewiesen. Diese Reactionen lassen sich auch bei den Amiden der unterbromigen Säure beobachten; Bromylacetamid und Dibromylacetamid sind im Stande, die gleiche Wechselersetzung zu bewirken. Ich habe fast ausschliesslich nur das leichter zugängliche Bromylacetamid benutzt. Eine wässrige Lösung dieses Körpers giebt mit einer ebensolchen Lösung eines Amins oder Aminsalzes ein braunrothes Oel, das aus dem dem Amin entsprechenden Amid besteht; z. B.:



Aus einer verdünnten Lösung scheidet sich  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBr}$  nicht aus; führt man die Reaction jedoch in ätherischer Lösung aus, so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung das entstandene Acetamid aus.

Diese Reaction erwies sich als eine sehr fruchtbare; indem ich mich derselben bediente, gelangte ich zu folgenden Körpern: Bromylsuccinimid,  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NBr}$ . Aus Succinimid und Bromylacetamid. Gleich dem Chlorylsuccinimid. Schmelzpunkt  $161-162^\circ$  (uncorr). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Aceton, Essigäther und Essigsäureanhydrid. Reagirt, in Gegenwart von Wasser, wie unterbromige Säure. Setzt aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium für je 1 Mol. Brom 2 Atome Jod in Freiheit, entsprechend der Reaction



Ausser auf dem oben angegebenen Wege kann das Bromylsuccinimid auch aus Succinimid und unterbromiger Säure oder Brom und Natronlauge erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NBr}$  Proc.: Br 44.94; gef. Proc.: Br 44.33, 44.60, 44.83.

Aus einer wässrigen Lösung von Bromylacetamid und Imidokohlensäure-Aethylester,  $\text{NH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , scheiden sich Nadeln des Bromylimidokohlensäure-Aethylesters,  $\text{NBr} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , aus. Dieser scheidet aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium je 2 Atome Jod für je 1 Mol. Brom aus. Zur Bestimmung wurde das rohe Product benutzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3622 u. 3623.

Analyse: Ber. für  $\text{NBrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  Proc.: Br 40.80; gef. Proc.: 40.00.

Amylamin,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NH}_2$ , oder seine Salze geben mit Bromylacetamid das Dibromylamylamid,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NBr}_2$ . Dieser Körper stellt ein rothbraunes Oel von starkem, unangenehmen Geruch dar. In Wasser ist es unlöslich, geht jedoch bei langem Stehen mit Wasser zu einem geringen Theil in Lösung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; hierbei treten aber Bromdämpfe auf, was auf die für die unterbromige Säure charakteristische Zersetzung hinweist. Das Dibromylamylamid ist ein sehr unbeständiger Körper. In Gegenwart von Wasser reagirt es wie unterbromige Säure; aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium setzt es für je 1 Atom Brom 2 Atome Jod in Freiheit. Die Wirkung von 1 Mol. Dibromylamylamid entspricht also der Wirkung von 2 Mol. unterbromiger Säure.

Analyse: Gef. Proc.: Br 65.68; ber. f.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NBr}$  Proc.: Br 63.30.

Ausser obigen Verbindungen habe ich aus Bromylacetamid und Aminen noch die folgenden erhalten: Bromyldimethylamid,  $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}$ , Dibromyläthylamid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NBr}_2$ , Bromyldiäthylamid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBr}$ , Bromyldipropylamid,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBr}$  und Bromyldiisobutylamid,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NBr}$ . Alle diese Körper werden in einer späteren Abhandlung besprochen werden. Hier will ich nur darauf hinweisen, dass sie in ihren Reactionen den beschriebenen Körpern durchaus gleichen. Sie sind noch weniger beständig, als die entsprechenden Chlorylamide. Besonders unbeständig sind die Derivate des secundären Amine, welche häufig explosible Verbindungen darstellen. Die Bromylamide werden leichter verseift, als die Chlorylamide.

Zum Schluss erwähne ich noch einige Versuche, die ich mit dem Chlorylsuccinimid und Bromylacetamid angestellt habe. Es erschien möglich, dass diese Körper als Anhydride der unterchlorigen und unterbromigen Säure sich, ähnlich dem »essigsauren Chlor«, mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbinden könnten. Alle angestellten Versuche ergaben jedoch ein negatives Resultat. In dieser Beziehung gleichen die Amide den Estern der unterchlorigen Säure, welche sich ebenfalls nicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbinden (Sandmeyer).

Sowohl die Gewinnungsmethoden, als auch die Reactionen der in dieser Abhandlung besprochenen Körper weisen darauf hin, dass dieselben zu einer neuen Klasse von Körpern gehören, zu den Bromylamiden oder Amidn der unterbromigen Säure. Bisher war noch für keinen einzigen Körper auf seine Zugehörigkeit zu den Amidn der unterbromigen Säure hingewiesen.

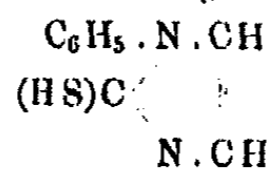
St. Petersburg. Universitätslaboratorium.

## 86. Paul Fritsch: Ueber den Acetalylphenylharnstoff.

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

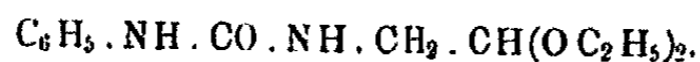
(Eingegangen am 13. Februar.)

Wohl und Marckwald<sup>1)</sup> haben durch Condensation des Acetalylphenylthioharnstoffs die Verbindung



erhalten.

Im Besitz einer grösseren Menge Acetalamin stellte ich durch Einwirkung von Phenylcyanat auf dasselbe den Acetalylphenylharnstoff dar:



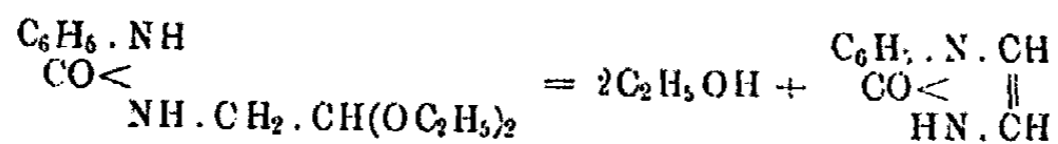
Derselbe ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem und krystallisirt daraus in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 55°, sehr leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$  Proc.: C 61.74, H 7.94; gef. Proc.: C 61.44, H 8.05.

Wird dieser Harnstoff mit 2 Theilen Schwefelsäure, welche mit 4 Theilen Wasser verdünnt ist, auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die anfänglich geschmolzene Substanz bald fest. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol wird das neue Product aus Eisessig, dem einzigen Lösungsmittel, in welchem es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt und so als weisse, krümelige Masse erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 67.5, H 5.00; gef. Proc.: C 67.15, H 5.11.

Es ist also aus dem Harnstoff durch Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol ein neuer Körper entstanden:



Der Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure.

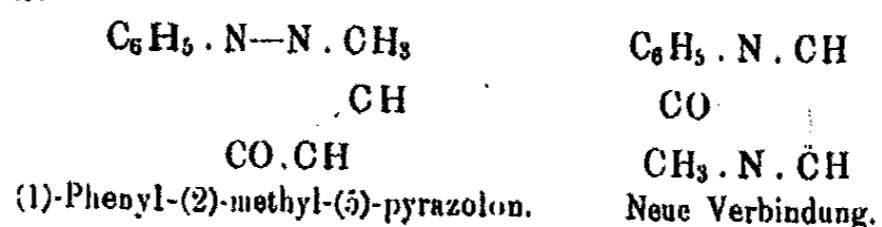
Durch Methylierung mit Natriumalkoholat und Jodmethyl erhält man ein Methylderivat, welches bei 216° schmilzt.

Analytische Belege kann ich leider nicht beifügen, weil mir dieselben verloren gegangen sind.

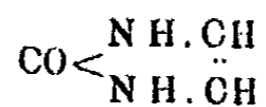
<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 572.

Das methyilirte Product löst sich leicht in Eisessig, leicht in warmem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten desselben in zu Drusen vereinigten, atlasglänzenden Kryställchen; in Wasser ist es hingegen auch in der Wärme so gut wie unlöslich.

Hauptsächlich um den Grad der Löslichkeit festzustellen, ist die Darstellung dieser Verbindung, welche isomer ist mit dem einfachsten Homologen des in Wasser so leicht löslichen Antipyrins, unternommen worden:



Der Harnstoff des Acetalamins wird vermuthlich durch Condensation den Körper



ergeben, welchem deswegen ein Interesse zukommen dürfte, weil die Harnsäure als ein Abkömmling desselben betrachtet werden kann.

Vorausgesetzt, dass nicht bereits von anderer Seite in dieser Richtung gearbeitet wird, gedenke ich in einiger Zeit die Darstellung dieses Körpers in Angriff zu nehmen.

Hrn. Prof. Michaelis sage ich auch an dieser Stelle für die grosse Liberalität, mit welcher er meine Arbeiten unterstützt hat, meinen herzlichsten Dank.

Ludwigshafen a. Rh., den 12. Februar 1893.

#### 87. Victor Meyer: Ueber die Explosionstemperaturen von Gasgemischen.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Die eben erschienene interessante Abhandlung, in welcher A. Mitscherlich<sup>1)</sup> über seine langjährigen Verbrennungsversuche berichtet, veranlasst mich, mitzutheilen, dass ich die Untersuchungen über die Entzündungstemperaturen von Gasgemischen seit meiner letzten Publication<sup>2)</sup> unausgesetzt fortgeführt habe und namentlich bemüht bin, zu ermitteln, welche Ursache die Ungleichheit der Entzündungstemperaturen bedingt, die Freyer und ich bei strömenden und bei ruhenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 160.

<sup>2)</sup> Freyer u. V. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 1, 28.

Gasen beobachteten. Dies erscheint jetzt um so wünschenswerther, als bei den Versuchen A. Mitscherlich's ein solcher Unterschied nicht statt hatte, während er und wir, trotz ganz verschiedener Erhitzungsmethode, doch die Entzündungstemperatur des Knallgases in befriedigender Uebereinstimmung fanden (Mitscherlich bei 674°, Freyer und ich zwischen 650 und 730°). Es bleibt daher zu untersuchen, ob das abweichende Ergebniss vielleicht durch die verschiedene Versuchsanordnung zu erklären ist. Auch ich bin seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, bei welchen der Grad der Erhitzung unabhängig von den Siedepunkten kochender Heizflüssigkeiten bestimmt wird. —

Im Anschlusse an die früher untersuchten organischen Gase habe ich neuerdings gemeinsam mit Herrn Münch auch Acetylen und Propan geprüft. Letzteres erwies sich als erheblich leichter entzündlich, wie seine beiden niederen Homologen. Auch diese Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. —

Ich erlaube mir, bei diesem Anlasse einige Beobachtungen über die Explosionstemperatur des Chlorknallgases anzufügen. Wie Freyer und ich<sup>1)</sup> schon mitgetheilt haben, ist das Verhalten desselben, gegenüber demjenigen anderer Gasgemische, ein äusserst unregelmässiges. Man kann häufig beobachten, dass von 2 ganz gleichmässig hergestellten Chlorknallgasproben, welche im Dunkeln in dasselbe Erhitzungsbad getaucht werden, die eine explodirt, die andere nicht. Unter den von Freyer und mir beschriebenen Versuchsbedingungen fand Entzündung am häufigsten zwischen 270° und 430° statt, allein das Gasgemisch kann unter Umständen auch bei viel niedriger Temperatur explodiren. Taucht man Kugeln mit Knallgas rasch in kochendes Dimethylanilin (193°), so findet häufig, wenn auch keineswegs immer, Explosion statt, während bei Anwendung von Anilin (182°) meist keine Entflammung eintritt. Allein bei einer Reihe von ca. 40 Versuchen mit kochendem Anilin fand doch 2 Mal Entflammung statt, während in den übrigen Fällen nur ein geringer Theil des Gasgemisches sich unter stiller Vereinigung zu Salzsäure verband — obwohl die Chlorknallgasproben in ganz gleicher Art hergestellt waren. Minimale Beimengungen fremder Gase sowie die Beschaffenheit der Gefässwände sind hier offenbar von wesentlichem Einflusse. Ganz ähnliche Beobachtungen haben bekanntlich Bunsen und Roscoe bezüglich der Explosionsfähigkeit des Chlorknallgases bei der Belichtung gemacht, indem sie einige Male Chlorknallgasproben von solcher Empfindlichkeit erhielten, dass dieselben, nachdem die Sonne bereits unter den Horizont getreten war, von selbst explodirten.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> l. c. 35.



**88. Theod. Salzer: Bemerkung über Normal-Boraxlösung.**

(Eingegangen am 20. Februar.)

Es sei mir gestattet, den Ausführungen Rimbach's in dem letzten Hefte dieser Berichte hinzuzufügen, dass ich lange vor Joly eine Fünftel Normal-Boraxlösung wegen ihrer leichten Darstellbarkeit und Unveränderlichkeit als Grundlage der Alkalimetrie empfohlen habe. Ich that dies im Wintersemester 1856/57, allerdings nur in einer Zuschrift an Mohr, aber es wurde dann von Mohr in der 2. Aufl. d. Lehrb. der Titrimethode mitgeteilt. Der allgemeinen Anwendung der Boraxlösung stand damals wohl nur die Thatsache im Wege, dass sie nicht von Normalstärke hergestellt werden konnte; es war wünschenswerth, Flüssigkeiten von annähernd gleicher Stärke zu verwenden, weil die entsprechend schärferen Messröhren damals noch nicht angefertigt wurden.

Noch sei erwähnt, dass ich bei meinen Versuchen Lacmus als Indicator angewendet und als genügend erkannt hatte; Methylorange ist aber wohl in allen Fällen vorzuziehen.

Worms, den 19. Februar 1893.

**89. Robert Otto und Georg Zuschlag: Fernere Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Sulfinssäureester.**

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

In einer Abhandlung, die betitelt ist: Neue Beiträge zur Kenntniss der Sulfinssäureester, hat der Erstere von uns in Gemeinschaft mit A. Rössing den ersten wohlcharakterisirten Sulfinssäureester, den Methyläther der  $\beta$ -Naphtalinsulfinssäure, beschrieben und u. A. dargelegt, dass sich die Sulfinssäureester von den »verseifbaren« Sulfonen dadurch unterscheiden, dass sie

1. schon durch Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt werden können,
2. unter der Einwirkung von Oxydantien in Sulfonsäureester sich verwandeln lassen,
3. selbst bei Ausschluss von Wasser durch nascenten Wasserstoff Reduction erleiden <sup>1)</sup>.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Kategorien von Verbindungen haben wir nun in dem Verhalten gegen Schwefel-

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 47, 152.

wasserstoff gefunden, wodurch die Sulbinsäureester, nicht aber die verseifbaren Sulfone, unter Abspaltung von Alkohol einer Reduction unterliegen.

I. Verhalten des Benzolsulbinsäureäthyläthers<sup>1)</sup>  
gegen Schwefelwasserstoff.

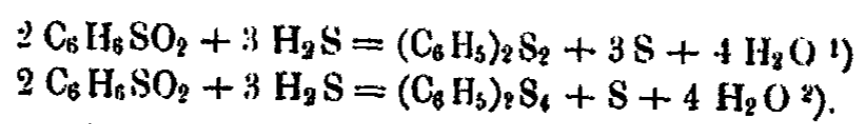
Durch den Ester, welcher sich in einer mit Vorlage verbundenen Retorte befand, wurde bei möglichstem Ausschluss von Wasser und bei einer Temperatur von etwa 110° ein Strom von sorgfältig getrocknetem Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Langsam destillierte in dem Gase eine reichliche Menge einer Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des Aethylalkohols besass. Die z. B. daraus durch Oxydation dargestellte Säure gab ein Silbersalz von der Krystallform des essigsauren Silbers, 64.4 pCt. Silber enthaltend, gegenüber 64.7 pCt., d. i. die der Formel  $C_2H_3AgO_2$  entsprechende Menge Silber. Die Zusammensetzung des in der Retorte verbleibenden Productes, das in jedem Falle ein dickes, mehr oder weniger bräunlich gefärbtes Oel darstellte, scheint wesentlich abhängig zu sein von der Dauer der Einwirkung des Gases auf den Sulbinsäureester. Als der Versuch in einem Falle unterbrochen wurde, sobald in die Vorlage anscheinend kein Alkohol mehr überdestillierte, erstarrte das in Alkohol unter Hinterlassung von wenig Schwefel lösliche Product nach und nach fast vollständig unter Abscheidung einer Verbindung, welche nach Abtrennung des flüssigen Antheiles aus Alkohol in ansehnlichen Krystallen erhalten werden konnte, die den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des Phenyläthers der Benzothiosulbinsäure (sogen. Benzoldisulfoxyd) zeigten.

Analyse: Gef. Proc.: C 57.2, H 4.1; ber. für  $C_6H_5SO_2$  } 8 Proc.: C 57.6, H 4.0.  
 $C_6H_5$

Wurde der Sulbinsäureester noch längere Zeit nach dem Aufhören der Alkoholabspaltung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt, dann enthielt der Retortenrückstand kein Disulfoxyd, dafür aber etwas grössere Mengen freien Schwefels, als bei dem zuerst beregten Versuche erhalten wurden, und in Alkohol weit schwieriger lösliche Reactionsproducte, welche denen durchaus glichen, die u. A. aus Benzolsulbinsäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung sich ergeben und aus Phenyldisulfid und höheren Schwefelverbindungen des Phenyls bestehen, wie der Eine von uns vor längerer Zeit schon nachgewiesen hat;<sup>2)</sup>

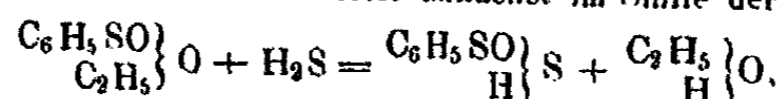
<sup>1)</sup> Der zu diesen und den später zu beschreibenden Versuchen benutzte Ester war nach dem kürzlich (diese Berichte 26, 308) beschriebenen Verfahren erhalten und chemisch rein, namentlich auch frei von Phenylsulfonameisensäureäther.

<sup>2)</sup> Vgl. Ueber Benzoltetrasulfid und *p*-Toluoltetrasulfid. Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 207.

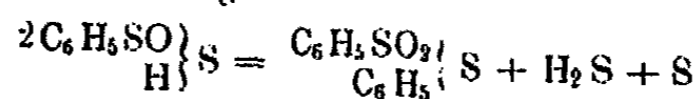


Entsprechend dieser Auffassung gaben die Producte bei Behandlung mit farblosem Schwefelammon, unter Bildung von Mehrfach-Schwefelammon, bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid, bei Behandlung mit Zink und Salzsäure reichlich Thiophenol.

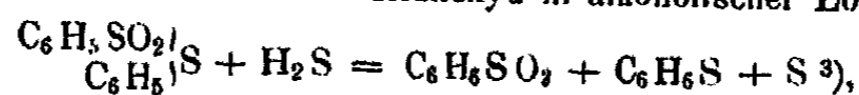
Den Verlauf der Reaction anlangend, so darf man gegenüber den mitgetheilten Verhältnissen wohl annehmen, dass der Schwefelwasserstoff auf den Sulfin säureester zunächst im Sinne der Gleichung:



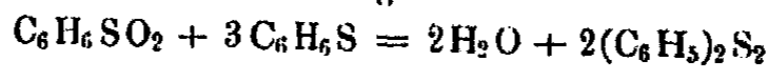
also unter Bildung von Alkohol und einer hypothetischen Benzolthio-sulfin säure einwirkt, dass diese intermediäre Verbindung aber sofort weiter, gemäss der Gleichung:



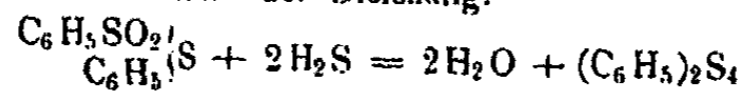
in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Benzoldisulfoxyd zerfällt, woraus dann schliesslich die Polysulfurete des Phenyls auf dem Wege der Reduction hervorgehen. Dass bei den in Rede stehenden Versuchen nicht auch Sulfin säure und Sulfhydrat auftraten, wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoldisulfoxyd in alkoholischer Lösung:



darf nicht Wunder nehmen in Anbetracht dessen, dass bei der Temperatur, bei welcher der Ester mit dem Gase behandelt wurde und bei Ausschluss eines Lösungsmittels, beide zunächst entstehenden Verbindungen sich nach der Gleichung:



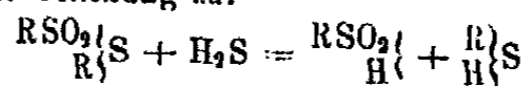
zu Disulfid vereinigen mussten, wenn man nicht annehmen will, dass der Schwefelwasserstoff wenigstens auf den grösseren Theil des Disulfoxyds sofort im Sinne der Gleichung:



1) In verdünnter alkoholischer Lösung.

2) In concentrirter alkoholischer Lösung.

3) Vergl. R. Otto und A. Rössing: Reduction der Ester von Thio-sulfonsäuren mit ein- und zweiwerthigen Alkylen durch Schwefelwasserstoff. Diese Berichte 20, 2090. In dieser Abhandlung ist die diesen Vorgang generell behandelnde Gleichung zu:



angegeben worden; sie muss aber selbstverständlich lauten:



reducirend wirkte. Zudem haben wir uns durch einen besonderen Versuch davon überzeugen können, dass bei der Reduction des Benzoldisulfoxyds durch das Agens, bei Ausschluss von Wasser und Erwärmen auf etwa  $110^{\circ}$ , nur Phenylpolysulfuret, kein Thiophenol und auch keine Sulfinsäure entsteht.

Aethylphenyldisulfid oder andere Aethylphenylpolysulfurete konnten in den Producten der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Sulfinsäureester nicht enthalten sein <sup>1)</sup>. Wir schliessen dieses daraus, dass dieselben nach der Behandlung mit Zinkstaub in Alkohol in geschlossener Röhre auf  $100^{\circ}$  bei der darauf folgenden Destillation mit Zink und Salzsäure wohl reichlich Phenylsulfhydrat, aber keine Spur Aethylmercaptan gaben.

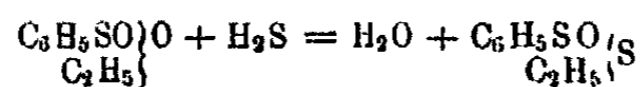
Das Verhalten des Sulfinsäureesters gegen Schwefelwasserstoff beweist wiederum, dass in dem Ester die Gruppe  $\text{OC}_2\text{H}_5$  enthalten ist, und dieses, dass unter Umständen die Sulfinsäure sich wie eine Hydroxylverbindung der Formel  $\text{S} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$  verhält.

Im Gegensatze zu dem Benzolsulfinsäureester wurde nun das verseifbare Aethylendiphenylsulfon <sup>2)</sup> durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, weder bei längerer Behandlung mit dem Gase in benzolischer Lösung bei  $80^{\circ}$ , noch für sich bei einer etwas über dem Schmelzpunkte des Sulfons liegenden Temperatur.

## II. Verhalten des Benzolsulfinsäureäthyläthers gegen Kaliumsulfhydrat.

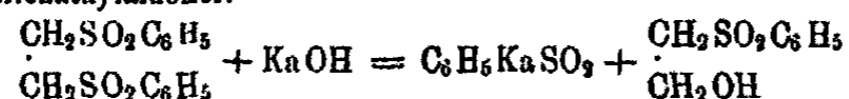
Schüttelt man Benzolsulfinsäureäther mit einer concentrirten farblosen wässrigen Lösung von Kaliumsulfhydrat, die etwas mehr als die äquimoleculare Menge der Schwefelverbindung enthält, so findet fast sofort Einwirkung statt, unter erheblicher Wärmeentwicklung und Gelbfärbung der Flüssigkeit, wobei sich der Ester in ein dickes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel (Ö) verwandelt. Dieses stellt ein Gemenge von Phenylsulfid (Schmp.  $60^{\circ}$ ) und flüssigen höheren Schwefelverbindungen des Phenyls dar, was daraus entnommen werden darf, dass es sich durch farbloses Schwefelammon unter Bildung von Ammonpolysulfuret in Phenylsulfid verwandeln lässt. Die von diesem Producte (Ö) abgetrennte wässrige Flüssigkeit enthält

<sup>1)</sup> Diese hätten entstehen können, wenn der Schwefelwasserstoff auch nach Gleichung:



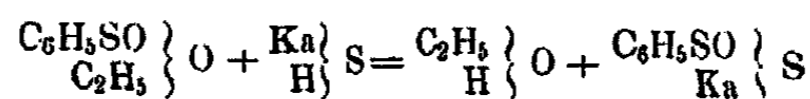
zunächst auf den Ester eingewirkt hätte.

<sup>2)</sup> Es zersetzt sich bei Einwirkung von Kalilauge in Sulfinsäuresalz und Phenylsulfonäthylalkohol:



Alkohol und lässt bei Behandlung mit Kohlensäure ein gelbes Oel ( $\ddot{O}_1$ ) fallen, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen Thiophenol liefert, unter Hinterlassung eines dickflüssigen Oeles ( $\ddot{O}_2$ ), das ausser freiem Schwefel Phenyldisulfid und höhere Schwefelverbindungen des Phenyls enthält. In der von  $\ddot{O}_1$  abgehenden alkalischen Flüssigkeit liess sich ausser Carbonat thiosulfonsaures Salz als weicher Bestandtheil nachweisen. Dieses daraus dargestellte Salz enthielt 21.5 pCt. Kalium (die Formel  $C_6H_5SO_2SKa$  verlangt 21.8 pCt. Kalium), gab mit einer Lösung von Kupfervitriol unter Bildung von Benzolsulfthiosulfonsäureanhydrid,  $(C_6H_5SO_2)_2S_2$ , den charakteristischen weissen Niederschlag des Doppelsalzes aus Kupferoxydulbenzothiosulfonsäuresalz und Kaliumbenzothiosulfonsäuresalz<sup>1)</sup>, sowie bei Behandlung mit Aethylenbromid den bei 84—85° schmelzenden Aethylenäther der Benzothiosulfonsäure:  $(C_2H_4)(S.SO_2C_6H_5)_2$ <sup>2)</sup>.

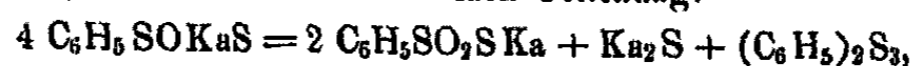
Diesen Beobachtungen gegenüber darf man wohl den Verlauf der Reaction sich so denken, dass zunächst der Ester gemäss der Gleichung:



in Alkohol und das Kaliumsalz der hypothetischen Benzothiosulfonsäure zerlegt wird, dass diese Verbindung aber sofort weiter, zum Theil im Sinne der Gleichung:

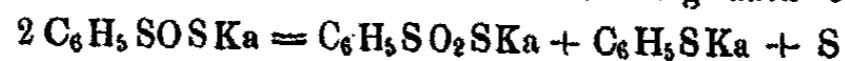


in das Kaliumsalz der Benzothiosulfonsäure, Kaliumdisulfid und Phenyldisulfid, zum Theil aber auch nach Gleichung:



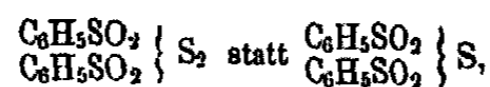
also unter Bildung von Einfachschwefelkalium und Phenyltrisulfid, neben Thiosalz, zerfällt.

Die Bildung des Thiophenols ( $\ddot{O}_1$ ) anlangend, so könnte sich ein Theil der intermediären Thiosulfonsäureverbindung nach Gleichung:



in Schwefel, Thiosulfonsäuresalz und Mercaptid zerlegen, aber auch ein Theil des Phenyldisulfids nach Gleichung:

<sup>1)</sup> Vergl. R. Otto und A. Rössing: Weitere Beiträge zur Kenntniss aromatischer Thiosulfonsäuren, diese Berichte 24, 3874. In dieser Abhandlung ist auf Seite 3877 in Z. 4 von unten zu lesen:



und auf Seite 3875 in Z. 8 statt Benzol- bzw. Toluolthiosulfonsäureanhydrid: Benzol- bzw. Toluolsulfthiosulfonsäureanhydrid. Ebenso in Z. 11 u. 12.

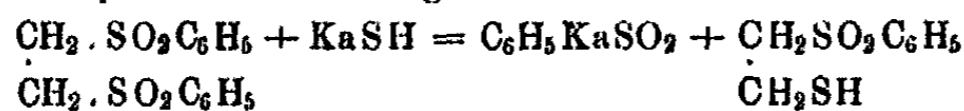
<sup>2)</sup> Vergl. R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Ester aromatischer Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen, diese Berichte 20, 2079.



Veranlassung zur Bildung der Verbindung geben.

Die Menge des entstehenden Thiophenols scheint übrigens wesentlich von dem Mengenverhältniss des Kaliumsulfhydrats zu dem Sulfin-säureester abhängig zu sein, vielleicht auch noch von anderen Bedingungen, was daraus entnommen werden darf, dass wir bei Abänderung der oben angegebenen Versuchsbedingungen entweder kleinere oder grössere Mengen des Mercaptans erhielten, und dass ähnlichen Schwankungen dann auch die Mengen der anderen Zersetzungsproducte unterlagen. Das Vorkommen von Phenylpolysulfuret neben Phenyl-disulfid in dem  $O_2$  bezeichneten Producte endlich anlangend, so giebt vielleicht der bei der Behandlung der Kaliumpolysulfuret enthaltenden Flüssigkeit mit Kohlensäure frei werdende Schwefel in conditione nascendi Veranlassung zur Entstehung jener Verbindungen.

In dem erörterten Verhalten des Sulfin-säureesters gegen Kalium-sulfhydrat darf nun ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den Verbindungen S einer Kategorie und den »verseifbaren« Sulfonen erblickt werden. Der Eine von uns hat für das verseifbare Aethylen-diphenylsulfon im Vereine mit H. Damköhler<sup>2)</sup> nämlich nachgewiesen, dass diese Verbindung durch Kaliumsulfhydrat unter Bildung von benzolsulfin-saurem Salz und Zersetzungsproducten des Phenylsulfon-äthylmercaptans nach Gleichung:



zersetzt wird. Wenn Sulfin-säureester und verseifbare Sulfone eine ähnliche Constitution besässen, wie E. Baumann auf Grund ihres ähnlichen Verhaltens gegen Kali für möglich hielt<sup>3)</sup>, dann müssten sie sich auch gegen Kaliumsulfhydrat analog verhalten, die beiden in Rede stehenden Verbindungen dadurch entweder zu sulfinsäurem Salz und Sulfhydrat (Aethylsulfhydrat oder Phenylsulfonsulfhydrat) oder aber zu thiosulfinsäurem Salz und Aethylalkohol bezw. Phenylsulfon-alkohol zerlegt werden, was, wie gesagt, nicht zutrifft.

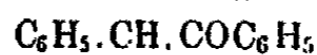
<sup>1)</sup> In Alkohol reagiren sehr leicht die Verbindungen in dieser Weise. Vergl. R. Otto und A. Rössing: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde gegen Kaliumsulfid. Diese Berichte 19, 3129.

<sup>2)</sup> Vergl. Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylen-diparato-lylsulfon. Journ. f. prakt. Chem. 30, 171 und 321.

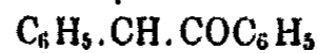
<sup>3)</sup> Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfin-säureester. Diese Berichte 24, 2272.

90. E. Knoevenagel und R. Weissgerber: Ueber raum-  
isomere Benzamarone.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)



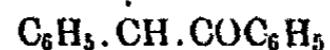
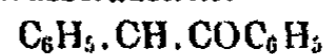
Das Benzamaron,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$  ,



wurde zuerst von Zinin<sup>1)</sup> durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Desoxybenzoin unter Zutritt von Luft dargestellt und ihm die verdoppelte Formel  $\text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{O}_4$  ertheilt.

Später erhielt der Eine von uns<sup>2)</sup> durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein Gemisch von Benzoin und Desoxybenzoin unter Ausschluss der Luft wahrscheinlich den gleichen Körper und fand seinen Schmelzpunkt bei 220—221°, während Zinin 225° dafür angegeben hatte.

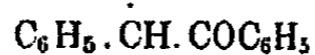
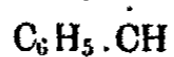
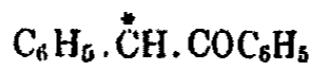
Japp und Klingemann<sup>3)</sup> endlich erhielten dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemenge von Benzil und Desoxybenzoin, schrieben ihr aber die Formel  $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}_2$  zu. Es gelang ihnen, diese Formel durch eine äusserst glatt verlaufende Synthese zu beweisen, die auf der Condensation von Desoxybenzoin und Benzaldehyd mit alkoholischem Kali beruht; 2 Mol. Desoxybenzoin wirken danach auf 1 Mol. Benzaldehyd unter Wasseraustritt:



Als der Eine von uns früher den Körper von 220—221° Schmp. erhielt, lag ihm die nähere Untersuchung desselben zu fern, und so wurde damals die geringe Differenz in den Schmelzpunktangaben nicht weiter beachtet.

Erst nachdem Japp und Klingemann für ihre Verbindung einen noch weit mehr abweichenden Schmelzpunkt (214—217°) fanden — einerlei, ob sie das Benzamaron nach der Zinin'schen Vorschrift, oder aus Desoxybenzoin und Benzil resp. Benzaldehyd bereiteten — wurde unsere Aufmerksamkeit von Neuem auf diese Erscheinung gelenkt.

Fasste man die von Japp und Klingemann für das Benzamaron wahrscheinlich gemachte Constitution



<sup>1)</sup> Zinin, Zeitschr. f. Chem. 1871, 127.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1357.

<sup>3)</sup> Japp und Klingemann, diese Berichte 21, 2934.

näher ins Auge, nach der der Körper zwei (gesternte) asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so lag die Vermuthung nahe, dass in den obigen Fällen überall ein Gemenge zweier Stereoisomere vorlag, dass dieses Gemenge, wie häufig in derartigen Fällen, durch blosses Umkrystallisiren sich nicht trennen liess, und dass dadurch die Abweichungen in den Schmelzpunktangaben bedingt wurden. In der That zeigte sich im Laufe der Versuche, dass es nicht nur gelingt, diese Producte in zwei isomere Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedener Löslichkeit, aber fast gleichen chemischen Eigenschaften zu zerlegen, sondern dass sich auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Darstellung des Körpers die relativen Ausbeuten dieser Modificationen sehr variiren lassen.

#### Darstellung des Benzamarons.

Die Darstellung des Benzamarons geschah nach der Vorschrift von Japp und Klingemann, nach welcher auf 5 g Desoxybenzoïn, 5 g Benzaldehyd und 2 g Kali in Alkohol gelöst zur Anwendung gelangen.

Die Reaction wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen und war in etwa 12 Stunden vollendet. Die Ausbeute entsprach meist der von Japp und Klingemann angegebenen; doch liess sich dieselbe durch Verlängerung der Reaktionsdauer bis zu 93 pCt. der von der Theorie geforderten Menge erhöhen. Das so gewonnene Benzamaron war von rein weisser kryptokrystallinischer Beschaffenheit und zeigte den Schmp. 207—209°.

#### Trennung der Isomeren.

Die Methode, welche zur Trennung der Isomeren diente, war die in ähnlichen Fällen schon öfter angewandte der fractionirten Krystallisation, die auch diesmal zum Ziele führte. Als Krystallisationsmittel wurde zunächst Benzol angewandt, in welchem besonders in der Wärme das Benzamaron sehr leicht löslich ist. Hierbei ergaben die ersten acht Krystallisationsfractionen Producte, deren Schmelzpunkte nur wenig abnahmen und auch die neue, noch dazu etwas harzig ausfallende Krystallisation zeigte einen verhältnissmässig wenig erniedrigten Schmelzpunkt von 195°.

Weit günstiger gestalteten sich die Resultate, als statt Benzol Alkohol angewandt wurde, in welchem Benzamaron nur wenig löslich ist. 5 g rohes Benzamaron wurden mit etwa der 10fachen Menge Alkohol von 97 pCt. während 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht; es wurde heiss abfiltrirt und der Schmelzpunkt des Rückstandes, wie derjenige des beim Erkalten ankrystallisirenden Productes zu 217 bis 218° bestimmt.

In diesem Körper vom Schmelzpunkt 217—218° liegt fast völlig reines hochschmelzendes Benzamaron vor, welches stets in weitaus



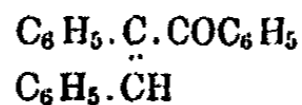
grösster Menge erhalten wird. Es lässt sich in ganz reinem Zustande nur durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol oder Eisessig erhalten.

Erst wenn der Schmelzpunkt, auf 218—219° gestiegen ist, lässt sich derselbe durch weiteres Behandeln mit den genannten Lösungsmitteln nicht mehr erhöhen. Den Schmelzpunkt auf 225° (nach Zinin) zu bringen, gelang uns nicht; ebenso erwies sich der von den Einem von uns früher angegebene Schmelzpunkt 220—221° als etwas zu hoch.

Um das zweite isomere Benzamaron aufzufinden, wurde die Mutterlauge von dem obenerwähnten, bei 217—218° schmelzenden Producte zur Hälfte eingedampft. Beim Erkalten schieden sich alsdann weisse Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 193—195° zeigten. Als die Krystalle noch einmal mit Alkohol ausgekocht wurden, zeigte das aus der Lösung ausgeschiedene Product den Schmelzpunkt 175—177° und aus den allerletzten Mutterlaugen schieden sich schliesslich beim Abkühlen neben einer relativ grossen Menge kugelliger weisser Aggregate, glänzende durchsichtige Nadeln gruppenförmig angeordnet aus. Da eine mechanische Trennung beider Substanzen theilweise möglich war, so liessen sich die Schmelzpunkte derselben bestimmen.

Der Schmelzpunkt der kugeligen Aggregate lag bei 177° und war wie der des oben erwähnten Productes (Schmp. 175—177°) nicht scharf; der Schmelzpunkt der nadelförmigen Krystalle dagegen lag bei 100° und zeigte grosse Schärfe.

Die Untersuchung des Körpers von 100° Schmelzpunkt ergab wie in den beiden folgenden Abhandlungen dargelegt ist, dass in ihm ein Benzylidendesoxybenzoïn:



vorlag.

Wir wandten daher unsere Aufmerksamkeit den von 175 bis hinauf zu 190° schmelzenden Producten zu. Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte aus ihnen ein von 179—180° schmelzender Körper isolirt werden, der sich bei näherer Untersuchung als ein isomeres Benzamaron erwies.

Das anfangs erwähnte Trennungsverfahren mit Alkohol führte allerdings nur mühsam zum Ziele, da die so gewonnenen, niedrig schmelzenden Antheile (175—190°) neben dem Isobenzamaron erhebliche Mengen hochschmelzendes Benzamaron und viele harzige Substanzen enthielten, so dass durch Umkrystallisiren jener Producte der Schmelzpunkt derselben stets wieder bedeutend erhöht wurde.

Dagegen gelang es, das Isobenzamaron ziemlich leicht vom Benzamaron zu trennen, dadurch, dass das fein zerriebene Rohbenzamaron

zunächst mit Alkohol zu einem dünnen Brei angerieben und nur etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt wurde. Die harzigen Bestandtheile und das in Alkohol ausserordentlich leicht lösliche Benzylidendesoxybenzoin wurden dadurch aus den Rohproducten entfernt. Wurde das zurückbleibende Gemenge der Benzamarone nun mit ca. 85procentiger Essigsäure 3—4 Stunden unter Rückfluss gekocht, so ging fast nur Isobenzamaron in Lösung. Wird alsdann heiss abfiltrirt, so scheidet das Filtrat beim Erkalten direct verhältnissmässig grosse Mengen des von 179—180° schmelzenden Isobenzamarons ab, welches aus Amylal<sup>1)</sup> — einem für die Benzamarone besonders geeigneten Krystallisationsmittel — wiederholt umkrystallisirt werden konnte, ohne seinen Schmelzpunkt dadurch zu ändern.

Das Isobenzamaron hat äusserlich mit dem Benzamaron viel Aehnlichkeit; es krystallisirt wie dieses in kleinen Nadeln, die sich häufig zu nierenförmigen Gebilden vereinigen. Seine Löslichkeit in Alkohol, Eisessig und Benzol ist dagegen grösser als diejenige des Benzamarons:

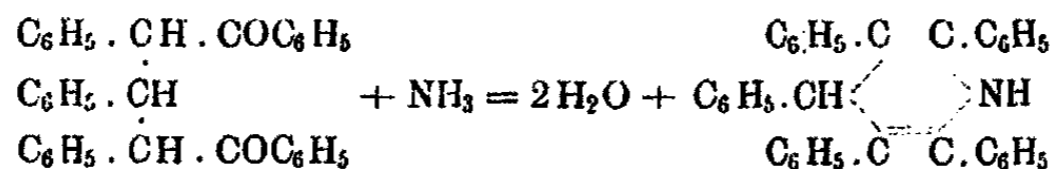
Bei 12° C. lösen sich in 100 g Benzol 1.6 g Benzamaron und 4.1 g Isobenzamaron.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung ergab sich:

Analyse: Ber. für  $C_{35}H_{28}O_2$  Proc.: C 87.50, H 5.83; gef. Proc.: C 87.81, 87.25, H 6.02, 6.09.

Einwirkung von Ammoniak auf Benzamaron (F. P. 218—219°).

Um die Structuridentität der zwei Benzamarone zu beweisen, sollte die Einwirkung von Ammoniak auf beide studirt werden, in der Hoffnung aus beiden Benzamaronen ein und dasselbe Pyridinderivat zu erhalten.



1 g des bei 218—219° schmelzenden Benzamarons wurde mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Wurde der Bombeninhalte alsdann mit Wasser ausgefällt, so lieferte er einen harzigen gelben Körper, aus dem in ganz geringer Menge farblose Krystalle von 239—240° Schmelzpunkt erhalten werden konnten. Dieselben waren sehr schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether und leicht löslich in kochendem Eisessig, aus welchem sie beim Erkalten in kurzen glänzenden Säulen krystallisirten.

<sup>1)</sup> Amylal wird von der Firma Merklin & Lösekann in Seelze bei Hannover in den Handel gebracht und zu Krystallisationszwecken empfohlen.

Bei einer Stickstoffbestimmung wurde gefunden:

Analys: Ber. für  $C_{25}H_{27}N$  Proc.: N 3.03; gef. Proc. 3.22.

Dem Stickstoffgehalt nach konnte in dem Körper ein Pentaphenyldihydropyridin vorliegen. In Anbetracht der bei der Darstellung des Körpers regelmässig stattfindenden starken Verharzung konnten hier jedoch auch ähnliche Verhältnisse eingetreten sein, wie sie nach Michael<sup>1)</sup> bei der Bildung des  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin- $\beta$ -carbonsäureesters aus Acetessigester, Acetaldehyd und Aldehydammoniak stattfinden. Es entsteht dort durch Abspaltung von Wasser kein hydrirtes Pyridinderivat, wie man erwarten sollte, sondern unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff und dadurch bedingtem Auftreten von viel Nebenproducten direct der  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin- $\beta$ -carbonsäureester.

Analog dieser Thatsache konnte im vorliegenden Falle eine Oxydation des hydrirten Pyridinkernes eingetreten sein, in welchem Falle in dem bei 239—240° schmelzenden Körper ein Pentaphenylpyridin (mit 3.05 pCt. Stickstoffgehalt) vorliegen müsste. Diese Annahme wurde zur Gewissheit, als wir in der Absicht, Oxime der Benzamarone darzustellen, salzsaures Hydroxylamin auf Benzamaron einwirken liessen. Dadurch entstand in vorzüglicher Ausbente ein Körper von 239—240° Schmelzpunkt, der genau die gleichen Eigenschaften zeigte, wie das aus Benzamaron und Ammoniak gewonnene Product.

Aus diesem Grunde verfolgten wir die Einwirkung des Ammoniaks auf die Benzamarone nicht weiter, sondern studirten nunmehr die viel glatter verlaufende

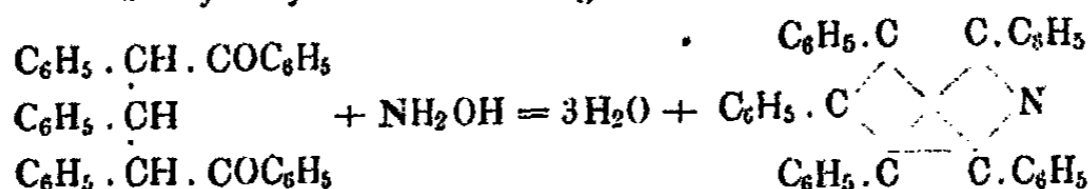
Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamaron  
(F. P. 218—219°).

Erhitzt man 1 g Benzamaron mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wässriger Lösung 6 Stunden im Bombenrohr auf 180°, so scheiden sich beim Erkalten direct prachtvolle Krystalle des oben beschriebenen, bei 239—240° schmelzenden Körpers in vorzüglicher Ausbente aus.<sup>2)</sup>

Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlen:

Analys: Ber. für  $C_{35}H_{25}N$  Proc.: C 91.50, H 5.44, N 3.05; gef. Proc.: C 91.22, H 5.75, N 3.17.

Das Hydroxylamin hat also glatt nach der Gleichung gewirkt:



<sup>1)</sup> Michael, diese Berichte 18, 2021.

<sup>2)</sup> Die Beobachtung dieser Bildungsweise von Pyridinderivaten hat mich veranlasst, das Studium von 1,5-Diketonen und ihr Verhalten gegen Hydroxylamin aufzunehmen.  
Knoevenagel.

Das Pentaphenylpyridin zeigt die schon oben besprochenen Löslichkeitsverhältnisse. Die basischen Eigenschaften des Pyridins hat der Körper in Folge der vielen Phenylgruppen im Moleküle vollständig eingebüsst; er vermag sich mit Säuren nicht zu Salzen zu vereinigen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isobenzamaron  
(F. P. 179—180°).

Auf Isobenzamaron wirkt Hydroxylamin in genau der gleichen Weise wie auf das Benzamaron. Als 0.5 g Isobenzamaron mit der gleichen Gewichtsmenge salzsaurem Hydroxylamin im Bombenrohr 6 Stunden auf 180° erhitzt wurden, resultirte auch diesmal der Körper von 239—240° Schmelzpunkt, welcher sich völlig identisch mit dem oben beschriebenen Pentaphenylpyridin erwies.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{35}H_{35}N$  Proc.: N 3.05; gef. Proc.: N 3.18.

Das gleiche Verhalten beider Benzamarone gegen Hydroxylamin ist wohl Beweis genug dafür, dass ihnen dieselbe Structurformel zukommt und ihre Isomerie auf verschiedene Configuration der Moleküle zurückzuführen ist.

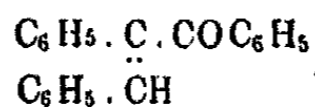
Zum Schluss seien noch die Umlagerungsversuche mit beiden Benzamaronen erwähnt, die bis jetzt nur negative Resultate ergeben haben. So hatte ein 5 Stunden langes Kochen des niedrig schmelzenden Benzamarons mit Eisessig keine Schmelzpunkterhöhung zur Folge, sondern war von einer Schmelzpunkterniedrigung des mit Wasser wieder ausgefüllten Productes um 3—4° begleitet, welche sich als eine Folge theilweise eingetretener Zersetzung erwies. Auch ein Erhitzen beider Benzamarone mit Benzol auf 160° während 6 Stunden und in gleicher Weise auf 200° während 10 Stunden zeigte im ersten Falle keine merkliche Schmelzpunktsänderung, im zweiten Falle dagegen eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung der Substanzen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

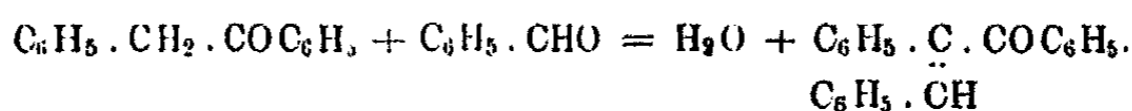
91. E. Knoevenagel und R. Weissgerber: Ueber  
Benzylidendesoxybenzoïn.

[Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

In der vorstehenden Arbeit über isomere Benzamarone wurde erwähnt, dass durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Desoxybenzoïn bei Gegenwart von Alkalien ausser zwei isomeren Benzamaronen noch ein ausgezeichnet krystallisirender Körper erhalten wurde, welcher scharf bei 100° schmolz. Dieser Körper erwies sich als Benzylidendesoxybenzoïn:



das bei der Darstellung des Benzamarons stets in geringer Menge nach folgender Gleichung entstand:



Um den Körper in reichlicherer Ausbeute zu gewinnen, mussten wir die in der vorstehenden Abhandlung zur Darstellung der Benzamarone angegebenen Bedingungen dahin abändern, dass wir die Condensation bei einem grossen Ueberschusse von Benzaldehyd vornahmen. Am besten erhielten wir ihn unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: Je 5 g Desoxybenzoïn wurden in 25 g Benzaldehyd und einer dem Volumen nach etwa gleichen Menge Alkohol gelöst und die durch Eiswasser abgekühlte Lösung mit einer erkalteten Auflösung von 2 g Kali in 5 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser versetzt. Die Condensation geht sehr langsam, innerhalb 2–3 Tagen, von statten; in den ersten Stunden lässt man sie zweckmässig unter Eiskühlung, für die übrige Zeit bei Zimmertemperatur vor sich gehen. Der abgeschiedene Krystallbrei wird abgepresst, mit verdünntem Alkohol, später mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Product enthält noch verhältnissmässig grosse Mengen der Benzamarone, von denen es aber leicht getrennt werden kann, da die Benzamarone in Alkohol sehr schwer löslich sind, während das Benzylidendesoxybenzoïn darin äusserst leicht löslich ist. Reibt man daher ein solches Gemenge mit wenig Alkohol zu einem Brei an und digerirt ganz kurze Zeit, etwa  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stunde, auf dem Wasserbade, so geht fast nur das Benzylidendesoxybenzoïn in Lösung und scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten oft in centimeterlangen glänzenden Nadeln ab, die zur vollständigen Reinigung noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute fiel trotz sorgfältigen Arbeitens nicht immer gleich gross aus. Sie sinkt jedoch kaum unter 20 pCt. und übersteigt nicht 40 pCt. vom angewandten Desoxybenzoïn. Der Rest des Desoxybenzoïns wird fast ausschliesslich zur Bildung der Benzamarone verwandt<sup>1)</sup>. Das Benzylidendesoxybenzoïn ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn; es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche scharf bei 100° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

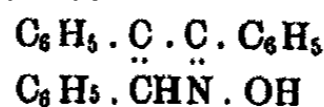
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$  Proc.: C 88,73, H 5,63; gef. Proc: C 88,50, 88,87; H 5,83, 5,88.

**Einwirkung von Hydroxylamin auf  
Benzylidendesoxybenzoïn.**

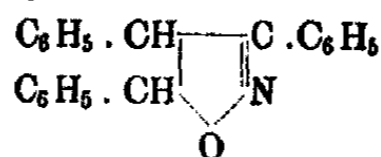
Unter denselben Bedingungen, unter welchen die Benzamarone bei der Einwirkung von Hydroxylamin glatt zum Pentaphenylpyridin führen, brachten wir das Benzylidendesoxybenzoïn mit Hydroxylamin in Wechselwirkung: Das Keton wurde mit der gleichen Gewichtsmenge salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol 5—6 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte die alkoholische Lösung eine Substanz abgeschieden, welche bei 208—209° schmolz und in Alkalien und Säuren unlöslich war. In Aether erwies sie sich als leicht löslich; in heissem Alkohol und Eisessig ist sie gleichfalls leicht löslich und scheidet sich aus beiden beim Erkalten in feinen seidenglänzenden Nadeln aus. Bei der Stickstoffbestimmung ergab sich Folgendes:

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}ON$ : Proc. N 4,68; gef. Proc.: N 4,95.

Wahrscheinlich liegt in dem Körper ein normales Oxim des Benzylidendesoxybenzoïns vor:



vielleicht aber auch — wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien — ein Körper vor der Formel:



**Einwirkung von Phenylhydrazin auf  
Benzylidendesoxybenzoïn.**

Phenylhydrazin reagiert mit Benzylidendesoxybenzoïn schon im offenen Gefässe beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Benzylidendesoxybenzoïn wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 5—6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung schied alsdann beim Erkalten warzenförmige Krystalle des Phenylhydrazons ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt 163—164° zeigte. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Eisessig und heissem Alkohol, sowie in Aether und Benzol. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol zeigen eine tief himmelblaue Fluorescenz.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}ON$ : Proc. N 7,48; gef. Proc.: N 7,74.

<sup>1)</sup> Im späteren Verlaufe der Untersuchung ergab sich noch eine ergiebigere Darstellungsmethode des Benzylidendesoxybenzoïns, welche in der folgenden Mittheilung beschrieben ist.

Um das Benzylidendesoxybenzoin als eine ungesättigte Verbindung zu charakterisieren, versuchten wir es durch Reduction in das von V. Meyer und Oelkers<sup>1)</sup> beschriebene Benzylidendesoxybenzoin überzuführen, hatten hierbei indessen keinen Erfolg, trotzdem wir die verschiedensten Reductionsmittel zur Anwendung brachten.

Ebenso bereitete die Anlagerung von Brom an das Benzylidendesoxybenzoin Schwierigkeiten. Einmal erhielten wir in geringer Ausbeute eine Substanz, welche bei 131° unter lebhafter Zersetzung schmolz, und welche bei der Analyse annähernd den für ein Dibromadditionsproduct verlangten theoretischen Bromgehalt ergab. Bei fortgesetzten Versuchen wollte es aber nicht gelingen, die Verbindung wieder zu erhalten<sup>2)</sup>.

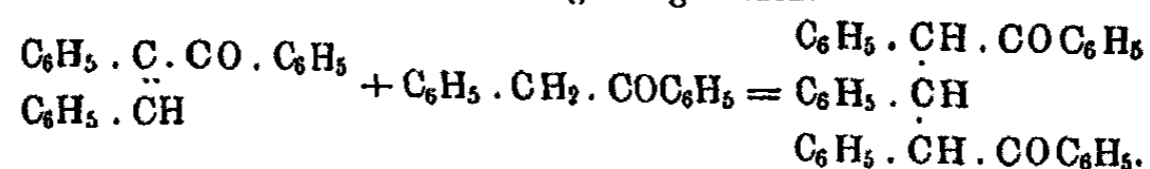
Die ungesättigte Natur des Körpers konnte dagegen leicht durch Anlagerung von Desoxybenzoin an Benzylidendesoxybenzoin

bei Gegenwart von Natriumalkoholat dargestellt werden. 0.45 g Benzylidendesoxybenzoin wurden mit einem Ueberschuss (0.6 g) Desoxybenzoin und einer Lösung von 0.2 g Natrium in Alkohol bei niedriger Temperatur zusammen gegeben. Nach kurzer Zeit begann die klare Lösung eine reichliche Menge feiner Krystallnadeln abzuscheiden, welche aus Eisessig umkrystallisirt wurden und sowohl ihrem Schmelzpunkte (217—218°) als auch ihren übrigen Eigenschaften nach sich mit Benzamaron identisch erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{35}H_{28}O_2$  Proc.: C 87.50, H 5.83; gef. Proc.: C 87.47, H 5.95.

Beim Behandeln der Verbindung mit salzsaurem Hydroxylamin unter den in der vorigen Abhandlung angegebenen Bedingungen wurde auch hier Pentaphenylpyridin vom Schmelzpunkte 239° erhalten.

Es hatte also eine Vereinigung des Benzylidendesoxybenzoin's mit Desoxybenzoin nach der Gleichung stattgefunden:



Derartige Condensationen von ungesättigten Verbindungen mit Körpern, welche saure Wasserstoffatome enthalten, wurden schon früher und zwar von Michaël<sup>3)</sup> ausgeführt, der die Einwirkung von Zimmtsäureester auf Malonsäureester und Acetessigester beziehungsweise ihrer Natriumverbindungen studirte. Ein ähnliches

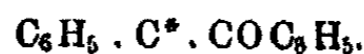
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1296.

<sup>2)</sup> Erst später gelang es diesen Körper unter Zuhilfenahme eines Halogenüberträgers darzustellen. (Siehe folgende Abhandlung.)

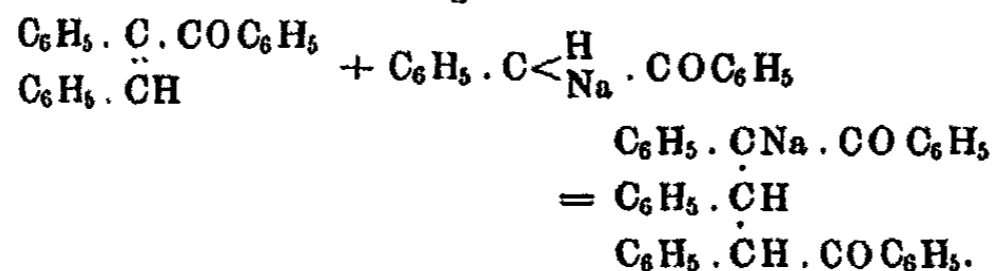
<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 35, 349.

Verhalten ungesättigter Säureester wurde später von Auwers<sup>1)</sup> und seinen Schülern an Säureestern der Fettreihe beobachtet.

Auch in unserem Falle erfolgt die Anlagerung von Desoxybenzoïn an das ungesättigte Keton im Sinne des sogenannten »positiv-negativen« Satzes von Michaël<sup>2)</sup>, welcher aussagt, dass bei der Anlagerung einer Natriumverbindung an einen ungesättigten Körper das Natriumatom bzw. ein Wasserstoffatom der sauren Methylengruppe, sich an das Kohlenstoffatom begiebt, welches den stärksten negativen Charakter besitzt, in diesem Falle also an das mit der Phenylgruppe einerseits und mit der Benzoylgruppe andererseits verbundene (gesternte) Kohlenstoffatom:



Darnach kann man sich folgendes Bild von der Reaction machen:



Die so entstandene Natriumverbindung wird dann vermuthlich durch Alkohol unter Regeneration des Natriumalkoholats zersetzt.

Ebenso wie sich Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn anlagert, gelingt die

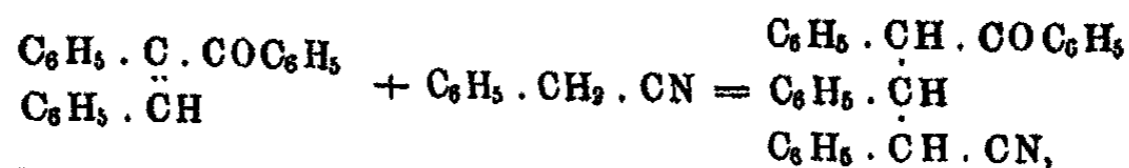
Anlagerung von Benzylcyanid an Benzylidendesoxybenzoïn.

Fügt man zu der Lösung von Benzylidendesoxybenzoïn und etwas mehr als der berechneten Menge Benzylcyanid in Alkohol, eine kleine Menge Natriumalkoholat, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhaftere Krystallisation, die nach etwa einer Stunde ihr Ende erreicht. Die fast völlig erstarrte Masse wird abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—210°. Die Verbindung zeigt in mancher Hinsicht, namentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen, grosse Aehnlichkeit mit Benzamaron. Sie ist wie dieses leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem in prächtigen concentrisch gruppirten Nadeln; wenig löslich ist sie dagegen in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie selbst bei hoher Temperatur nur schwer angegriffen; Alkalien zersetzen sie indessen bei längerem Kochen unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung harziger Substanzen. Es war von vorn herein wahrscheinlich, dass das Benzylidendesoxybenzoïn mit Benzylcyanid entsprechend der Gleichung reagirt hatte:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 307.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 37, 522.





das heisst, es musste ein  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Triphenyl- $\gamma$ -Benzoylbuttersäurenitril entstanden sein, eine Anschauung, welche durch die Stickstoffbestimmung bestätigt wurde:

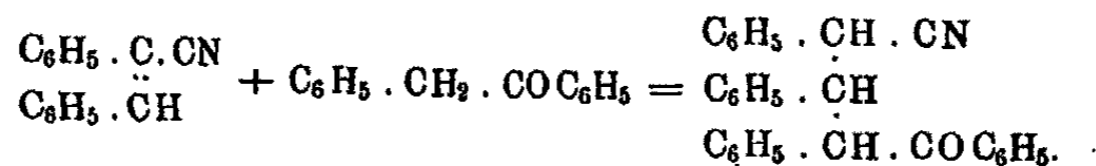
Analyse. Ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$  Proc.: N 3.49; gef. Proc.: N 3.79.

Da der Körper dem Benzamaron völlig analog constituirte ist, konnte man auch hier zwei Raumisomere desselben erwarten. In der That gelang es auch, das Product (Schmp. 205—210°) durch fractionirte Krystallisation zu zerlegen in eine Fraction, die bei 183—184° schmolz, und eine solche, welche den Schmelzpunkt 219 bis 220° zeigte, doch waren die Mengen dieser Körper so gering, dass von der näheren Untersuchung in Anbetracht der verhältnissmässig umständlichen Bereitung des Benzylidendesoxybenzoïns abgesehen werden musste.

Wir suchten daher auf einem einfacheren Wege durch

Anlagerung von Desoxybenzoïn an  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril

zu dem Körper zu gelangen:



Gleiche Theile von  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril und Desoxybenzoïn wurden in Alkohol gelöst und eine Lösung von 1 Atom Natrium in Alkohol hinzugefügt. Nach wenigen Minuten fand eine Abscheidung glänzender concentrisch gruppirter Nadeln statt, die den Inhalt des Gefässes nach ca. 12 Stunden zu einem festen Krystallbrei erstarren liessen. Die nähere Untersuchung der meist zwischen 218 bis 219° schmelzenden Producte erwies eine völlige Identität derselben mit dem aus Benzylidendesoxybenzoïn und Benzylcyanid erhaltenen Benzoyltriphenylbuttersäurenitril. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$  Proc.: N 3.49; gef. Proc.: N 3.74.

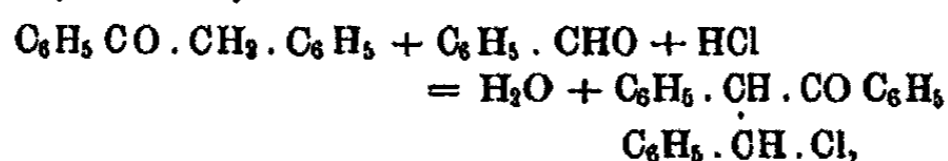
Die Ausbeute an Nitril ist bei dieser Synthese fast quantitativ. Auch lässt sich die Condensation anstatt mit Natriumalkoholat, mit der gleichen Leichtigkeit durch alkoholisches Kali herbeiführen. Sämmtliche Versuche aber, die auf eine Trennung vorhandener Stereoisomere abzielten, scheiterten selbst bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, und einerlei, ob die Condensation bei höherer oder niedriger Temperatur erfolgt war. Es bleibt daher zweifelhaft, ob es gelingen wird, auf diesem Wege zu raumisomeren Nitrilen zu gelangen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

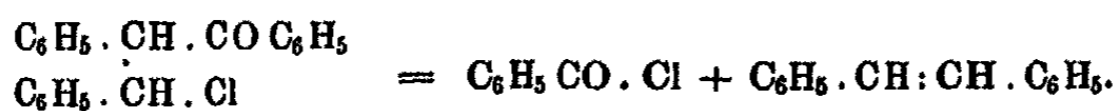
92. A. Klages und E. Knoevenagel: Ueber eine Bildungsweise des Stilbens.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

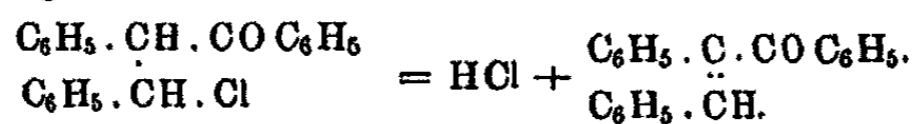
Nach der vorstehenden Abhandlung entsteht Benzylidendesoxybenzoïn durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Desoxybenzoïn bei Gegenwart von alkoholischem Kali nur in äusserst geringer Menge neben viel Benzamaron. Wir versuchten daher die Bildung des Benzylidendesoxybenzoïns durch andere wasserabspaltende Mittel zu bewerkstelligen und haben gefunden, dass sie sich sehr leicht herbeiführen lässt, wenn man mit Salzsäuregas condensirt, wie dies nach Claisen bei der Condensation von Acetessigester mit Benzaldehyd und in ähnlichen Fällen geschieht. Es bildet sich in unserem Falle, analog den Claisen'schen Beobachtungen, zunächst ein Salzsäureadditionsproduct des Benzylidendesoxybenzoïns:



welches aber, wie weiter unten ausgeführt wird, bei der Destillation unter vermindertem Druck, nicht, wie beispielsweise das Salzsäureadditionsproduct des Benzalacetessigesters, Salzsäure abspaltet, sondern merkwürdigerweise dabei glatt in Stilben und Benzoylchlorid zerfällt; dasselbe findet auch beim Destilliren unter Atmosphärendruck statt:



Behandelt man indessen das Chlorbenzylidendesoxybenzoïn (das Salzsäureadditionsproduct des Benzylidendesoxybenzoïns) unter bestimmten Bedingungen mit Alkalien, so zerfällt es glatt in Salzsäure und das gewünschte Keton:



Chlorbenzylidendesoxybenzoïn.

Um Chlorbenzylidendesoxybenzoïn darzustellen, bringt man äquivalente Mengen Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch gelindes Erwärmen zur Lösung und leitet unter Kühlung wiederholt Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit: es scheidet sich eine wässrige Schicht ab und die ganze Masse erstarrt krystallinisch. Man presst dieselbe auf einem Thonteller ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Das Chlorbenzylidendesoxybenzoïn krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei

175—176° schmelzen. Nochmals aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 180—182°. Er ist in Eisessig leicht, in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol schwerer löslich.

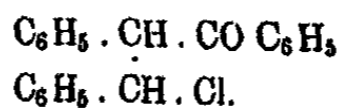
Es gelang uns aus den Mutterlaugen der Verbindung in geringer Menge noch einen niedrig schmelzenden Körper vom Schmelzpunkt 153° zu isoliren, welcher sich als chlorhaltig erwies und wie die hochschmelzenden Producte beim Erhitzen in Benzylchlorid und Stilben zerfiel. Wir vermutheten, dass in dem Körper ein Stereoisomeres des hochschmelzenden Chlorbenzyldeoxybenzoins vorlag und suchten ihn in besserer Ausbeute zu gewinnen. Die Versuche ergaben, dass niedrig schmelzende Chlorwasserstoffadditionsproducte fast ausschliesslich entstehen, wenn man die Condensation mit Salzsäuregas unter starker Kühlung ausführt. Die Schmelzpunkte der so dargestellten Körper waren aber nie scharf und schwankten innerhalb der Temperaturen 145 bis 167°. Trotz vieler Versuche gelang es uns bisher nicht, aus diesen Producten durch oftmaliges Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln Körper von constantem Schmelzpunkte zu isoliren. Wir führten die Chlorbestimmung eines Productes vom Schmelzpunkt 165—167° aus und erhielten folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}OCl$  Proc.: 11.11; gef. Proc.: 11.10.

Durch Zersetzung dieses niedrig schmelzenden Productes beim Erhitzen erhielten wir noch leichter als aus dem hochschmelzenden Chlorbenzyldeoxybenzoïn (F. P. 180—182°) Benzoylchlorid und Stilben. Die Producte von 146—167° Schmelzpunkt schmelzen bereits unter Zersetzung, oder zerfallen nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, während bei dem hochschmelzenden Producte die Zersetzung schwieriger eintritt.

Versuche, die niedrig schmelzenden Producte durch Kochen mit Mineralsäuren oder Eisessig in die hochschmelzenden umzulagern, hatten keinen durchschlagenden Erfolg. Es fand wohl Erhöhung des Schmelzpunktes um einige Grade statt, dabei aber wurden infolge tief eingreifender Prozesse viel harzige Substanzen gebildet.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in dem Chlorbenzyldeoxybenzoïn das Chlor an demjenigen Kohlenstoffatom sich befindet, welches am wenigsten negative Atomgruppen enthält, dass ihm also die Structurformel zukommt:



An der Hand dieser Structurformel ist auch der Zerfall der Verbindung bei höherer Temperatur in Stilben und Benzoylchlorid am leichtesten, ohne Annahme einer Atomwanderung zu verstehen.

Zerlegung des Chlorbenzyldeoxybenzoins in der Hitze.

Beim Erhitzen schmolz das Chlorbenzyldeoxybenzoïn zunächst bei ca. 176° unzersetzt; bei 190—200° jedoch trat Zersetzung ein,

welche durch aufsteigende Gasbläschen kenntlich war. Wider Erwarten erwies sich das Gas jedoch nicht als Salzsäure, sondern zeigte den charakteristischen Geruch des Benzoylchlorides. Wir hielten die Temperatur nun so lange auf 190—200°, bis die Gasentwicklung aufhörte. Das zurückbleibende Oel erstarrte, auf ein Uhrgläschen gegossen, sehr bald krystallinisch und schmolz wie das Stilben bei 124°.

Um die Spaltungsproducte des Chlorbenzyldeoxybenzoins mit Sicherheit festzustellen, nahmen wir die Zersetzung in einem kleinen Fractionirkolben vor. Beim Erhitzen auf 190—200° ging eine Flüssigkeit über, die den charakteristischen Geruch und die Reactionen des Benzylchlorides zeigte.

Beim weiteren Erhitzen ging bei ca. 300° ein Oel über, welches erstarrte und aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirte. Der Schmelzpunkt des Körpers, sowie die übrigen Eigenschaften liessen denselben als Stilben erkennen.

Uebrigens gab er mit Brom Krystalle, welche den Schmelzp. 237° und die Eigenschaften des Stilbendibromides zeigten.

2 g Chlorbenzyldeoxybenzoïn lieferten beim Destilliren 1.2 g rohes Stilben, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein zu erhalten war.

Die Reaction geht so glatt und leicht vor sich, dass sie wohl zur Darstellung von Stilben dienen kann. Vielleicht lassen sich auf diese Weise auch substituirt Stilbene, welche bisher schwer zugänglich sind, gewinnen. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen.

#### Darstellung des Benzylidendesoxybenzoins.

Da es nicht gelingen wollte, durch Erhitzen aus dem Chlorbenzyldeoxybenzoïn, weder bei gewöhnlichem, noch unter vermindertem Druck, Salzsäure abzuspalten und Benzylidendesoxybenzoïn zu gewinnen, versuchten wir die Salzsäure durch Alkalien zu entfernen und machten die Beobachtung, dass bei Anwendung von verdünntem wässrigem Alkohol ausschliesslich Benzamaron vom circa 208° Schmelzpunkt entsteht, während durch Eintragen des Chlorbenzyldeoxybenzoins in heisse concentrirte wässrige Kalilauge, Salzsäureabspaltung eintritt und fast ausschliesslich Benzylidendesoxybenzoïn gebildet wird. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es jedoch nothwendig von annähernd reinem Chlorbenzyldeoxybenzoïn auszugehen.

Am besten verfährt man folgendermassen: Das Condensationsproduct, welches man beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Desoxybenzoïn in Benzaldehyd erhält, wird auf einem Thonteller gut abgepresst, mit Ligroïn in einer Reibschale zerrieben und abfiltrirt. Das zurückbleibende Pulver krystallisirt man aus Eisessig um und trägt die fein zerriebenen Krystalle in concentrirte heisse Kalilauge (1:2) ein. Sofort verwandelt sich das Pulver in ein hellgelbes Oel, welches nach dem

Erkalten erstarrt und als feste Masse leicht von der Kalilauge getrennt werden kann. Man krystallisirt dieselbe aus Alkohol um und erhält so schöne lange Nadeln vom Schmelzpunkte 100°. Die Verbindung erwies sich als chlorfrei und zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Benzylidendesoxybenzoïns (100°). Nachdem sich nunmehr das Benzylidendesoxybenzoïn leicht in grösserer Menge darstellen liess, konnten wir von Neuem versuchen, durch

Anlagerung von Brom an Benzylidendesoxybenzoïn das Dibromid des Körpers zu gewinnen (siehe vorige Abhandlung).

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang uns dies leicht, als wir dem Brom eine kleine Menge Jod hinzufügten. Wir brachten Benzylidendesoxybenzoïn mit der äquivalenten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von etwas Jod in der Kälte zusammen und liessen die Lösung nur kurze Zeit stehen; dann verdampften wir den Schwefelkohlenstoff in einer flachen Schale durch Aufblasen von Luft, ohne dabei zu erwärmen, und krystallisirten die erhaltene Krystallmasse aus heissem Alkohol um.

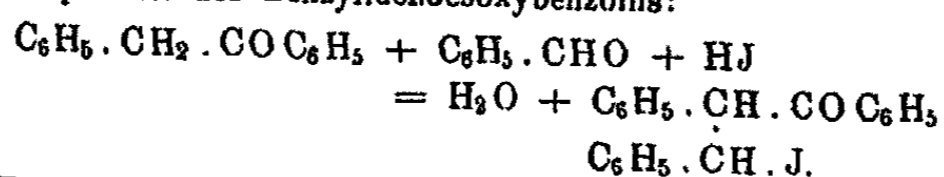
Der Körper ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in grossen perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 135° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Er ist in Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Die Halogenbestimmung ergab Zahlen, die dem verlangten Bromgehalte eines Dibromadditionsproductes entsprachen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{16}Br_2O$  Proc.: 38.65; gef. Proc.: 38.50.

#### Jodbenzylidendesoxybenzoïn.

Wie Salzsäure wirkt auch Jodwasserstoffsäure in der Kälte auf eine Lösung äquivalenter Mengen Desoxybenzoïn und Benzaldehyd ein. Es entsteht ohne erhebliche Erwärmung das Jodwasserstoffadditionsproduct des Benzylidendesoxybenzoïns:



Dasselbe wurde mit wenig Alkohol ausgewaschen und das zurückbleibende weisse Pulver aus Ligroïn umkrystallisirt, aus dem es in weissen atlasglänzenden Nadeln sich abschied. Der Körper ist in Chloroform, Eisessig und Ligroïn leicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwerer löslich. Krystallisirt man ihn aus verschiedenen Lösungsmitteln um, so schmilzt er unter lebhafter Zersetzung bei Temperaturen, die je nach dem angewandten Lösungsmittel innerhalb der Grenzen 155° und 170° schwanken. Die erhebliche Schwankung in den Schmelzpunkten ist auch hier vielleicht auf ein Gemenge Stereoisomerer zurückzuführen. Das Jodbenzylidendesoxybenzoïn

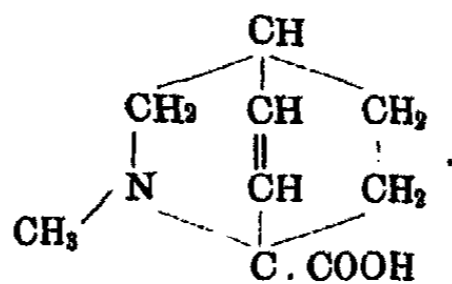
gibt bei der Destillation Stilben, jedoch verläuft die Spaltung nicht so glatt, wie bei dem entsprechenden Salzsäureadditionsproducte. Beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge spaltet es mit besonderer Leichtigkeit Jodwasserstoff ab und gibt Benzylidendesoxybenzoin.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

98. Alfred Einhorn: Ueber die Dihydrobenzaldehyd-Reaction.  
Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Als ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit A. Eichengrün<sup>1)</sup> zeigte, dass sich bei der Einwirkung von Soda auf das Dibromid des Anhydroecgonins in reichlicher Menge Dihydrobenzaldehyd bildet, wurde, allerdings unter Vorbehalt, schon versucht, den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction zu erklären. Damals fassten wir das Anhydroecgonin auf als Methyltetrahydropyridylacrylsäure, während nach den Resultaten einer im letzten Heft dieser Berichte von Y. Tahara und mir<sup>2)</sup> veröffentlichten Arbeit, dem Anhydroecgonin die folgende Constitutionsformel zukommt:



Gemäss dieser Erkenntniss muss die früher gegebene Erklärung der Dihydrobenzaldehydreaction durch eine andere ersetzt werden, insbesondere kommen auch den bei der Reaction auftretenden und isolirten Zwischenproducten, nämlich dem nach der empirischen Formel  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$  zusammengesetzten  $\beta$ -Lacton, dem daraus durch Abspaltung von Kohlensäure entstehenden Körper  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NBr}$  und endlich der noch um die Elemente der Bromwasserstoffsäure ärmeren Substanz  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ , andere Formeln zu.

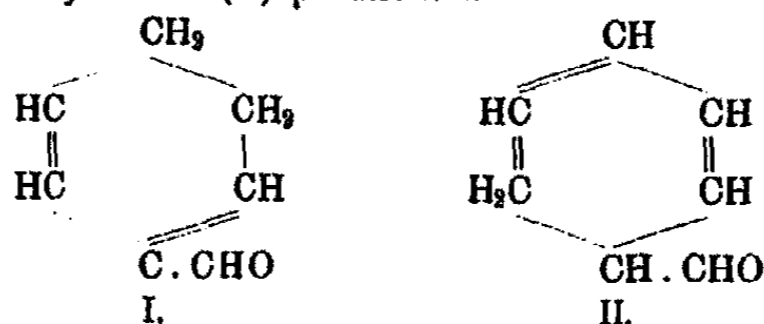
In Zusammenhang mit diesen Fragen habe ich auch diejenige nach der Constitution des Dihydrobenzaldehyds einer experimentellen Prüfung zu unterziehen versucht. Wenn dieselbe auch noch nicht abgeschlossen ist, so hat sie doch schon zu einigen bemerkenswerthen Resultaten geführt, dass nämlich die dem Aldehyd zugehörige Dihydro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2870.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 324.

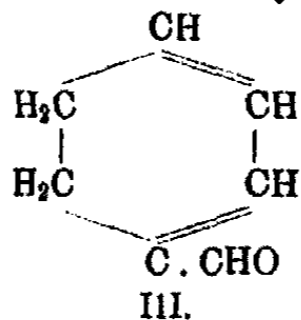
benzoesäure bei energischer Reduction mit Natriumamalgam in die unlängst von O. Aschan entdeckte  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoesäure übergeht und dass sich bei der Einwirkung von Brom auf die Dihydrobenzoesäure bei gewöhnlicher Temperatur ein Dibromid, jedoch bei längerem Erwärmen in Eisessig bei  $100^\circ$  ein Tetrabromid bildet.

Den Dihydrobenzaldehyd hatten Eichengrün<sup>1)</sup> und ich früher als  $\Delta^{2,6}$ -Dihydrobenzaldehyd (I) aufgefasst, während Merling<sup>2)</sup> für die  $\Delta^{3,5}$ -Aldehydformel (II) plaidirt hat.



Merling fasst die Dihydrobenzaldehydreaction als reinen Oxydationsprocess auf, bei welchem durch die Einwirkung von Soda auf das Dibromid des Anhydroecgonins zunächst unterbromigsaures Natron entstehen soll, welches die Oxydation des regenerirten Anhydroecgonins zum Dihydrobenzaldehyd unter Abspaltung von Methylamin und Wasser bewirke. Hiergegen spricht jedoch die Thatsache, dass es durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Anhydroecgonin, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, nicht gelingt, auch nur eine Spur des Aldehyds darzustellen. Auch die Merling'sche Formel für den Dihydrobenzaldehyd kann unmöglich richtig sein, da sich die Bildung von  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoesäure aus der Dihydrobenzoesäure mit Merling's Formulirung nicht in Einklang bringen lässt.

Einen experimentellen Beweis, welcher direct gegen die früher von Eichengrün und mir aufgestellte Dihydrobenzaldehydformel I sprechen würde, habe ich inzwischen nicht auffinden können; wenn ich trotzdem jetzt einer anderen  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrobenzaldehydformel (III), den Vorzug geben



möchte, so geschieht es auf Grund der neu gewonnenen Anschauungen über die Constitution des Anhydroecgonins.

Die Annahme, dass der Dihydrobenzaldehyd dem im Anhydroecgoniu praeformirten, hydrirten aromatischen Kern seine Entstehung

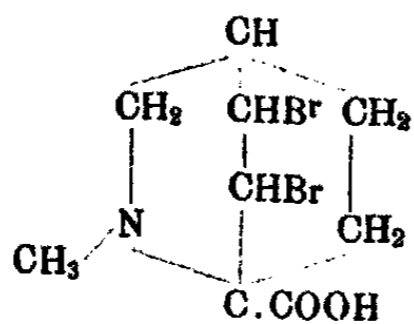
<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2380.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3117.

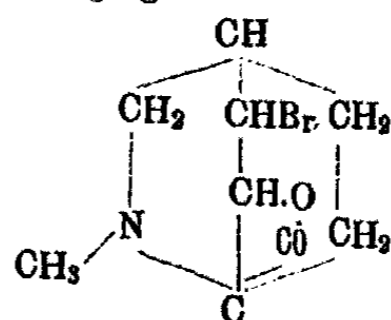
verdankt, liegt sehr nahe, und es erscheint wenig wahrscheinlich, dass bei der Dihydrobenzaldehydreaction, die im Wesentlichen ein Oxydationsprocess ist, Kohlenstoffatome, die nicht schon von vornherein im Anhydroecgonin hydrirt sind, dieses erst nachträglich im Verlauf der Reaction werden. Wenn man die geäußerten Ansichten gelten lassen will, ist jede andere als die  $\Delta^{4,6}$ -Formel (III) für den Dihydrobenzaldehyd ausgeschlossen, da die beiden anderen, in diesem Fall noch in Betracht kommenden Formeln, nicht in Einklang zu bringen wären mit der Thatsache, dass sich die zugehörige Dihydrobenzoesäure in die  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoesäure überführen lässt.

Im Lichte dieser Anschauungen kann man die Dihydrobenzaldehydreaction nun folgendermaassen erklären, die früher als  $\beta$ -Lacton des  $\alpha$ -Bromecgonins,  $\omega$ -Bromtetrahydropyridyläthylen und Methyltetrahydropyridylacetylen beschriebenen Zwischenglieder der Reaction sind nichts Anderes als das  $\beta$ -Lacton der B-3-Brom-2-Oxy-Tropidincarbon-säure, das B- $\Delta^1$ -3-Brom-Tropidin und das B- $\Delta^1$ -2-Tropidin<sup>1)</sup>.

Letztere Verbindung spaltet leicht unter den obwaltenden Reactionsbedingungen, indem sich der zweifach hydrirte Methylpyridinring öffnet, Methylamin ab und geht in den Dihydrobenzaldehyd über. Folgende Formeln versinnbildlichen diese Vorgänge.

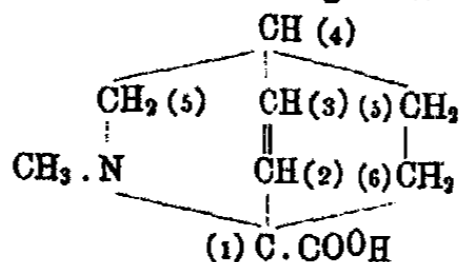


B-2,3-Dibromtropidin-1-carbonsäure  
(Anhydroecgonindibromid).

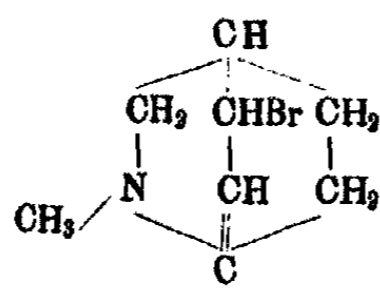
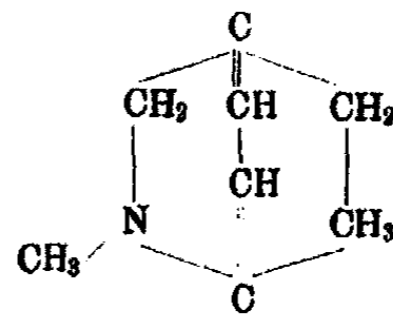
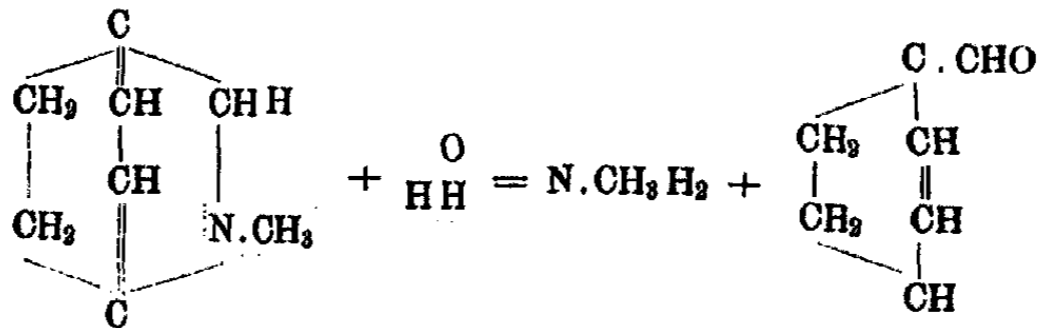


B-3-Brom-2-oxy-Tropidin-1-carbon-säurelacton.

<sup>1)</sup> Um die Abkömmlinge des Anhydroecgonins, der Tropidincarbon-säure unmissverständlich bezeichnen zu können, erlaube ich mir ein ähnliches Nomenclaturprincip in Anwendung zu bringen, wie von Baeyer (diese Berichte 17, 961) es in der Chinolinreihe eingeführt hat. Die Kohlenstoffatome, welche dem Benzolkern angehören, werden durch den Buchstaben B und durch fortlaufende Ziffern gekennzeichnet, welche mit jenem Kohlenstoffatom beginnen, welches dem Stickstoff benachbart und dem hydroaromatischen und Methylpiperidinring zugleich angehört, und der Träger der Carboxylgruppe ist. Das einzige, ausserhalb des Benzolringes stehende Kohlenstoffatom des Piperidinringes wird durch das Symbol Pip-5 und der Stickstoff mit n kenntlich gemacht. Die Stellen der doppelten Bindungen werden mit  $\Delta$  bezeichnet.





B- $\Delta^{1,3}$ -Brom-Tropidin.B- $\Delta^{1,3}$ -Tropidin. $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzaldehyd.**Dihydrobenzaldehyd.**

Den früheren Mittheilungen möchte ich noch hinzufügen, dass alle Versuche, welche angestellt wurden, um sowohl in wässriger als in Eisessiglösung Halogenwasserstoffsäuren an den Aldehyd abzulagern, insofern erfolglos geblieben sind, als nur pulverige, nicht krystallisationsfähige Einwirkungsproducte erhalten wurden, welche offenbar keine einfachen Additionsproducte sind.

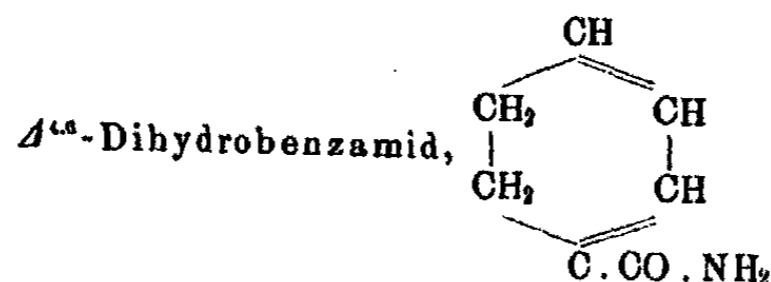
**Dihydrobenzoësäure.**

Der Ausarbeitung einer einigermaassen rationellen Methode zur Ueberführung des Dihydrobenzaldehyds in die zugehörige Säure haben sich mancherlei Schwierigkeiten in den Weg gestellt, was nicht zu verwundern ist, galt es doch eine Oxydationsmethode aufzufinden, bei welcher die beiden an den Dihydrobenzaldehyd angelagerten Wasserstoffatome intact bleiben und nur die Aldehyd- in die Carboxylgruppe übergeführt werden sollte. Das Verfahren, bei dem ich schliesslich stehen geblieben bin, und das mindestens 30 pCt. Ausbeute an Dihydrobenzoësäure liefert, ist das folgende: 12 g Silbernitrat werden in einem Liter kalten Wassers gelöst und 20 g 25procentige Natronlauge hinzugegeben. Durch Zusatz von ca. 52 ccm Ammoniak löst man das ausgefällte Silberoxyd bis auf einen ganz minimalen Rest auf und giebt jetzt zu dem Oxydationsgemisch 2 g Dihydrobenzaldehyd. Man lässt die Flüssigkeit nun 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach welcher Zeit sich ein prächtiger Silberspiegel gebildet hat, säuert alsdann mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure an, erwärmt, lässt wieder erkalten und extrahirt jetzt drei Mal mit Aether. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die mit Aetherdämpfen etwas flüchtige Dihydrobenzoësäure als gelbes

Oel, welches bald zu einer prächtigen krystallinischen Masse erstarrt, der gelegentlich noch Spuren Dihydrobenzaldehyd anhaften, zu deren Entfernung man die Säure in Soda auflöst und die alkalische Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Säuert man hierauf an, so fällt die Dihydrobenzoësäure zum Theil in Krystallen aus, die letzten Antheile werden durch Extraction mit Aether isolirt.

Besonders sei noch hervorgehoben, dass die Ausbeuten an Dihydrobenzoësäure sich sehr verschlechtern, wenn man mehr als wie 2 g Aldehyd in einer Operation zu oxydiren versucht, durch diesen Umstand ist die Beschaffung grösserer Mengen dieser Säure, welche ich schon früher in Gemeinschaft mit A. Eichengrün<sup>1)</sup> beschrieben habe, eine recht mühevoll Arbeit. Unter Zugrundelegung der für den Dihydrobenzaldehyd wahrscheinlich gemachten neuen Formel ist die Säure nicht mehr als  $\Delta^{2,6}$ - sondern als  $\Delta^{4,6}$ -Dihydrobenzoësäure anzusprechen, wobei allerdings vorausgesetzt ist, dass bei der Oxydation eine Wanderung der Wasserstoffatome nicht stattgefunden hat.

Meine Bemühungen, unter den Oxydationsproducten der Dihydrobenzoësäure und des Dihydrobenzaldehyds Bernsteinsäure aufzufinden, waren erfolglos, es konnte bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die Säure, und von Salpetersäure auf den Aldehyd statt dessen nur Oxalsäure nachgewiesen werden.



Mischt man Dihydrobenzoësäure allmählich, unter Kühlung, mit der molecularen Menge Phosphorpentachlorid, so findet eine heftige Einwirkung statt, die man durch gelindes Erwärmen, wobei das Phosphorpentachlorid vollständig in Lösung geht, beendet. Die Reaktionsmasse wird nun in concentrirtes wässriges Ammoniak eingetragen, geringe Verunreinigungen abfiltrirt und eingedunstet, es scheidet sich das Dihydrobenzamid alsdann in Krystallen ab. Man löst dasselbe in sehr viel Aether auf und destillirt das Lösungsmittel ab, wobei das Amid in Nadeln zurückbleibt, die aus Wasser, worin sie leicht löslich sind oder besser aus Aether, der sie schwer auflöst, umkrystallisirt werden, man erhält dann feine, weisse Nadeln, die bei 105° schmelzen, während der Schmelzpunkt des von Hutchinson<sup>2)</sup> durch directe Hydrirung des Benzamids dargestellten Dihydrobenzamids bei 153° liegt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_9NO$  Proc.: N 11.38; gef. Proc.: N 11.52.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2886.

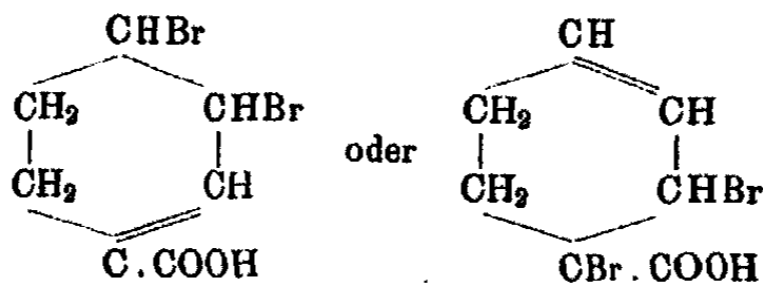
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 177.

Dihydrobenzoësäuredibromid,  $C_7H_8Br_2O_2$ .

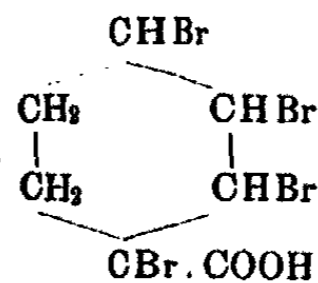
Giebt man zu einer Lösung der Dihydrobenzoësäure in Chloroform so viel einer ca. 12 procentigen Auflösung von Brom in demselben Lösungsmittel, bis die rothe Farbe auch nach längerer Zeit noch bestehen bleibt, und entfernt das überschüssige Brom alsdann durch Schütteln mit schwefliger Säure, so hinterbleibt beim Eindunsten der Chloroformlösung, die nunmehr einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch angenommen hat, das Dihydrobenzoësäuredibromid als harte Krystallmasse, die sich aus absolutem Alkohol in prächtigen, compacten, prismatischen Tafeln abscheidet, die bei  $166^\circ$  schmelzen. Auch wenn man die Dihydrobenzoësäure mehrere Tage in einer Bromatmosphäre verweilen lässt, bildet sich nur das Dibromid. Dasselbe löst sich in Soda leicht auf und die Lösung entfärbt dann, wie es zu erwarten war, einen Tropfen übermangansaures Kali momentan.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8Br_2O_2$  Proc.: Br 56.33; gef. Proc.: Br 55.88, 56.12.

Für das Dihydrobenzoëdibromid hat man die Wahl zwischen den folgenden beiden Formeln:



Dihydrobenzoësäuretetrabromid,



Erwärmt man im Druckrohr 1 Theil Dihydrobenzoësäure mit 2.6 Theilen Brom in Eisessig 10 Stunden auf  $100^\circ$  und trägt die Reactionsmasse in eine Lösung von wässriger schwefliger Säure ein, so scheidet sich ein Oel ab, welches durch Extraction mit Chloroform isolirt wurde. Auf Zusatz von Benzol erstarrt die ölige Masse, welche aus dem Tetrabromid besteht, krystallinisch. Dasselbe wurde aus heissem Benzol umkrystallisirt und daraus in zu Warzen vereinigten Kryställchen erhalten, die bei  $183^\circ$  schmelzen.

In verdünnter Sodalösung löst sich das Dihydrobenzoësäuretetrabromid in der Kälte auf, stellt man unter Erwärmen eine solche concentrirte Lösung her, so erstarrt die ganze Masse beim Erkalten krystallinisch, die ausgeschiedenen Krystalle sind jedoch in Wasser leicht löslich. Die Lösung der Säure in Soda entfärbt, wie es vorauszusehen war, übermangansaures Kali erst nach längerer Zeit.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8Br_4O_2$  Proc.: Br 72.07; gef. Proc.: 72.02.

*Δ<sup>1</sup>*-Tetrahydrobenzoesäure.

Die Dihydrobenzoesäure lässt sich nur sehr schwer durch Erwärmen mit Natriumamalgam in wässriger Lösung reduciren. Wenn man 1 g Säure mit 50 g Natriumamalgam allmählich, innerhalb 8 bis 10 Stunden, in wässriger Lösung bei Wasserbadtemperatur reducirt, hernach ansäuert und mit Aether extrahirt, so erhält man eine ölige Masse, die aus einem Gemenge unveränderter Dihydrobenzoesäure, die alsbald auskrystallisirt und einer ölig bleibenden weiter hydrirten Benzoesäure besteht, die sich durch den Geruch nach höheren Fettsäuren kenntlich macht. Wiederholt man die Reduction 4—5 Mal, so scheidet sich aus dem isolirten Oel schliesslich nichts Festes mehr ab. Auf die Reinigung der öligen Säure wurde verzichtet und dieselbe nach den Angaben Ossian Aschan's<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Eintragen in Ammoniak direct in das Amid übergeführt, welches beim Einengen der Lösung auskrystallisirt und in langen dünnen Krystallen erhalten wurde, die sich aus Einzelindividuen zusammensetzen und häufig fächerartig um ein gemeinsames Centrum gruppirt sind und mit Salmiakkrystallisationen Aehnlichkeit haben. Aus Aether, worin das Amid schwer löslich ist, scheidet es sich in glasglänzenden, durchsichtigen Octaëdern ab, die bei 127° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}NO$  Proc.: N 11.20; gef. Proc.: N 11.47.

Demnach zeigt das vorliegende Amid genau dieselben Eigenschaften wie sie Ossian Aschan in seinen schönen Untersuchungen über die Hydrobenzoesäure vom *Δ<sup>1</sup>*-Tetrahydrobenzamid angiebt.

In dankenswerther Weise war Hr. Dr. Aschan so freundlich, mir eine Probe seines *Δ<sup>1</sup>*-Tetrahydrobenzamids zur Verfügung zu stellen, und Hr. Prof. O. Lehmann in Karlsruhe hatte die Güte, das Aschan'sche Präparat mit dem von mir aus dem Reductionsproducte der Dihydrobenzoesäure dargestellten Amid krystallanalytisch zu vergleichen, wobei die Identität beider Verbindungen in sehr willkommener Weise bestätigt wurde, wie aus den folgenden Mittheilungen des Hrn. Prof. Lehmann hervorgeht.

»Die beiden Präparate habe ich geprüft und vollkommen identisch befunden. Bei Erstarrung der in Berührung befindlichen Schmelzen wachsen die Krystalle unverändert aus dem Bereich der einen Substanz in den der anderen hinüber, und zwar sowohl die Krystalle der gewöhnlichen stabilen Modification, wie auch die der niedriger schmelzenden labilen, welche sich bei rascher Abkühlung (Unterkühlung) des Schmelzflusses ausscheidet. Ist das Ganze labil erstarrt und leitet man an einer Stelle durch Erwärmen die Umwandlung ein, so schreitet sie ohne Störung durch die Grenze der beiden Stoffe auch in das andere Gebiet fort.«

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 271, 273.

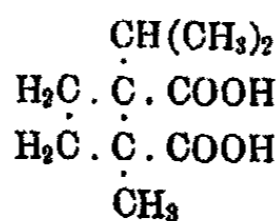
Durch die Ueberführung der aus dem Anhydroegonin gewonnenen Dihydrobenzoësäure in das Amid der aus Benzoësäure dargestellten  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoësäure sind die auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Hydrobenzolcarbonsäuren nun in genetische Beziehung zu einander gebracht worden.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich von Hrn. Dr. Fritz Konek de Norwall auf das Eifrigste unterstützt, wofür ich demselben meinen besten Dank ausspreche.

#### 94. James Walker: Zur Constitution der Camphersäure.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den verschiedenen für die Camphersäure aufgestellten Formeln tritt die von Victor Meyer und von Ballo vorgeschlagene immer mehr und mehr in den Vordergrund. Die in jüngster Zeit von Friedel<sup>1)</sup> geäußerte Ansicht, die Camphersäure sei keine echte zweibasische Säure, sondern eine hydroxylierte Ketosäure, ist durch die Versuche von Brühl und Braunschweig<sup>2)</sup>, Haller<sup>3)</sup> u. A. als widerlegt zu betrachten. Auch führt ein Studium der Affinitätsgrößen der sauren Ester, wie sie aus der elektrischen Leitfähigkeit abzuleiten sind, zu dem nämlichen Resultat<sup>4)</sup>: die Camphersäure verhält sich durchgehends wie eine echte Dicarbonsäure. Dass sie aber eine  $\alpha\beta$ -Dicarbonsäure ist, wie die Ballo'sche Formel



verlangt, ist nichts weniger als bewiesen. Die hauptsächlichste Stütze dieser Anschauung findet man in ihrem grossen Anhydrirungsbestreben, nach welchem sie als ein Bernsteinsäurederivat anzusehen sei. Jetzt sind aber viele Beispiele von alkylirten Glutarsäuren bekannt, welche einen fast ebenso leichten Uebergang in die Anhydridform aufweisen, als die meisten Bernsteinsäuren. Gegen diese Anschauung spricht auch die Unfähigkeit des Camphersäureanhydrides, mit dem Resorcin ein Fluoresceïn zu bilden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 113, 325.

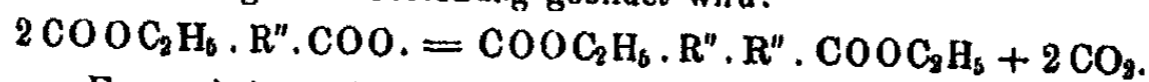
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1796.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 114, 1516.

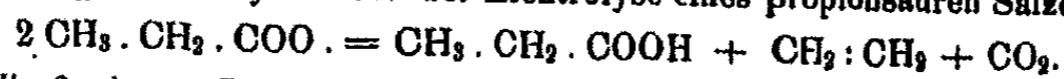
<sup>4)</sup> Walker, Journ. Chem. Soc. 61, 1095.

Ferner ist von Ostwald<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass die Dissoziationsconstante der Camphersäure viel kleiner als die der Bernsteinsäure ist, während die wirklichen Bernsteinsäuren grössere Constanten als die der Muttersubstanz besitzen. Auf diesen Umstand darf man indessen nicht zu viel Gewicht legen, weil sehr viele Carbonsäuren der Camphergruppe bedeutend schwächer sind, als man von vornherein erwarten würde. In dieser Mittheilung glaube ich jedoch, den Beweis zu liefern, dass die Camphersäure eine wirkliche Dicarbonsäure und zwar ein Bernsteinsäurederivat ist.

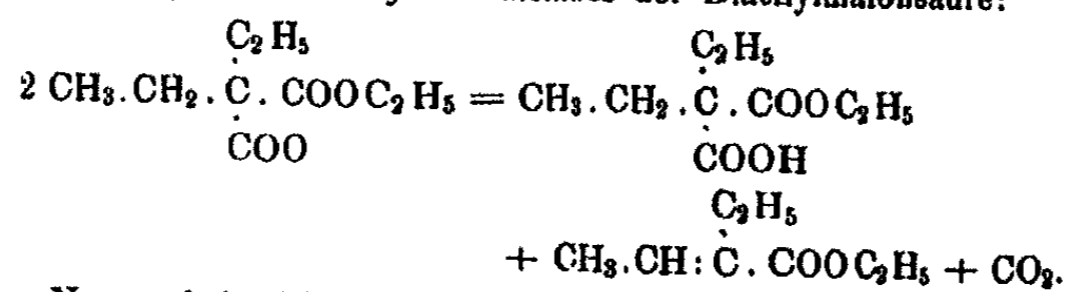
In Gemeinschaft mit Prof. Crum Brown habe ich das Verhalten der Estersalze von Dicarbonsäuren bei der Elektrolyse ihrer concentrirten wässrigen Lösungen studirt<sup>2)</sup>. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass an der Anode der Ester einer höheren Dicarbonsäure nach folgender Gleichung gebildet wird:



Ferner haben wir gefunden<sup>3)</sup>, dass zugleich der Ester einer ungesättigten Monocarbonsäure auch in ansehnlicher Menge an der Anode auftritt. Die Bildung des ungesättigten Esters entspricht völlig der Bildung des Aethylens bei der Elektrolyse eines propionsauren Salzes:



Wir fanden z. B. äthylcrotonsaures Aethyl unter den Hauptproducten der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure:



Nun verhält sich die Camphersäure bei der Elektrolyse ganz wie die echten zweibasischen Säuren. Aus ihr habe ich die Ester zweier neuer Säuren erhalten, denen die Formeln  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}(\text{COOH})_2$  resp.  $\text{C}_8\text{H}_{14} \cdot \text{COOH}$  zukommen. Die der Elektrolyse unterworfenen Lösung enthielt das aus Camphersäureanhydrid und Natriumäthylat dargestellte Ortho-Aethylnatriumcamphorat<sup>4)</sup>.

Für die Camphersäureformel bietet die auf diese Weise erhaltene ungesättigte Säure besonderes Interesse. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 240—242° unter Atmosphärendruck siedet, und sich glatt mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte verbindet, wobei

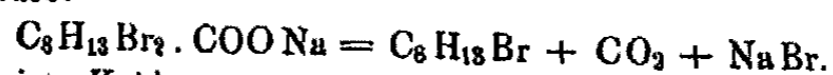
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 402.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 261, 107.

<sup>3)</sup> Trans. Roy. Soc. Edinb. 38, 370.

<sup>4)</sup> vergl. Walker, Journ. chem. Soc. 61, 1089.

ein Dibromid entsteht. Die Dibromsäure,  $C_8H_{13}Br_2 \cdot COOH$ , ist ein krystallinischer, bei  $110^\circ$  schmelzender Körper, welcher bei wenig höherer Temperatur sich zersetzt. In Wasser ist sie nur sehr spärlich löslich. Wenn man eine kleine Menge der fein zertheilten Säure in heissem Wasser suspendirt, und einige Tropfen Ammoniaklösung zugiesst, so löst sich Alles auf; es bleibt jedoch die Lösung nur einige Augenblicke klar, indem sie sich alsbald unter Gasentwicklung trübt. Das entweichende Gas ist Kohlensäure, und das die Lösung trübende Oel ist ein ungesättigter Bromkohlenwasserstoff, dessen Bromgehalt der Formel  $C_8H_{13}Br$  entspricht. Im Wasser bleibt Ammoniumbromid und Ammoniumsalze anderer Säuren gelöst. Dieselbe Reaction findet bei der Anwendung von Sodalösung statt Ammoniaklösung in der Kälte statt. Sie besteht in folgender Zersetzung des Alkalisalzes der Dibromsäure:



Der bromirte Kohlenwasserstoff bildet eine angenehm nach Terpentin riechende farblose Flüssigkeit, welche mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, bei  $176^\circ$  unter geringer Zersetzung siedet, und sich mit Brom in der Kälte rasch verbindet. Das Bromadditionsproduct, welches ich bis jetzt nicht näher untersucht habe, ist ein schwach gelb gefärbtes in Alkohol wenig lösliches Oel. Beim Erhitzen entwickelt es reichlich Bromwasserstoff.

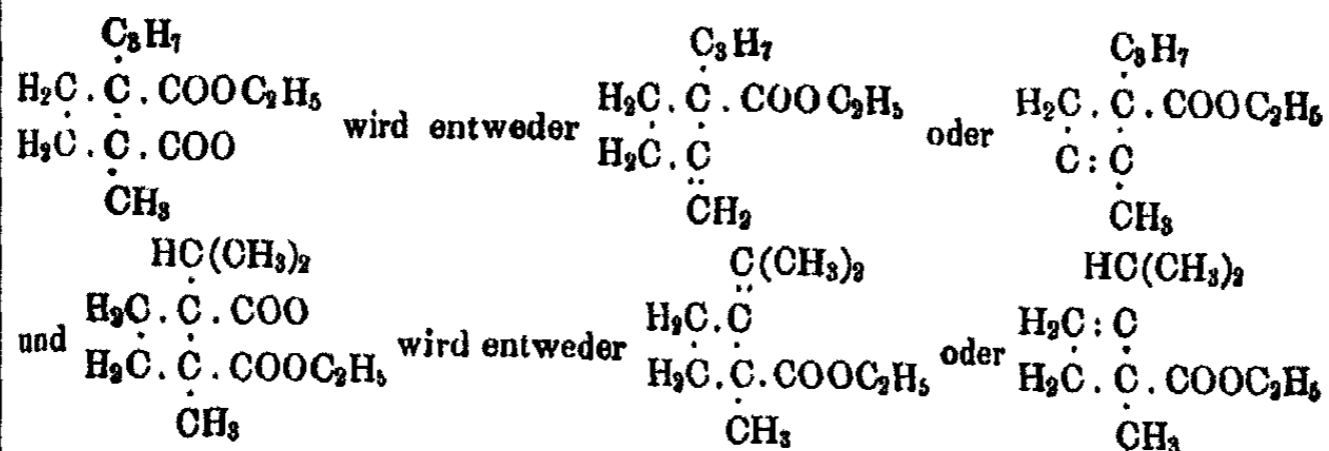
Was nun die Bedeutung dieser Versuche für die Camphersäureformel betrifft, so sei zuerst daran erinnert, dass nur die Salze der  $\alpha\beta$ -Dibromsäuren sich in wässriger Lösung unter Kohlensäure- und Metallbromidabspaltung zersetzen<sup>1)</sup>. Die ungesättigte Säure hat also die Aethylenbindung zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatomen. Es kann ja der Einwurf gemacht werden, dass die  $\alpha\beta$ -Säure aus einer  $\beta\gamma$ -Säure während der Verseifung des Esters der letzteren durch intramoleculare Umlagerung entstehe. Diesen Einwand glaube ich aber durch folgenden Versuch zu beseitigen. Man kann den direct gewonnenen Ester der ungesättigten Säure mit Brom in der Kälte verbinden. Nun tritt der charakteristische Geruch des bromirten Kohlenwasserstoffes sogleich auf, wenn der resultirende Dibromester mit mässig concentrirter Kalilauge geschüttelt wird. Hier ist wohl die Möglichkeit einer intramolecularen Umlagerung ausgeschlossen.

Wenn nun eine ungesättigte Substanz bei der Elektrolyse eines Salzes gebildet wird, so tritt die Kohlensäure gleichzeitig mit einem Wasserstoffatom des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms des Anions aus — also im

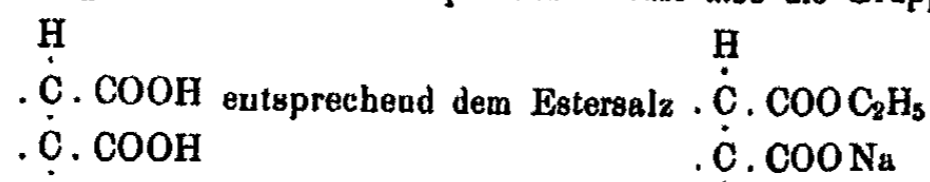
H

Allgemeinen wird aus  $R_2C \cdot CR_2 \cdot COO$  der ungesättigte Körper  $R_2C : CR_2$  entstehen. Wenden wir nun dieses Princip auf die Ballo'sche Formel für die Camphersäure an:

<sup>1)</sup> vgl. Fittig, Ann. d. Chem. 268, 55.



Wenn man aber diese für die Ester der ungesättigten Säure möglichen Formeln betrachtet, so sieht man, dass keine dem Verhalten der Dibromsäure entspricht: sie haben sämtlich die Aethylenbindung in der  $\beta\gamma$ -Stellung und nicht in der  $\alpha\beta$ -Stellung, wie die Zersetzungsweise der Dibromsäure erfordert. Es bedarf wohl keiner besonderen Erläuterung, dass die beiden Carboxylgruppen der Camphersäure an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein müssen; denn sonst wäre die Möglichkeit der Bildung einer  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säure nicht gegeben<sup>1)</sup>; im günstigsten Falle müsste die Aethylenbindung sich in der  $\beta\gamma$ -Stellung befinden. Die Camphersäure muss also die Gruppe



enthalten, welche bei der Elektrolyse in die Gruppe  $\begin{array}{c} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \cdot \text{C} \cdot \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \cdot \text{C} \cdot \end{array}$  übergeht.

Die einzig mir bekannte Camphersäureformel, welche diesen Anforderungen Genüge leistet, ist die von Collie<sup>2)</sup> vorgeschlagene, welche die Säure als ein Hexamethylenderivat darstellt.

Die Untersuchung der neuen Körper wird fortgesetzt, und hoffe ich bald etwas über die Beschaffenheit des bromirten Kohlenwasserstoffes mittheilen zu können. Die Einzelheiten werden im Journal of the Chemical Society erscheinen.

London, University College.

<sup>1)</sup> Es versteht sich von selbst, dass die Camphersäure kein Malonsäurederivat sein kann, welches ja auch eine  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure liefern könnte.

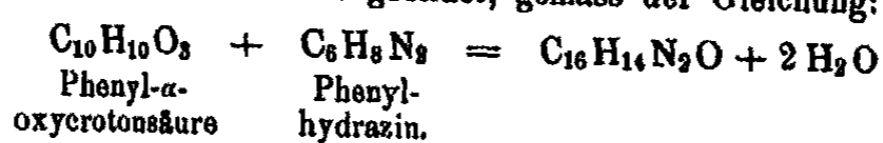
<sup>2)</sup> Collie, diese Berichte 25, 1116.



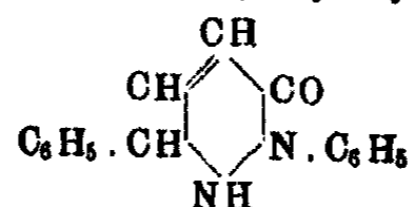
95. G. Pulvermacher: Zur Kenntniss der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 2. März.]

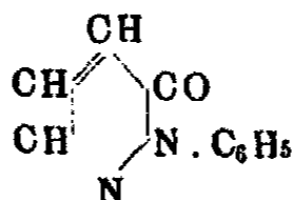
Durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das  $\alpha$ -Lacton der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure erhielt Biedermann<sup>1)</sup> das  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäurephenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO \cdot CO \cdot N_2H_2C_6H_5$ , eine in weissen Nadeln krystallisirende, bei  $154^\circ$  schmelzende Verbindung. Anders gestaltete sich die Reaction zwischen Phenylhydrazin und der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure selbst. Als Biedermann äquimoleculare Mengen dieser beiden Substanzen mehrere Stunden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzte, krystallisirte aus der erkaltenden Flüssigkeit in büschelförmig vereinigten Nadelchen eine bei  $98^\circ$  schmelzende Verbindung, welche sich ohne Zersetzung destilliren liess und den Analysen zufolge die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}N_2O$  besass. Diese Verbindung hatte sich durch die wechselseitige Wirkung gleicher Moleküle Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser gebildet, gemäss der Gleichung:



Bei der Erörterung der Constitution des entstandenen Reactionproductes, dessen Moleculargrösse Biedermann überdies nach dem Beckmann'schen Verfahren feststellte, wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass es sich um ein Diphenyldihydropyridazon



handeln könnte, also um ein Derivat eines Phenylpyridazons



von welchem F. Ach<sup>2)</sup> einige Abkömmlinge dargestellt hat.

Da Biedermann durch den Tod an der Fortsetzung seiner Untersuchung verhindert wurde, unternahm es der Verfasser dieser Mittheilung auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Tiemann, einige Versuche anzustellen, um zur Aufklärung der Constitution der er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 4079.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 44.

wählten Verbindung  $C_{16}H_{14}N_2O$  beizutragen. Die Ergebnisse derselben sind im Folgenden verzeichnet.

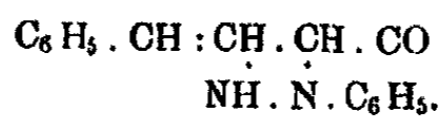
Die Angaben Biedermann's, betreffend die Darstellung der Verbindung und ihre Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse wurden vollkommen bestätigt gefunden. Nochmals ausgeführte Analysen erwiesen auch die angegebene Formel als richtig.

Analyse: Ber. Proc.: N 11.2, C 76.8, H 5.6; gef. Proc.: N 11.45, C 77.11, H 5.89.

Die Bildung derselben Verbindung wurde auch beim directen Zusammenschmelzen von Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin im Schwefelsäurebade bei  $160^\circ$  beobachtet. Schon nach einer Stunde war die Wasserabspaltung beendet. Aus der heissen alkoholischen Lösung des Reactionsproductes schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen der bei  $98^\circ$  schmelzenden Nadeln ab.

Durch das Verhalten der Verbindung  $C_{16}H_{14}N_2O$  gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird indessen die oben angeführte Auffassung der Verbindung als Abkömmling des Dihydropyridazons nicht gestützt.

Der folgende Versuch spricht vielmehr dafür, die Entstehung des Körpers in der Weise zu deuten, dass das Phenylhydrazin in die beiden benachbarten Hydroxyle der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure eingegriffen hat, was durch folgende Formel veranschaulicht wird:



Analog constituirte viergliedrige Ringe sind allerdings unter den Abkömmlingen des Phenylhydrazins meines Wissens bislang nicht aufgefunden worden.

Kocht man die Verbindung einige Zeit im Kölbchen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so spaltet sie sich ziemlich glatt in Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure, Ammoniak und Anilin. Die einzelnen Spaltungsproducte wurden theils durch ihre charakteristischen Eigenschaften, theils durch Analysen identificirt. Auch gelingt es, wengleich weniger leicht, durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser, Einwirkung heisser rauchender Salzsäure sowie kalter rauchender Bromwasserstoffsäure Phenylhydrazin abzuspalten. Jedoch tritt bei letzteren Reactionen Harzbildung auf.

Versuche, die Verbindung durch Zinn und Salzsäure zu reduciren und darin den Sauerstoff mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen, blieben resultatlos und ergaben unerquickliche Zersetzungsproducte.

Da es bemerkenswerth war, dass beim Kochen der Verbindung mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure und nicht ein Reductionsproduct derselben entstand, so schien es an-

gezeigt, das Verhalten dieser Säure selbst gegen Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen. Dabei zeigte sich in der That, dass die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure auch beim längeren Sieden mit genannten Agentien unverändert blieb. Erhitzt man jedoch mehrere Stunden im Einschlussrohr auf 160°, so tritt unter Aufhebung der doppelten Bindung, indem zwei Wasserstoffatome addirt werden, sowie unter Ersatz der Alkoholhydroxylgruppe durch Wasserstoff

$\gamma$ -Phenylbuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ,  
auf.

Der Rohrinhalt, welcher eine dunkel gefärbte Harzmasse darstellte, wurde mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk gekocht, die heiss filtrirte Lösung eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und das Ganze mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb ein krystallinischer Rückstand, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden konnte. Man erhielt so atlasglänzende Blättchen, welche durch ihren Schmelzpunkt (47—48°) und Analyse sowie durch Analyse des Silbersalzes sich als  $\gamma$ -Phenylbuttersäure erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}O_2$  Proc.: C 73.17, H 7.31, Ag 39.85; gef. Proc.: C 72.92, H 7.78, Ag 40.17.

Die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure ist mithin nicht nur durch den eigenartigen Uebergang in ein gut krystallisirendes  $\alpha$ -Lacton, sondern auch durch die Bildung eines ebenso bemerkenswerthen Condensationsproductes mit Phenylhydrazin ausgezeichnet.

#### 96. Emil Fischer: Ueber den Amidoacetaldehyd. II.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Januar.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Die Methode, welche zur Auffindung des Amidoaldehyds<sup>1)</sup> geführt hat, ist auch für die Bereitung vieler Derivate desselben verwendbar. Da das Acetalamin ebenso reactionsfähig ist, wie die gewöhnlichen primären Aminbasen, so gelingt die Bereitung von Substitutionsproducten überraschend leicht, und die letzteren gehen zum grösseren Theil bei der Behandlung mit starker Salzsäure in die Derivate des Amidoaldehyds über.

So entsteht aus dem Benzoylacetalamin der Aldehyd der Hippursäure und aus der Benzylverbindung der Benzylamidoaldehyd. Ferner liefert die Methylierung des Acetalamins als Endproduct eine quater-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 92.

näre Ammoniumbase und daraus entsteht durch Abspaltung der Acetalgruppe der Trimethylammoniumacetaldehyd, welcher die gleiche Zusammensetzung wie das Muscarin besitzt.

Benzoylacetamin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ .

Zu einer durch Eis gekühlten Lösung der Base in der zehnfachen Menge Natronlauge, welche 5 pCt. Natriumhydroxyd enthält, fügt man allmählich ungefähr die berechnete Menge Benzoylchlorid. Beim Umschütteln verschwindet der Geruch desselben sofort und das Benzoylacetamin scheidet sich als farbloses Oel ab. Sobald ein geringer Ueberschuss des Chlorids sich durch den bleibenden Geruch bemerkbar macht, giebt man noch einige Tropfen der Base zu. Auf diese Weise ist es möglich, auch bei Anwendung eines nicht ganz reinen Materials die Mengenverhältnisse richtig zu wählen. Die Benzoylverbindung wird ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt. Das fast farblose Oel, welches in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten wird, erstarrt nach kurzer Zeit vollständig und bildet dann meist hübsch ausgebildete Krystalle, welche bei  $38^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Proc.: C 65.8, H 8.0; gef. Proc.: C 65.8, H 8.0.

Die Substanz siedet bei einem Druck von 15 mm constant bei  $205-206^\circ$  (corr.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wird ein kleiner Theil unter Bildung von dunkel gefärbten Producten zersetzt. In Alkohol, Aether und Benzol ist sie sehr leicht, in kaltem Ligroin aber ziemlich schwer löslich. Von Wasser wird sie nur in kleiner Menge aufgenommen, und die Löslichkeit ist in der Kälte grösser als in der Wärme. Infolgedessen trübt sich die kalte Lösung beim Erwärmen auf  $50-60^\circ$ ; bei höherer Temperatur wächst die Löslichkeit wieder. Eine heiss gesättigte Lösung trübt sich deshalb beim Abkühlen zunächst und wird dann wieder klar. Auf Zusatz von Alkali erfolgt abermals ölige Ausscheidung. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen von der Base nicht reducirt. Verdünnte kalte Salzsäure löst dieselbe unverändert. Concentrirte Salzsäure verwandelt sie dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur in den

Hippuraldehyd,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COH$ .

Trägt man das zerriebene Benzoylacetamin allmählich in die sechsfache Menge stark gekühlter Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 ein, so entsteht eine farblose Lösung. Dieselbe bleibt bei Zimmertemperatur 4-5 Stunden stehen, bis eine Probe die zwölffache Menge Fehling'scher Lösung vollständig reducirt. Verdampft man jetzt im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur auf  $40^\circ$  gehalten ist, so bleibt ein schwach gelb gefärbter Syrup, welcher beim Abkühlen sehr bald farblose prismatische Krystalle ausscheidet und beim Aufbewahren über Schwefelsäure vollständig erstarrt. Die Krystalle sind

das Hydrochlorat des Hippuraldehyds. Da das Salz sehr schwer umzukrystallisiren ist, so wurden für die Analyse die zuerst anschliessenden Krystalle durch Pressen zwischen Fliesspapier von der gelben Mutterlauge befreit und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Gef. Proc.: C 54.4, H 5.1, Cl 17.7; ber. für  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot HCl$  Proc.: C 54.1, H 5.0, Cl 17.8.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in heissem Benzol sehr wenig und in Aether gar nicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether ölig gefällt. Gegen  $100^\circ$  beginnt es zu sintern und bei rasch gesteigerter Temperatur schmilzt es zwischen  $110^\circ$  und  $115^\circ$  unter Gasentwicklung und Bildung eines dunklen Harzes.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung vorsichtig mit Natronlauge, so fällt ein flockiger, farbloser Niederschlag, der sich beim Erwärmen in ein gelbes Harz verwandelt und von kalter überschüssiger Natronlauge mit gelber Farbe gelöst wird. Die alkalische Lösung reducirt dann die Fehling'sche Lösung in der Hitze sehr stark.

Der freie Hippuraldehyd wurde bisher nicht krystallisirt erhalten, aber die vorhergehenden Beobachtungen lassen in Verbindung mit den nachfolgenden Reactionen keinen Zweifel über die Constitution der Verbindung übrig. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird sie unter Abspaltung von Benzoësäure in dunkelgefärbte Producte verwandelt. Mit Phenylhydrazin liefert sie ein krystallisirtes Hydrazon, und durch Bromwasser wird sie in Hippursäure übergeführt. Bemerkenswerth ist die Basicität des Aldehyds, welche bekanntlich der Hippursäure fehlt.

Hippuraldehydphenylhydrazon,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$ .

Fügt man zu der kalten wässrigen Lösung des Hydrochlorats einen Ueberschuss von Natriumacetat und dann essigsaures Phenylhydrazin, so fällt alsbald ein schwach gelbroth gefärbtes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Das Product wird mit Wasser gewaschen und aus warmem Aether oder noch besser aus heissem Benzol umkrystallisirt. Es bildet dann feine farblose, meist sternförmig verwachsene kleine Prismen, welche bei  $107-108^\circ$  (uncorr.) ohne Gasentwicklung zu einer schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Gef. Proc.: N 16.6; ber. Proc.: N 16.6.

Das Hydrazon ist in Alkohol leicht, in Benzol und Aether erheblich schwerer löslich; in kochendem Wasser schmilzt es und löst sich nur in geringer Menge.

Verwandlung des Hippuraldehyds in Hippursäure. Der aus 2 g Benzoylacetamin dargestellte salzsaure Hippuraldehyd wurde,

nachdem die überschüssige Salzsäure im Vacuum verdampft war, in 10 cem Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur 2 g Brom zugefügt. Beim Umschütteln trübte sich alsbald die Flüssigkeit und schied ein durch überschüssiges Brom gefärbtes Oel ab, welches vermuthlich Hippursäurebromid ist. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde begann dasselbe Krystalle auszuscheiden und wurde bei längerer Berührung mit der Lösung vollständig fest. Nach 2 Tagen filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und zur Entfernung des anhaftenden Broms an der Luft getrocknet, wog das schwach graugefärbte Product 1.1 g, während 1.5 g Hippursäure theoretisch entstehen mussten.

Aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, besass das Präparat alle Eigenschaften der Hippursäure.

Benzalacetalamin,  $C_6H_5CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ .

Mischt man 2 Th. Acetalamin (1 Mol.) mit 1.5 Th. Benzaldehyd (1 Mol.), so tritt Erwärmung ein und nach wenigen Augenblicken trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Wasser.

Wenn nach einer Viertelstunde der Geruch des Benzaldehyds noch nicht ganz verschwunden ist, fügt man abermals einige Tropfen der Base zu und lässt noch eine halbe Stunde stehen. Dann wird das Product zur Entfernung des überschüssigen Acetalamins mit Wasser gewaschen, das Oel ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers wird das Oel im Vacuum destillirt. Es siedet unter 12 mm Druck bei  $156^\circ$  (corr.) ganz unzersetzt, ist farblos, leicht beweglich, stark lichtbrechend und besitzt einen schwachen aromatischen Geruch.

Analyse: Gef. Proc.: C 70.6, H 8.7; ber. für Proc.: C 70.6, H 8.6.

In Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss löslich. Von kalter verdünnter Schwefelsäure wird es zunächst klar gelöst, aber nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Benzaldehyd. Momentan erfolgt diese Spaltung beim Erwärmen. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, das Acetal in den entsprechenden Aldehyd zu verwandeln. Viel beständiger ist die Benzalverbindung gegen Alkalien; sie kann damit ebenso wie mit Fehling'scher Lösung ohne jede Veränderung gekocht werden. In Folge dessen lässt sie sich auch durch Natrium in alkoholischer Lösung reduciren und liefert dann das

Benzylacetalamin,  $C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ .

In das warme Gemisch von 1 Th. Benzalacetalamin und 20 Th. absolutem Alkohol trägt man in der üblichen Weise allmählich 1.5 Th. Natrium ein. Wenn das Metall gelöst ist, wird die Flüssigkeit mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein gelbes Oel, welches nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat im Vacuum fractionirt wird.

Das farblose Destillat muss sich in verdünnter Schwefelsäure klar lösen und die Flüssigkeit darf beim Erwärmen weder eine ölige Trübung noch den Geruch des Bittermandelöls zeigen. Ist das der Fall, so enthält das Präparat noch unveränderte Benzalverbindung und die Reduction mit Natrium muss dann in der gleichen Weise wiederholt werden. Die Ausbeute ist sehr gut. Man wird auf diesem Wege voraussichtlich die meisten monoalkylierten Derivate des Acetalamins bereiten können. Die Benzylverbindung lässt sich übrigens auch aus dem Benzylchlorid gewinnen. Man erhitzt dasselbe mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Acetalamin etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Das rothbraune Gemisch wird dann mit Wasser geschüttelt, ausgeäthert und im Vacuum fractionirt. Das Verfahren ist bequemer als die erste Methode, aber es verlangt mehr Acetalamin und das Product ist weniger rein.

Das Benzylacetalamin siedet unter 16 mm Druck bei  $157^{\circ}$  (corr.); bei gewöhnlichem Druck destillirt es unter partieller Zersetzung zwischen  $280-290^{\circ}$ .

Analyse: Gef. Proc.: C 69.9, H 9.5; ber. für Proc.: C 69.9, H 9.4.

In Wasser ist die Verbindung sehr wenig löslich, mit Alkohol, Aether und Benzol dagegen mischbar. Von kalten verdünnten Säuren wird sie leicht gelöst und durch Alkali wieder unverändert abgeschieden. Sie verändert die Fehling'sche Flüssigkeit nicht. Ihre Salze mit den gewöhnlichen Mineralsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich. Erwärmt man die Lösung der Base in der 6fachen Menge rauchender Salzsäure  $\frac{3}{4}$  Stunden auf  $50^{\circ}$  und verdampft dann im Vacuum, so bleibt ein schwach gelb gefärbter Syrup, welcher sehr bald krystallisirt. Das Product ist höchst wahrscheinlich das Hydrochlorat des Benzylamidoaldehyds, denn es liefert in wässriger Lösung mit Natronlauge eine ölige Base, welche in Aether leicht löslich ist und die Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen sehr stark reducirt.

#### Methylierung des Acetalamins.

Jodmethyl wirkt auf die Base so heftig ein, dass man zur Mässigung der Reaction ein Verdünnungsmittel zusetzen muss. Ein Gemisch von 3 Theilen Acetalamin, 4 Theilen Jodmethyl und 6 Theilen Methylalkohol erwärmt sich von selbst bis zum gelinden Sieden. Zur Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sie sich gelb färbt. Da es mir zunächst nur auf die Gewinnung der quaternären Ammoniumverbindung ankam, so wurde jetzt die abgekühlte Lösung mit 1.5 Theilen gepulvertem Aetzkali versetzt und so lange umgeschüttelt, bis dasselbe gelöst und in Jodkalium verwandelt war. Dann fügte man wieder 4 Theile Jodmethyl zu und nach 2stündigem Kochen abermals 1.5 Theile Aetzkali. Nachdem die Flüssigkeit zum dritten Male unter Zugabe der

gleichen Menge Jodmethyl ebenso lange gekocht war, wurde sie abgekühlt, vom Jodkalium abfiltrirt, zur Trockene verdampft und die zerriebene, schwach braun gefärbte Krystallmasse etwa mit der doppelten Menge heissem absolutem Alkohol ausgelaugt. Versetzt man das warme Filtrat mit der  $1\frac{1}{2}$  Menge Aether und filtrirt rasch von der kleinen Menge des dadurch noch gefällten Jodkaliums, so scheidet die braun gefärbte Mutterlauge das Acetaltrimethylammoniumjodid beim längeren Stehen in der Kälte in derben, schwach braun gefärbten Krystallen ab. Eine zweite Krystallisation desselben Products erhält man durch Einstellen des Filtrats in eine Kältemischung. Das Product ist aschenfrei. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie; den Rest des Salzes gewinnt man beim Verdampfen der letzten Mutterlauge als stark dunkel gefärbte Krystallmasse.

Das Jodid hat über Schwefelsäure getrocknet nach der Halogenbestimmung die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_3\text{NJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Analyse: Gef. Proc.: J 41.5; ber. Proc.: J 41.8.

Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und im reinen Zustand ganz farblos. Durch Alkali wird es nicht zerlegt, aber aus concentrirter wässriger Lösung als rasch erstarrendes Oel gefällt. In wässriger Lösung mit Silberoxyd geschüttelt, liefert es das stark alkalisch reagirende Hydroxyd, und mit Chlorsilber geschüttelt das Chlorid. Das letztere bildet farblose, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Seine wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Platinchlorid alsbald das Chloroplatinat ab und dieses krystallisirt aus heissem Wasser in schönen gelbrothen Prismen, welche über Schwefelsäure getrocknet bei  $100^\circ$  nicht an Gewicht verlieren und die Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2 \text{PtCl}_6$  haben.

Analyse: Gef. Proc.: Pt 25.8; ber. Proc.: Pt 25.7.

Durch concentrirte Salzsäure wird das Acetaltrimethylammoniumchlorid in der Wärme in den entsprechenden Aldehyd  $(\text{CH}_3)_3\text{NCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$  verwandelt. Für die Bereitung desselben wird das Jodid durch Chlorsilber in Chlorid verwandelt und das letztere ohne weitere Reinigung nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade in der 6fachen Menge rauchender Salzsäure gelöst. Nach einstündigem Stehen wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum Syrup verdampft. Der letztere krystallisirt beim Aufbewahren über Schwefelsäure vollständig. Das Salz ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht, in Aceton und Essigäther dagegen sehr schwer und in gewöhnlichem Aether fast garnicht löslich. Es lässt sich nur schwer umkrystallisiren. Deshalb wurde für die Analyse das Chloroplatinat benutzt. Dasselbe, in der üblichen Weise dargestellt, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich. Es scheidet sich aus der warmen Lösung, wenn dieselbe nicht sehr concentrirt ist, nach dem Erkalten langsam ab, bildet



dafür aber prachtvoll ausgebildete morgenrothe Krystalle. Die äussere Form derselben ist nach der Ausbildung einzelner Flächen so verschieden, dass man leicht glauben kann, es mit verschiedenen Salzen zu thun zu haben. Das eine Mal erhielt man scheinbare Würfel oder Octaëder, ein anderes Mal dagegen derbe, schiefe Krystalle. Beide Formen können auch aus derselben Lösung nach einander herauskrystallisiren. Trotz der äusseren Verschiedenheit sind sie krystallographisch identisch. Hr. Dr. Rinne hatte die Güte, die Messungen im mineralogischen Institut der hiesigen Universität auszuführen und theilte mir darüber Folgendes mit.

» Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.7488 : 1 : 0.9906.$$

$$\beta = 76^{\circ} 3' 39''.$$

Formen:  $\infty P \bar{\infty} (100)$ ;  $\infty P (110)$ ;  $P \bar{\infty} (011)$ . Tafelförmig nach  $\infty P \bar{\infty} (100)$ . Zwei Ausbildungsarten, je nachdem  $\infty P (110)$  gross oder sehr untergeordnet entwickelt ist.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P 110 : \infty P \bar{1}\bar{1}0 = 107^{\circ} 59'$$

$$P \bar{\infty} 011 : P \bar{\infty} 0\bar{1}\bar{1} = 92^{\circ} 15'$$

$$P \bar{\infty} 011 : \infty P \bar{\infty} 100 = 100^{\circ} 0'$$

Flächen der Vertikalaxenzone zuweilen leicht gewölbt. Ebene der optischen Axen senkrecht zu  $\infty P \bar{\infty} (010)$ . Erste positive Mittellinie, im spitzen Winkel  $\beta$  gelegen, macht  $14^{\circ}$  mit Axe c für Natriumlicht. Deutlich zweiachsig für Roth, scheinbar einachsig für Grün.

Das Salz hat die Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}]_2 \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse: Gef. Proc.: Pt 29.9, 30.1, C 18.9, H 4.5; ber. Proc.: Pt 30.1, C 18.5, H 4.3.

Das Krystallwasser entweicht bei  $105^{\circ}$ .

Analyse: Gef. Proc.:  $\text{H}_2\text{O}$  5.4, 5.6; ber. Proc.:  $\text{H}_2\text{O}$  5.6.

Zwei Platinsalze von ähnlicher Zusammensetzung, wie die vorerwähnten sind vor längerer Zeit von Berlinerblau<sup>1)</sup> erhalten worden.

Um das Muscarin synthetisch zu gewinnen, combinirte derselbe Chloracetal mit Trimethylamin, bei deren Vereinigung das Acetal-trimethylammoniumchlorid entstehen musste. Zur Trennung der quaternären Ammoniumbase von dem beigemengten Trimethylamin wurde das Reactionsproduct mit Silberoxyd digerirt, dann die alkalische Lösung mit Salzsäure wieder übersättigt und verdampft. Der Rückstand mit Platinchlorid versetzt lieferte zwei Chloroplatinate. Das in Wasser schwerer lösliche ist nach der ganzen Beschreibung mit dem ersten von mir dargestellten Präparat identisch. Dagegen ist die Gleichheit der beiden anderen Platinsalze recht zweifelhaft.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1139.

Berlinerblau beschreibt sein Präparat als reguläre Würfel und Octaëder, während das von mir dargestellte Salz monoklin ist. Da aber von ihm keine Messungen mitgeteilt sind, so ist es möglich, dass er sich durch den äusseren Habitus täuschen liess. Ferner giebt Berlinerblau an, dass das Salz über Schwefelsäure getrocknet kein Krystallwasser enthalte, während das meinige in der gleichen Weise behandelt 2 Moleküle Wasser enthält, welche allerdings bei 105° entweichen. Endlich stimmen Berlinerblau's Analysen besser auf eine wasserstoffreichere Formel. Offenbar hat er kein ganz reines Salz unter den Händen gehabt.

Ob die obige Aldehydammoniumbase mit dem Muscarin identisch ist, muss ich ebenso wie Berlinerblau bei seinem Präparate vorläufig unentschieden lassen, da Schmiedeberg und Harnack<sup>1)</sup> für das Platinsalz des Alkaloïds eine etwas andere Zusammensetzung angeben. Ich hoffe diese Frage durch den directen Vergleich beider Präparate bald entscheiden zu können.

Die im vorhergehenden skizzirten Metamorphosen des Amidoacetals beabsichtige ich in verschiedener Richtung zu verfolgen und insbesondere eine grössere Zahl von Säurechloriden, sowie Aldehyden mit der Base combiniren zu lassen. So hat Herr Löb bereits den *o*-Nitrohippuraldehyd dargestellt. Ferner habe ich eine ausgedehnte Untersuchung des Amidoaldehyds selber in Angriff genommen und u. A. gefunden, dass er sich leicht mit Cyanwasserstoff zu einer Amidosäure verbindet. Auch über Condensationsproducte des Aldehyds werde ich bald berichten.

Bei diesen Versuchen bin ich ebenfalls von Hrn. Dr. Lorenz Ach unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

97. Eug. Bamberger und Ludw. Storch: Das Verhalten des Diabenzols gegen Ferridoyankalium.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

*I. Mittheilung über Diazobenzol.*

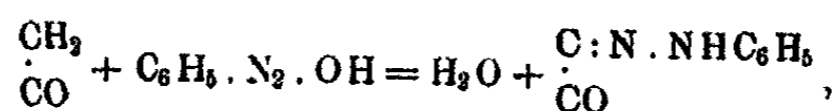
(Eingegangen am 2. März.)

Die Untersuchungen<sup>2)</sup> über die Einwirkung alkalischen Diazobenzols auf aliphatische Aldehyde und Ketone hatten die Aufmerksamkeit des einen von uns (B) der Frage nach der Constitution des Diazobenzols zugewendet. Da jene Reaction, wie es den Anschein hat,

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1876, 803.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2793, 3260; 25, 3201, 3533, 3547.

stets (wenn die Möglichkeit dazu vorhanden ist) zur Bildung von Hydrazonen führt:



so schien es wohl denkbar, dass das im Allgemeinen als Isonitrosoderivat des Anilins betrachtete Diazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NOH})$  in alkalischer Lösung seine Elemente in einer der Nitrosoformel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{NO})$  entsprechenden Weise gruppiert enthalte <sup>1)</sup>. Wenn jene Hydrazonbildung auch vom Standpunkt der älteren Diazoformel unschwer zu erklären ist (in welcher Weise, hat ja erst kürzlich v. Pechmann <sup>2)</sup> erörtert), so lag doch hinreichende Veranlassung vor, die Constitutionsfrage des Diazobenzols von Neuem experimentell in Angriff zu nehmen. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die folgenden Versuche unternommen worden <sup>3)</sup>.

*Nitrosobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ .*

Bei den ersten Operationen wurde auf 1 Mol. Diazobenzol 1 Mol. Ferridcyankalium gewählt, doch zeigte das Verhalten des Reactionproductes gegen R-Salz, dass die Lösung noch unverändertes Diazobenzol enthielt, während mit Hilfe von ammoniakalischer Manganoxydullösung kein Ferridcyan nachweisbar war.

Zu den weiteren Versuchen wurden daher 2 Mol. Ferridcyankalium genommen. Man operirte folgendermaassen:

Je 10 g Anilin werden unter Anwendung von  $2\frac{1}{2}$  Mol. Salzsäure in möglichst concentrirter Lösung unter guter Kühlung mit 7.4 g Natriumnitrit diazotirt. Die Lösung darf auf Zusatz von Natriumacetat keine Spur einer Ausscheidung von Diazoamidobenzol geben, andernfalls tritt bei der Oxydation Schmierbildung ein. Die Diazolösung wird nun unter starkem Rühren in dünnem Strahl in eine mit Eis gekühlte Lösung von 71 g Ferridcyankalium, welche mit 120 g zwanzigprocentiger Natronlauge versetzt ist, einfließen gelassen.

Ist für gute Kühlung gesorgt worden, so entwickelt sich dabei kein Gas und die Lösung bleibt völlig klar. Die Mischung wird

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3264.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3200.

<sup>3)</sup> Dieselben waren schon (bis auf die fehlenden Beleganalysen) im December 1891 abgeschlossen und sind von mir der Münchener chemischen Gesellschaft im Januar 1892 mitgetheilt (vergl. das Referat in der Chemikerzeitung vom 5. Februar 1892). Herr Dr. Storch musste München Ende 1891 verlassen und hat erst kürzlich in Prag die Zeit gefunden, die fehlenden Analysen auszuführen. Die Reindarstellung der (von uns gemeinsam nur als Rohprodukt erhaltenen) Phenylferrocyanwasserstoffsäure und die sehr mühselige Analyse derselben hat Herr Dr. Storch erst nach seiner Rückkehr in Prag ausgeführt und ist daher sein alleiniges Verdienst. B.

unter Eiskühlung sich selbst überlassen, bis die Probe mit R-Salz die Anwesenheit von Diazobenzol nicht mehr anzeigt; Ferridcyansalz ist dann noch deutlich nachweisbar.

Hält man die Temperatur auf etwa  $0^{\circ}$ , so erfordert die Reaction zu ihrer Vollendung 70—80 Stunden. Bei höherer Temperatur verläuft die Einwirkung rascher, führt aber zu reichlicheren Nebenproducten, so dass die Ausbeute an Diazobenzolsäure (s. unten) sinkt. Auch eine zu niedere Temperatur ist der Entstehung der letzteren nicht günstig <sup>1)</sup>.

Die stark nach Isonitril riechende Lösung wird, wenn in Folge von Temperaturerhöhung eine Ausscheidung stattgefunden haben sollte, filtrirt und ausgeäthert. Diese Operation wird einige Male mit nicht zu grossen Aethermengen vorgenommen. Das Abdestilliren des Aethers hat aus einem höchstens auf  $45^{\circ}$  geheizten Wasserbad zu geschehen, da das im Aether gelöste Product ungemein flüchtig ist. Wenn wenig Lösungsmittel mehr abdestillirt, setzt man die Destillation mit Hülfe eines Dampfstromes fort. Mit diesem gehen grüne Tropfen über, zugleich die letzten geringen Antheile des Aethers. Der Kühler enthält nun glänzende, farblose Krystalle, und auch das Destillat setzt während des Stehens in einem lose verstopften Kolben bald mehrere Millimeter grosse, derbe Prismen ab. Dieselben sind reines Nitrosobenzol.

Die aus dem Kühler und dem Destillat gewonnenen Krystalle sind nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier in der Regel analysenrein. Sollten sie einen gelben Stich haben, so genügt es, sie in Aether (welcher nicht allzu leicht löst) aufzunehmen und diese Lösung im locker verschlossenen Kolben unter Zusatz von Wasser stehen zu lassen, um grosse, wohlausgebildete Krystalle zu erzeugen. Die Analyse der kurze Zeit über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz ergab Folgendes:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot NO$  Proc.: N 13.04; gef. Proc.: N 12.99.

Nitrosobenzol bildet farblose, wasserhelle, glasglänzende Tafeln oder compacte Prismen von rhombischem Habitus, welche durch Glanz und Ausbildung der Flächen zu krystallographischer Untersuchung einladen. Sie schmelzen bei  $67.5-68^{\circ}$  zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, welche äusserst leicht wieder zu farblosen, durchsichtigen Krystallen erstarrt. Die grüne Farbe, welche es in geschmolzenem Zustand zeigt, ertheilt es auch allen seinen Solventien; bringt man es aus irgend einer seiner grünen Lösungen durch Verdunstung des Lösungsmittels oder durch Zusatz von Wasser zur Ab-

<sup>1)</sup> So entstand in einer bei  $-10^{\circ}$  ausgeführten Operation, welche 5 bis 6 Tage in Anspruch nahm, nur 35 pCt. Diazobenzolsäure, während man bei  $0-2^{\circ}$  fast das Doppelte erhält.

scheidung in starrer Form, so verliert es damit gleichzeitig die grüne Farbe und erscheint nun wieder in farblosen, massiven Prismen.

Herrn Prof. v. Haushofer, welcher die Güte hatte, das Nitrosobenzol krystallographisch zu untersuchen, theilt uns darüber Folgendes mit:

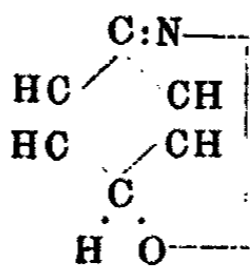
»Die Krystalle gehören — soweit die Kleinheit derselben ein sicheres Urtheil zulässt — dem monoklinen System an. Die Mehrzahl derselben erscheint als annähernd quadratische oder rechteckige Täfelchen, welche als Combination  $0P, \infty P \infty, \infty P \infty$ , gedeutet werden können. Die Tafelform wird bedingt durch das Vorherrschen von  $\infty P \infty$ . Diese Fläche bildet mit  $0P$  einen Winkel von ca.  $104^{\circ} 30'$ . Sehr charakteristisch ist das optische Verhalten der Krystalle. Auf der Fläche  $\infty P \infty$  erscheint im convergenten polarisirten Licht das Interferenzbild einer optischen Axe in excentrischer, aber symmetrischer Stellung.«

Ausserst intensiv und zur Erkennung geringster Mengen geeignet ist sein stechender, dem der Senföle und noch mehr dem der Cyansäure täuschend ähnlicher Geruch, welcher Jedem, der auf diese Substanz fahndet, ein sicherer Wegweiser sein wird. Weniger angenehm für den Experimentirenden ist die Flüchtigkeit des Nitrosobenzols, welche auch die Ursache ist, dass dasselbe bisher nicht in Substanz isolirt wurde; es verflüchtigt sich mit den Dämpfen von Wasser nicht nur, sondern auch von Alkohol, Benzol, Chloroform und sogar Aether. Einige Kryställchen, welche über Schwefelsäure aufbewahrt wurden, waren nach wenigen Tagen verdunstet.

In den üblichen Solventien — Ligroin nicht ausgenommen — löst es sich (mit grüner Farbe) in der Kälte mässig leicht, aber sehr langsam — beim Erhitzen erheblich reichlicher und schneller. Beim Umkrystallisiren ist übrigens stets die grosse Flüchtigkeit zu berücksichtigen. Wasser nimmt nur spärliche Mengen auf, doch immerhin genug, um eine deutlich hellgrüne Farbe anzunehmen.

Die Liebermann'sche Reaction zeigt es nicht.

Da es von Kaliumpermanganat in sodahaltiger (alkoholischer) Lösung nicht alsbald zerstört wird, so wird man die Formel



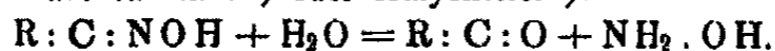
weniger zu berücksichtigen haben als die von vornherein wahrscheinlichere



in deren Gewand es als »wahre« Nitrosoverbindung erscheint. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die einzige Körperklasse, welche in die gleiche Kategorie gehört <sup>1)</sup>, V. Meyer's Pseudonitrole dieselbe Abhängigkeit der Farbe vom Aggregatzustand und denselben stechenden Geruch zeigen.

Nitrosobenzol ist übrigens — zwar nicht in Substanz, aber in Form seiner grünen Lösungen — seit langer Zeit bekannt. Baeyer <sup>2)</sup> beobachtete dieselben zuerst, als er Benzol- oder Chloroformlösungen von Nitrosylbromid mit Quecksilberdiphenyl in Reaction brachte; aus dem Verhalten gegen Anilin (welches Azobenzol erzeugte) schloss er mit Recht auf die Gegenwart von Nitrosobenzol. Die nämlichen grünen Lösungen erhielt später Aronheim <sup>3)</sup> aus Zindiphenylchlorid und salpetriger Säure.

Wenn man dem Diazobenzolkalium die Formel  $C_6H_5N = NOK$  zuertheilt, so erinnert die Entstehung des Nitrosobenzols an die Rückbildung der Aldehyde und Ketone aus ihren Oximen mittels Eisenchlorid, Kaliumbichromat <sup>4)</sup> oder Amylnitrit <sup>5)</sup>:



Auch hier ist ein Oxydationsmittel anwesend, welches das bei der Hydrolyse gleichzeitig entstehende Hydroxylamin zerstört. In unserem Fall entsteht daraus wahrscheinlich salpetrige Säure; wenigstens war dieselbe beim Ansäuern der Oxydationsflüssigkeit (s. unten) in nicht unerheblicher Menge nachweisbar. Dass sich Hydroxylamin thatsächlich bei der Einwirkung von alkalischem Ferridcyankalium zu salpetriger Säure <sup>6)</sup> oxydirt, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

<sup>1)</sup> Allerdings ist V. Meyer jetzt [diese Berichte 21, 1294] auf Grund der interessanten Pseudonitrosynthesen von Roland Scholl (aus Ketoximen und Stickstofftetraoxyd) [diese Berichte 21, 508] geneigt, die Pseudonitrole nicht als Nitrosoverbindungen, sondern als Salpeterester der Oxime zu betrachten. Vielleicht führen ihn die im Text mitgetheilten Thatsachen wieder zu seiner früheren Auffassung zurück. Uebrigens sollten Ester der Oxime zu diesen selbst verseifbar sein.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1638.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 510.

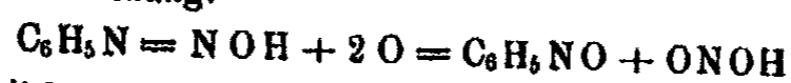
<sup>4)</sup> Gabriel, diese Berichte 15, 834, 2004, 2332.

<sup>5)</sup> Claisen und Stock, Manasse, diese Berichte 21, 2176.

<sup>6)</sup> Streng genommen, müssen wir sagen: Zu einer Oxydationsstufe des Stickstoffs, welche beim Ansäuern der Lösung  $NO$ ,  $N_2O_3$  oder  $N_2O_4$  liefert. Die mit Ferridcyankalium oxydirte Hydroxylaminlösung wurde angesäuert und die entwickelten Gase mittels eines Luftstroms über Jodkaliumstärkepapier geführt; ausserdem wurde Sulfanilsäure durch dieselben diazotirt.

Dieselbe Einschränkung gilt für die bei der Oxydation des Diazobenzols mittels Ferridcyankalium entstehenden Stickoxyde. Dieselben bilden sich so reichlich, dass die beim Ansäuern der Oxydationsmischung entweichenden Dämpfe tief roth sind.

Man kann die Bildung des Nitrosobenzols natürlich auch durch die einfache Gleichung:



veranschaulichen. Dass dasselbe seine Entstehung weiterer Oxydation der unten beschriebenen Diazobenzolsäure verdankt, ist nicht wahrscheinlich, da dieselbe mit alkalischem Ferridcyankalium keine Spur Nitrosobenzol liefert.

Die Ausbeute an Nitrosobenzol beträgt im günstigsten Fall ein Procent des Anilins, oft erheblich weniger. Sie wird nicht erhöht, wenn man das ursprüngliche Reaktionsgemisch mit Aether überschichtet und unter häufiger wiederholtem Schütteln stehen lässt.

*Azobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl.*

Bleibt die alkalische Diazobenzollösung mit dem Ferridcyankalium länger, als oben angegeben ist, in Berührung, so scheiden sich in der Flüssigkeit krümelige Massen ab, welche filtrirt werden müssen, da sie — in Aether löslich — das Nitrosobenzol verunreinigen würden. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand zeigt den Geruch des Nitrosobenzols und enthält kleine Antheile desselben. Wird er mit Wasserdampf destillirt, so geht erst das Nitrosobenzol über und später gelbrothe Krystalle, welche durch ihr physikalisches Verhalten (Schmp. 65.5—66°) und die Ueberführbarkeit in Benzidin (Schmp. 122—123°) als Azobenzol erkannt wurden.

Die durch Ausäthern vom Nitrosobenzol (eventuell auch Azobenzol) befreite, alkalische Flüssigkeit wird nun mit Kohlensäure gesättigt und wieder ausgeäthert. Der Aetherrückstand stellt eine dicke, braune Masse von starkem Nitrobenzolgeruch dar. Durch Destillation mit Wasserdampf lässt sich daraus thatsächlich Nitrobenzol als schweres, gelbliches Oel gewinnen, das durch Umwandlung in Anilin identificirt wurde (s. auch die folgende Mittheilung). Die weiter fortgeführte Destillation liefert schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 68—69°. Sie enthalten, wie sich durch die Ueberführung in Benzidin nachweisen liess, Azobenzol. Erwärmt man deren alkoholische Lösung mit saurem Zinnchlorür und verdünnt mit Wasser, so fallen seiden-glänzende, farblose Schuppen eines stickstofffreien Körpers aus, der sich als Diphenyl<sup>1)</sup> (Schmp. 70.5—71°) erwies. Die Trennung des Azobenzols und Diphenyls gelingt übrigens auch durch Ausziehen des ersteren mit concentrirter Salzsäure.

<sup>1)</sup> Die Bildung von Diphenyl aus Diazobenzol wurde schon von Culmann und Gasiorowski (Journ. f. prakt. Chem. 40, 97) bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Diazobenzolchlorid oder -Formiat und von Gattermann und Ehrlich (diese Berichte 23, 1226) bei der Einwirkung von Kupfer- oder Zinkpulver auf Diazobenzolsulfat, also im Allgemeinen bei der Einwirkung reducirender Mittel beobachtet.

*Diazobenzolsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> H.*

Die carbonisirte Flüssigkeit wird mit 30procentiger Schwefelsäure unter sorgfältiger Eiskühlung neutralisirt, bis Congopapier eben blau gefärbt wird.

Ein grösserer Ueberschuss an Säure ist sorgfältig zu vermeiden. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und salpetrige Säure (s. die Anmerkung auf Seite 4).

Man schüttelt nun wiederholt mit Aether aus; sind die vorangehenden Operationen exact ausgeführt worden, so ist der ätherische Extract nur schwach gelb gefärbt. Das Abdestilliren des Lösungsmittels muss wieder aus einem, auf 50–60° geheizten Wasserbad erfolgen; lässt man den Aether vollständig entweichen und die Temperatur des Rückstands auf 80–90° steigen, so findet ein explosionsartige Verpuffung statt und im Kolben hinterbleibt eine blasig aufgetriebene, verkohlte Masse. Man thut daher gut, die letzten Aethermengen der freiwilligen Verdunstung in flachen Schalen zu überlassen; alsdann erhält man einen (in der Regel braun gefärbten) Rückstand, welcher auf porösem Porzellan abgesaugt hellgelb wird und 66 pCt. vom Gewicht des zur Diazotirung benutzten Anilins beträgt. Durch einmalige, mit nur unwesentlichem Gewichtsverlust verbundene Krystallisation aus siedendem Petroläther verwandelt er sich in silberweisse, lebhaft perlmutterglänzende, schuppenförmige Blättchen. Heisses Wasser kann zwar auch zum Umkrystalliren verwendet werden, ist aber weniger empfehlenswerth, da es allmähliche Zersetzung herbeiführt.<sup>1)</sup>

Wir bezeichnen die so erhaltene Substanz, das Hauptproduct der Oxydation des Diazobenzols, als Diazobenzolsäure. Näheres über dieselbe wird in der nächsten Abhandlung mitgetheilt; hier sei nur Folgendes zu ihrer Charakteristik bemerkt:

Sie schmilzt bei 46–46.5° zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Senkt man sie in ein siedendes Wasserbad, so findet dasselbe statt, während sie in die freie

<sup>1)</sup> Bei einem Versuch, welcher bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde und daher schon nach 5 Stunden beendet war, schieden sich beim Ansäuern der zuvor alkalisch und kohlen-sauer angeätherten Flüssigkeit braune, schmierige Massen ab, welche nach dem Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Alkohol fettglänzende, gelbe Krystalle eines stickstoffhaltigen Körpers vom Schmelzpunkt 149–150° lieferten. Derselbe, in Alkalien und Säuren unlöslich, wurde durch Zinnchlorür sofort reducirt. Hier lag offenbar Phenylazodiphenyl C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . N<sub>2</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> vor, welches die angegebenen Eigenschaften besitzt und von Griess (diese Berichte 9, 132) und von Locher (diese Berichte 21, 911) aus Diazobenzolchlorid und Ferrocyanium erhalten worden ist.



Flamme gehalten, heftig verpufft. Bei längerem Verweilen im kochenden Wasserbad wird sie braun und theerig. Erwärmt man sehr allmählich, so verpufft sie bei etwa 97–98° (bei rascherem Erhitzen etwas höher) unter Erzeugung verschiedenster Zersetzungsproducte, über welche in der folgenden Mittheilung Näheres mitgetheilt wird. Erhitzt man grössere Portionen (mehr als ½ gr), so finden starke Explosionen statt.

Diazobenzolsäure ist in Wasser — besonders kaltem — mässig schwer löslich und wird durch Chlornatrium ausgesalzen. Organische Solventien nehmen sie spielend auf, nur Ligroin löst in der Kälte wenig und selbst kochend nicht viel; da es beim Abkühlen einen grossen Theil der Substanz ausscheidet, ist es zum Umkrystallisiren geeignet. Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak nehmen Diazobenzolsäure spielend leicht auf und setzen sie (aus nicht zu verdünnter Lösung) auf Zusatz von Mineral- oder Essigsäure als schnell erstarrendes Oel oder auch sogleich in blättrigen Krystallen ab. Sie röthet Lacmus, ist aber ohne Wirkung auf Tropäolinpapier. Beim Stehen (am Licht?) färbt sie sich allmählich gelbbraun.

Die Analyse musste mit Rücksicht auf die explosiven Eigenschaften mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden; insbesondere ist durch Anwendung langer Kupferspiralen dafür Sorge zu tragen, dass keine Stickoxyde in die Vorlagen gelangen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2O_2$  Proc.: C 52.18, H 4.35, N 20.29; gef. Proc.: C 52.03, H 4.41, N 20.50, 20.40.

Daraus ergibt sich die Formel  $C_6H_5N_2O_2$ ; dass die Säure einbasisch ist, zeigt das Resultat der folgenden, mit Barytwasser und Phenolphthaleïn ausgeführten Titration:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2O_2H$  7.54 cem; gef.: 7.58 cem. (Die Lösung war 0.2078—normal.)

*Phenylferrocyanwasserstoffsäure*  $C_6H_5H_3(FeCys)$ .

Die schliesslich zurückbleibende, von der Diazobenzolsäure befreite, schwach saure Flüssigkeit zeigt eine besondere Eigenschaft: wird sie mit Natronlauge übersättigt und erwärmt, so tritt ein intensiver Isonitrilgeruch auf. Es sei im Voraus bemerkt, dass die Ursache dieser Erscheinung eine der Ferrocyanwasserstoffsäure sehr ähnliche organische Säure ist, welcher wir aus gleich zu erörternden Gründen die in der Ueberschrift gewählte Bezeichnung geben.

Zur Isolirung derselben versetzt man die Flüssigkeit so lange mit 50procentiger Schwefeläure als noch eine Ausscheidung erfolgt, was circa 500 cem auf die aus 20 gr Anilin erhältliche Endlauge beträgt. Es fällt ein dicker, grünlichweisser Niederschlag, welcher den grössten Theil der durch die Reduction erzeugten Ferrocyanwasserstoffsäure enthält. Durch Zusatz von concentrirter Schwefel-

säure zum Filtrat lässt sich noch eine gewisse Menge erhalten, deren Verarbeitung aber kaum lohnend ist. Man saugt nun mit Hilfe der Pumpe möglichst scharf ab.

Die Gewinnung des Isonitrilbilders und dessen Ueberführung in analysirbare Form bot Schwierigkeiten; schliesslich wurde der folgende Weg eingeschlagen.

Der Niederschlag, den man eventuell noch auf unglasirtem Porzellan getrocknet hat, wird in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und filtrirt, wobei Kaliumsulfat und Berlinerblau, das sich durch Oxydation aus der Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet hat, zurückbleiben. Das alkoholische Filtrat wird mit Aether ausgefällt (wozu circa das doppelte Volumen nöthig ist); dabei bleibt die Schwefelsäure in Lösung, während Ferrocyanwasserstoffsäure und die neue Säure in Krystallen herausfallen. Man filtrirt, beseitigt die anhängende Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrirpapier oder Porzellan und lässt die letzten Reste von Alkohol und Aether im Vacuum verdampfen.

Hierauf löst man in Wasser und neutralisirt vorsichtig mit aufgeschlemmtem Baryumcarbonat, weniger gut mit Aetzbaryt. Dadurch wird lediglich Ferrocyanbaryum,  $\text{Ba}_2\text{FeCy}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ausgeschieden; es gab mit Natronlauge keinen Isonitrilgeruch und bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,4608 g lufttrockene Substanz verloren während mehrerer Tage im Vacuum über Schwefelsäure 16,02 pCt; mit Schwefelsäure anfangs gelinde, später zum starken Glühen erbitzt 91,92 pCt.  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; darin wurde das Eisen nach erfolgter Lösung und Reduction titrirt. Es wurden 7.4 cem Permanganat (0,1028 normal) verbraucht.

Analyse: Ber. für  $\text{Ba}_2\text{FeCy}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  Proc.: Ba 46.15, Fe 9.42,  $\text{H}_2\text{O}$  18.15,  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  92.10; gef. Proc.: Ba 46.25, Fe 9.43,  $\text{H}_2\text{O}$  16.05,  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  91.92 <sup>1)</sup>.

Das Filtrat von diesem wird mit starkem Alkohol, so lange noch Fällung erfolgt, versetzt. Man erhält ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver. Nach selbst zweiwöchentlichem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure war keine Gewichtsconstanz erzielt worden; die Substanz wurde schliesslich bei 90° und dann bei 100° getrocknet; sie wurde dadurch schwach bläulich. Die Analyse der so vorbereiteten Probe gab

11.12 pCt. Eisen und 51.71 pCt. Baryum; Atomverhältniss 1 : 1.84.

Eine zweite, sofort bei 100° getrocknete Partie gab

10.85 pCt. Eisen und 52.60 pCt. Baryum; Atomverhältniss 1 : 1.98.

<sup>1)</sup> Es ist bekannt, dass Ferrocyanbaryum beim Trocknen nur etwa  $5\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser abgibt.

Es war somit auch dieser Körper noch fast reines Ferrocyanbaryum. Die vom Ferrocyanbaryum befreite Lösung kann nun, allerdings unter geringer Zersetzung, wobei sich Isonitrilgeruch entwickelt und bräunliche Flocken ausscheiden, bei gelinder Wärme verdunstet werden. Doch ist es besser, sie im Vacuum einzudampfen oder mit soviel Alkohol und Aether zu versetzen, als zur völligen Fällung nöthig ist. Im letzteren Falle scheidet sich ein grünlich gefärbtes Oel aus, das abgehoben und im Vacuum getrocknet wird.

Man erhält so eine lackartig erstarrte, spröde, grünlich gefärbte Masse, die nicht die geringste Tendenz zu krystallisiren zeigt und die grosse Untugend besitzt, im höchsten Grade hygroskopisch zu sein. Selbst ein rasches Ueberschütten der gepulverten Substanz aus einem Glas in das andere veranlasste schon die Aufnahme von einigen Milligrammen Wasser. Die Analyse gestaltete sich zu einer wahren Geduldprobe.

Nach Wochen, selbst nach Monate währendem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure war keine Gewichtsconstanz zu erzielen.

3.2 g Substanz verloren nach 14 Tagen 8 pCt., nach weiteren 14 Tagen noch 2 pCt. an Gewicht.

0.3770 g des so getrockneten Körpers (durch Verdunsten der Lösung im Vacuum erhalten) wurden aufangs bei 80°, dann bei 100° und schliesslich bei 137° getrocknet; Gewichtsverlust 0.0129 g = 3.42 pCt.

0.6375 g ebenso behandelt verloren 0.0232 g oder 3.61 pCt.

0.3480 g bei 137° getrocknete Substanz lieferte 0.2892 g  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; darin Eisen entsprechend 6.50 cem Permanganat (0.1028 normal).

0.5978 g lieferten 0.4989 g  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , verbrauchten 11.20 cem Permanganat.

0.2713 g vacuumtrockene Substanz (entsprechend 0.2644 g bei 137° getrockneter) gaben 39.8 cem Stickstoff über Kalilauge bei 20.0° und 750.3 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeBa}_3\text{Cyc} + \text{H}_2\text{O}$  Proc.: Ba 40.10, Fe 10.92, N 16.39,  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  83.80; gef. Proc.: Ba 39.90, 40.02, Fe 10.75, 10.78, N 17.22,  $\text{BaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  83.20, 83.45.

Es liegt somit das Baryumsalz einer Monophenylferrocyanwasserstoffsäure vor.

Das Verhältniss des Baryums zum Eisen liess, bevor die Stickstoffbestimmung ausgeführt war, noch der Vermuthung Raum, dass der vorliegende Körper Phenylazoferrocyanwasserstoffsäure <sup>1)</sup> sei. Doch hätte eine solche bei der Reduction Anilin liefern und wohl auch die Fähigkeit einbüssen müssen, beim Erhitzen mit Natronlauge Isonitril zu geben. Die Behandlung mit Zink und Essigsäure, Zink und Salzsäure und Zinn und Salzsäure liess die Substanz aber unver-

<sup>1)</sup> Zunächst wird vermuthlich diese Säure entstanden sein, welche dann in Stickstoff und Phenylferrocyanwasserstoff zerfallen ist.

ändert; selbst nach länger währender Einwirkung konnte Isonitril erhalten werden, während Anilin nicht entstanden war.

Salze von Metallen, welche unlösliche Ferrocyanide bilden, geben auch mit der phenylirten Säure Niederschläge, welche, was Farbe und Löslichkeit anbelangt, den anorganischen Ferrocyaniden fast ausnahmslos gleichen:

Kupfersalze liefern einen hatchett-braunen Niederschlag; Silbersalze einen weissen, schleimigen, in Ammoniak und verd. Salpetersäure unlöslichen, Bleisalze eine weisse, schleimige Fällung, ebenso Quecksilberoxydsalze und Quecksilberchlorid. Eisenoxydsalze geben einen blauen Niederschlag von der Nuance des Berlinerblaus; Kobaltsalze einen blaugrünen, in Ammoniak löslichen; die Lösung bleibt klar (Unterschied von Ferrocyanwasserstoff); Uransalze eine braunrothe, in Ammoniumcarbonat lösliche Fällung.

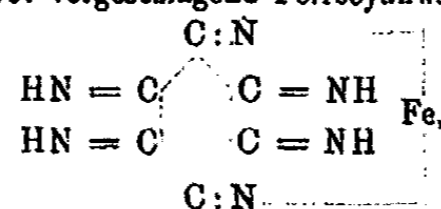
Alle diese Niederschläge geben an heissen Alkohol nichts ab und liefern mit Natronlauge Isonitril. Das Verhalten der Phenylferrocyanwasserstoffsäure erinnert an das von M. Freund <sup>1)</sup> dargestellte Ferrocyanäthyl.

Was die Menge der Säure betrifft, die sich bei der Oxydation des Diazobenzols bildet, so entzieht sich dieselbe unserer Beurtheilung, da ihre Reindarstellung mit erheblichen Verlusten verknüpft ist. Sie ist übrigens nicht einmal die einzige Substanz, welche in den sauren Endlaugen enthalten ist; auch nach ihrer vollständigen Ausfällung findet sich darin noch ein Isonitril liefernder Körper, welcher ein grünes Eisenoxydsalz bildet (mehrfach phenylirter Ferrocyanwasserstoff?).

Die Fähigkeit der Phenylferrocyanwasserstoffsäure, mit Alkalilösungen so leicht Isonitril zu erzeugen, enthält vielleicht einen Hinweis darauf, dass in ihr die Atomgruppe  $C_6H_5N$  präformirt ist. Man würde dann im Ferrocyanwasserstoff die Gegenwart von Imidogruppen anzunehmen haben <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 935.

<sup>2)</sup> Die von Friedel vorgeschlagene Ferrocyanwasserstoffformel



so reizvoll sie auf den ersten Anblick (auch wegen ihrer Beziehungen zum Trichinoyl und zum Kohlenoxydkalium) erscheint, bringt doch die fundamentale Thatsache, dass das Eisenatom hier kein Ion ist, nicht zum Ausdruck. Nach dieser Formel würden im Ferrocyanalkalium die Kaliumatome dieselben Functionen haben, wie das Fe, was den Thatsachen widerspricht. Auch Freund's Beobachtungen am Ferrocyanäthyl harmoniren nicht mit der Hexaimidohexamethylenformel.

98. Eug. Bamberger und K. Landsteiner: Das Verhalten des Diazobenzols gegen Kaliumpermanganat.

[Mittheilung aus dem Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

II. Mittheilung über Diazobenzol.

Lässt man zu einer unter den üblichen Cautelen in überschüssige Soda eingetragenen und sorgfältig gekühlten Diazobenzollösung verdünntes Kaliumpermanganat unter beständigem Rühren eintropfen, so wird dasselbe momentan entfärbt, es tritt intensiver Carbylamingeruch auf und die Bildung von Oxydationsproducten macht sich in unangenehmer Weise bemerkbar, indem beständig kleine Knatter- und Dampfexplosionen in der sowohl innen als aussen reichlich mit Eis versehenen Flüssigkeit auftreten. Wendet man nicht grosse Vorsicht an, so wird die letztere gewaltsam herausgespritzt oder gar das Gefäss zertrümmert. Sorgfältigste Vertheilung der Bestandtheile, starke Verdünnung und intensive Kühlung vermochten an diesem Resultat nicht viel zu ändern. Aehnliche — und fast noch heftigere — Erscheinungen begleiten die in schwefelsaurer Lösung erfolgende Oxydation. Wir führen diese Versuche, deren Verlauf<sup>1)</sup> bei der nöthigen Vorsicht näher verfolgt werden könnte, nur an, um künftige Experimentatoren zu warnen.

Arbeitet man aber bei Gegenwart überschüssigen, freien Alkalis, so vollzieht sich die Einwirkung ruhig, langsam und ohne Gefahr. Als Endproducte wurden erhalten: Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl, Azobenzol, Phenylisonitril und Diazobenzolsäure. Während die fünf ersten in nur untergeordneter Menge entstehen, ist Diazobenzolsäure das Hauptproduct der Reaction.

*Nitrosobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO.*

30 g Anilin werden diazotirt und unter Kühlung und fleissigem Umrühren in eine 20 procentige Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd eingetragen. Die Mischung wird alsdann mit 34 g Kaliumpermanganat und 850 g Wasser versetzt. Nach etwa zweitägigem Verweilen an einem kühlen Ort (Eiskeller) pflegt weder Chamäleon noch Diazobenzol mehr nachweisbar zu sein. Die intensiv nach Isonitril riechende Flüssigkeit wird nun, ohne dass der Braunstein zuvor abfiltrirt wird, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und auf diese Weise von sämtlichen Oxydationsproducten ausser der Diazobenzolsäure befreit. Nach

<sup>1)</sup> Wir haben nur constatirt, dass reichliche Mengen (F. P. 70°), indess kein oder doch fast kein Nitrosobenzol entsteht. Die Mengenverhältnisse waren: 1) 3 g Anilin (mit 7.5 HCl + 35 H<sub>2</sub>O + 2.3 NaNO<sub>2</sub> diazotirt) 15 g Soda in 80 g H<sub>2</sub>O in 3.45 g KMnO<sub>4</sub> und 2proc. Lösung. 2) 5 g Anilin (mit 3.8 NaNO<sub>2</sub> + 5.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + aq. diazotirt), 7.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 H<sub>2</sub>O und sehr vorsichtig dazu 6.8 KMnO<sub>4</sub> in 200 H<sub>2</sub>O.

dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Aether unter Benutzung einer Hempel'schen Glasperlencolonne abdestillirt. Wenn sich die Destillation ihrem Ende nähert, so beobachtet man, dass die im Kolbenhals condensirten Aethertröpfchen grün gefärbt sind. In diesem Augenblick unterbricht man die Operation durch schnelles Abkühlen. Scharfes Aufpassen ist nöthig, denn die grüne Farbe geht ziemlich rasch (in Folge alsbald reichlicher mitdestillirenden Azobenzols) in Rothgelb über. Man setzt nun Wasser zu dem noch ätherhaltigen Rückstand und erhitzt langsam weiter. Noch bevor der Siedepunkt des Wassers erreicht ist, destillirt das Nitrosobenzol mit den Aether- und Wassertropfen ab, denselben einen äusserst stechenden Geruch und eine anfangs smaragdgrüne Farbe ertheilend, welche indess aus dem schon angegebenen Grund sehr bald in Gelbgrün und schliesslich in Rothgelb übergeht. Sobald das abtropfende Destillat nicht mehr grün erscheint, wechselt man die Vorlage und setzt die Destillation nun mit Hilfe eines Dampfstroms fort, welcher neben geringen Mengen Nitrosobenzol, Diphenyl, Phenylcarbylamin, Azobenzol und Nitrobenzol mit sich nimmt (s. unten).

Das nitrosobenzolhaltige Destillat wird ein zweites Mal in gleicher Weise erhitzt — man sammelt auch jetzt wieder nur die ersten Fractionen — und diese Methode der abgestuften Dampfdestillation so oft wiederholt, bis die grünen Oeltropfen im Kühlrohr und in der Vorlage oder aber beim Verdunsten der geringen Aethermengen, die jedesmal im Anfang mit übergehen, freiwillig und völlig farblos erstarren. Die so erhaltenen Krystalle, welche allenfalls zur Entfernung anhaftenden Carbylamingeruchs mit wenig Aether gewaschen werden, sind chemisch reines Nitrosobenzol. Umkrystallisation aus Aether oder Ligroïn ändert seine Eigenschaften ebensowenig, wie Ausspritzen der eisessigsuren Lösung mit wenig Wasser<sup>1)</sup>.

Die kurze Zeit im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse: Gef. Proc.: N 1345: Ber. für  $C_6H_5(NO)$  Proc.: N 13.09.

Seine Reactionsfähigkeit verschiedenen Agentien gegenüber scheint ungewöhnlich gross zu sein; leider haben wir dem Reiz, dieselbe im Einzelnen näher kennen zu lernen, bisher aus Mangel an Material widerstehen müssen, denn — um eine nur einigermaassen erhebliche Quantität Nitrosobenzol zu gewinnen — müsste Anilin pfundweis verarbeitet werden. Zunächst haben wir uns nur davon überzeugt, dass es bei der Reduction Anilin, dass es mit Anilin (in warmer Eisessiglösung) Azobenzol und dass es mit Phenylhydrazin (nicht etwa Di-

<sup>1)</sup> Die Isolirung des Nitrosobenzols ist in diesem Fall (wegen der grösseren Azobenzolmenge) schwieriger, als wenn man mit Ferridcyankalium oxydirt, vergl. die vorangehende Mittheilung.

azoamidobenzol, sondern) eine in haarfeinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung liefert, welche bei etwa 119° schmilzt.

Unsere zahlreichen Bemühungen, eine ergiebigere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, sind bisher ohne Erfolg geblieben. Wir haben Diazobenzol mit alkalischen, weinsäurehaltigen Lösungen von Kupfervitriol und von Eisenchlorid und später auch mit alkalischem Quecksilbercyanid in der Kälte oxydirt, ohne — bei Anwendung von je 5 g Anilin — auch nur Spuren von Nitrosobenzol entdecken zu können. In der Voraussetzung, dass letzteres in reichlicherer Menge isolirbar sei, wenn es in dem Masse, in dem es entsteht, der Reactionsmasse sofort entzogen wird, haben wir auch folgenden Versuch angestellt: 3 g Anilin wurden diazotirt, in eine Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in 90 g Wasser eingetragen und mit einer 4procentigen Lösung von 6 g Permanganat versetzt. Dieses sorgfältig kalt gehaltene Gemisch liess man langsam zu lebhaft kochendem Wasser fließen, welches sich in einem mit absteigendem Kühler versehenen Kolben befand; ein kräftiger Dampfstrom sorgte dafür, dass die flüchtigen Producte der Reaction sofort weiterer Einwirkung entzogen wurden.

Das stark nach Isonitril riechende Destillat wurde in oben geschildeter Weise auf Nitrosobenzol verarbeitet, welches auch ohne Schwierigkeit isolirt werden konnte; die Ausbeute schien aber fast noch hinter der früher erhaltenen zurückzubleiben.

Auch an Versuchen, Anilin direct<sup>1)</sup> in Nitrosobenzol überzuführen, hat es nicht gefehlt; dieselben waren sämmtlich erfolglos.

#### *Nitrobenzol, Azobenzol, Diphenyl.*

Nachdem das Nitrosobenzol zum grössten Theil in angegebener Weise entfernt ist, werden die übrigen Bestandtheile des Aetherextracts — vereinigt mit den schwerstflüchtigen Partien, welche bei der fractionirten Dampfdestillation des Nitrosobenzols hinterblieben waren — durch einen Dampfstrom übergetrieben. Durch zeitgemässes Wechseln der Vorlage erreicht man schon jetzt eine annähernde Trennung von Nitrobenzol und Diphenyl; letzteres geht zuletzt in fast reinem Zustand über, erstarrt im Kühlrohr und Destillat und ist nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol chemisch rein (silberweisse, glänzende Blättchen vom constanten Schmp. 70.5°). Die mittleren Fractionen werden zur Zerstörung des Phenylcarbylamins mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen; zuerst geht noch etwas Nitrosobenzol über, dann folgt Nitrobenzol (bei 202°) und im Kölbchen hinterbleibt Diphenyl und Azobenzol. Durch wieder-

<sup>1)</sup> Diese Oxydationen werden übrigens fortgesetzt.

holtes Fractioniren gelingt es, das Nitrobenzol in reinem Zustande abzuscheiden; es zeigte im Pawlewski'schen Apparat den Siedepunkt  $202.5^{\circ}$  (715 mm).

Die Isolirung des Azobenzols in reinem Zustand bietet unter den Bedingungen des hier beschriebenen Versuchs einige Schwierigkeiten, da es in nur sehr geringer Menge auftritt; man kann aber seine Entstehung sehr begünstigen, wenn man statt 60 g Kali (s. oben) die doppelte Menge anwendet. Alsdann geht es gegen Ende der Dampfdestillation (nachdem zuvor Nitrobenzol und Diphenyl abgetrieben sind) in reinem Zustand über. Es wurde durch Schmelzpunkt, Farbe etc. und durch Ueberführung in Benzidin (Schmelzpunkt  $122^{\circ}$ ) identificirt.

*Diazobenzolsäure  $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$ .*

Die ursprüngliche, mit Aether erschöpfend ausgeschüttelte Reactionsflüssigkeit wird vom Braunstein abfiltrirt und unter Kühlung und fleissigem Rühren mit stark verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eben Tropäolinpapier violett gefärbt wird. Darauf wird sofort ausgeäthert und zwar so oft, bis eine Probe der Aetherschicht beim Verdunsten auf dem Uhrglas keinen Rückstand hinterlässt. Der Aetherlösung wird die Säure durch Extraction mit Ammoniak entzogen. Auf Zusatz von Barytwasser scheidet sich alsdann diazobenzolsaures Baryum in voluminösen, gelblich-weissen Flocken aus, welche durch einmalige Krystallisation aus kochendem Wasser (unter Benutzung von Thierkohle) die Form blendend weisser, fettglänzender Blättchen annehmen. Da das Baryumsalz auch in kaltem Wasser erheblich löslich ist, so muss man die Mutterlaugen mit der oben empfohlenen Vorsicht ansäuern und ausäthern. Nachdem der grösste Theil des Aethers entfernt ist, lässt man den Rest freiwillig verdunsten, um die Säure auf diese Weise als braun gefärbten Krystallbrei zur Abscheidung zu bringen. Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin ist sie farblos und zeigt alle Eigenschaften der Diazobenzolsäure.<sup>1)</sup>

Man kann übrigens die Reinigung mit Hülfe des Baryumsalzes auch unterlassen und die mit Thierkohle entfärbte Ammoniaklösung<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> s. d. vorige Mitth.

<sup>2)</sup> Bei einer Operation war die ammoniakalische Lösung, wie sie durch Extraction der Aetherschicht erhalten worden war, einige Zeit mit Thierkohle erhitzt worden und dann zwei Tage stehen geblieben. Nach dieser Zeit hatten sich kleine, zu Büscheln angeordnete Blättchen abgeschieden, welche sich in heissem Wasser leicht lösten und beim Erkalten in prächtig glimmernenden, weissen Schüppchen auskrystallisirten. Die wässrige Lösung gab mit Schwefelsäure einen weissen, flockigen Niederschlag. Wurde die angesäuerte Lösung gekocht, so färbte sie sich gelb und beim Erkalten schieden sich



direct ansäuern; bei nicht zu grosser Verdünnung scheidet sich die Diazobenzolsäure in blättrigen Krystallen ab; der beträchtliche, in der Lösung verbleibende Antheil ist durch Aether zu sammeln. Der Vortheil der Salzzreinigung geht nämlich theilweise wieder verloren, weil die Substanz wegen ihrer Säureempfindlichkeit auch aus ganz weissem Baryumsalz etwas gefärbt erhalten wird. Die Zerlegung des Salzes muss auf alle Fälle mit eiskalter Salzsäure und unter gleichzeitigem Durchschütteln mit Aether vorgenommen werden.

Die Analyse erheischt besondere Vorsichtsmaassregeln — nicht nur, weil die Verbrennung leicht zu stürmisch verläuft, sondern vor allem, weil wir es nur durch Anwendung einer (etwa 20 cm langen) Kupferspirale verhindern konnten, dass Stickoxyde in die Vorlagen übergangen<sup>1)</sup>. Auf alle Fälle muss man im Mörser mit viel gepulvertem Kupferoxyd innig vermischen. Daher wird der Wasserstoffgehalt leicht zu hoch gefunden. Die bis zur Constanz im Vacuum getrocknete Säure ergab folgende Zahlen:

Analyse: Gef. Proc.: C 51.92, 52.41, 52.61, H 4.87, 5.06, 5.18, N 20.88  
ber. für  $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$  Proc.: C 52.18, H 4.35, N 20.29.

Wie die Säure, sind auch ihre Salze durch beträchtliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Für die Analyse ist zu beachten, dass sie beim Erhitzen verpuffen.

Das Silbersalz,  $C_6H_5N_2O_2Ag$ , fällt als glänzend krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag aus, welcher sich in viel kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in feinen, mehrere Centimeter langen, seideglänzenden Nadeln anschießt. Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Präparats wurde seiner Explosivität wegen unter den von Volhard<sup>2)</sup> empfohlenen Cautelen ausgeführt und ergab:

Analyse: Gef. Proc.: Ag 43.05, 43.35, 43.55; ber. für  $C_6H_5AgN_2O_2$  Proc.: Ag 44.08.

Das Bleisalz,  $(C_6H_5N_2O_2)_2Pb$ , ein Niederschlag von ähnlichem Aussehen wie das Silbersalz, ist in kaltem Wasser äusserst schwer und selbst in kochendem durchaus nicht leicht löslich. Beim Erkalten krystallisirt es in prächtig glasglänzenden, feinen Nadelbüscheln. Zur Metallbestimmung empfiehlt es sich, die Substanz (nach Carius)

feine, rothe Nadelchen aus. Letztere gingen mit Wasserdampf über und schieden sich in gleicher Form im Destillat wieder ab.

Diese Substanz, die wir nur einmal in geringer Menge erhalten haben, konnte bisher durch Behandlung der Diazobenzolsäure mit Ammoniak nicht gewonnen werden. Sie scheint also unabhängig von letzterer entstanden zu sein.

<sup>1)</sup> Man muss sich jedenfalls mittels Jodkaliumstärke von der Wirksamkeit der Spirale überzeugen.

<sup>2)</sup> Thiele, Ann. de Chem. 270, 19.

mit Salpetersäure zu zerstören und dann das Blei als Sulfat zu wägen.

Analyse: Gef. Proc.: 43.41; ber. für  $(C_6H_5N_2O_2)Pb$  Proc.: 43.04.

Das Baryumsalz,  $(C_6H_5N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$  scheidet sich aus concentrirteren Lösungen sofort als glänzender Krystallbrei, aus verdünnteren erst nach einiger Zeit in dicken glänzenden Täfelchen aus. Es löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem sehr leicht auf und krystallisirt in silberweissen, zarten, fettglänzenden Blättchen oder flachen, dendritisch angeordneten Nadeln. Das aus kochender, angesauerter Lösung mit Schwefelsäure gefällte Baryumsulfat wurde successive mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Analyse: Gef. Proc.:  $H_2O$  7.56, Ba 30.64; ber. für  $(C_6H_5N_2O_2)Ba + H_2O$  Proc.:  $H_2O$  8.05, Ba 30.73.

Eine stark verdünnte Lösung des Ammonsalzes scheidet auf Zusatz von Cadmiumsulfat erst nach einigem Stehen glänzende, salmiakartig gefiederte Nadeln, auf Zusatz von Quecksilberchlorid — auch hier nicht sogleich — feine atlasglänzende, flache Nadelbüschel aus. Zinksulfat, Calciumacetat und Kupfervitriol erzeugten in derselben Lösung keine Fällungen.

Löst man Diazobenzolsäure in warmer, nicht zu verdünnter Kalilauge, so krystallisirt beim Erkalten das Kaliumsalz in prachtvoll seidenglänzenden, radial gruppirten, langen Nadeln aus.

Versetzt man eine schwach essigsäure Lösung der Säure mit Phenylhydrazin, so erwärmt sie sich und scheidet alsbald glänzende, weisse Blättchen ab, welche den Gefässinhalt nach kurzer Zeit in einen steifen Brei verwandeln. Sie wurden abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, welches sie beim Erkalten in prächtig atlasglänzenden gezackten Tafeln vom constanten Schmelzpunkt  $94.5-95^\circ$  absetzte. Die Eigenschaften erwiesen dieselben als diabenzolsaures Phenylhydrazin; mit Mineralsäuren liefern sie Diazobenzolsäure, mit Alkalien Phenylhydrazin.

In Alkohol und heissem Wasser sind sie leicht, in kaltem recht schwer löslich.

Chlorkalk erzeugt in der essigsäuren Lösung der Diazobenzolsäure eine gelbe ölige Ausscheidung, welche bisher noch nicht untersucht werden konnte (ein Chlorimid?).

Charakteristisch für die Diazobenzolsäure ist vor Allem die Neigung ihrer offenbar in gezwungener Weise gruppirten Atome, eine natürlichere Anordnung anzunehmen. Daher die Leichtigkeit der Umlagerung, von welcher sogleich die Rede sein wird.

<sup>1)</sup> Von den 7.56 pCt. Krystallwasser waren 6.5 schon nach zweistündigem Erhitzen bei  $105^\circ$  entwichen, während der Rest erst nach weiteren 13 Stunden bei  $105-115^\circ$  wegging.

*Verhalten der Diazobenzolsäure beim Erhitzen.*

1 g Säure wurde (in Portionen von je 0.15 g)<sup>1)</sup> durch kurze Berührung mit einer kleinen Leuchtflamme zum Verpuffen gebracht; durch geeignete Vorrichtung war Sorge getragen, dass die reichlich entweichenden Gase und Dämpfe nicht verloren gingen. Der gesamte Gefässinhalt, welcher eine theerige, schwarze, zum Theil verkohlte Masse darstellte, wurde zusammen mit den condensirten Dämpfen der fractionirten Dampfdestillation unterworfen; es gelang ohne Schwierigkeit durch Anwendung der oben beschriebenen Methode, Nitrosobenzol in reinem Zustand zu isoliren. Es wurde durch seinen Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Geruch und durch die grüne Schmelz- und Lösungsfarbe identificirt. Die Ausbeute ist sehr gering.

Diese etwas gewaltsame Operation ist bisher die einzige, mit Hilfe deren wir Diazobenzolsäure in Nitrosobenzol überführen konnten. Unsere Hoffnung, diese Umwandlung durch eine alkalische Ferridcyankaliumlösung bewirken zu können hat sich nicht erfüllt; Diazobenzolsäure blieb nach mehrtägiger Behandlung (in der Kälte) unverändert. (aus 0.3 g Säure 0.28 g zurückgewonnen)

Zur Untersuchung der übrigen Erhitzungsproducte haben wir die Energie der Zersetzung dadurch abgeschwächt, dass wir die fein gepulverte Säure mit ihrem zehnfachen Gewicht Thonkaspulver innig mischten. Unter diesen Umständen entsteht zwar erheblich weniger Nitrosobenzol, aber der Zersetzungsprocess verläuft verhältnissmässig ruhig und kann bequem verfolgt werden:

6 g Säure wurden (in Portionen von je 1 g) im Oelbad erhitzt; sobald das Thermometer auf 97—98° gestiegen ist, findet plötzliche Zersetzung statt, welche sich durch reichliche und lebhaft entwickelte Gasentwicklung und durch das Auftreten gelbrother Dämpfe ankündigt.

Die Gase wurden in einem Eudiometer gesammelt und als Gemenge von Stickstoff und Kohlensäure erkannt. Ob denselben geringe Mengen von Stickoxydul beigemischt waren, vermochten wir nicht zu entscheiden. Stickoxydul war jedenfalls nicht gegenwärtig, wie wir auf Grund eines besonderen, unter Luftausschluss und Anwendung von Eisenvitriol angestellten Versuches behaupten dürfen.

Dagegen war salpetrige Säure (resp. Untersalpetersäure) in dem in einer zwischengeschalteten Flasche befindlichen Wasser leicht nachweisbar.

Der schwarze, theerige, zum Theil verkohlte Gefässinhalt wurde sammt den in die Vorlage übergegangenen Oelen der Dampfdestillation unterworfen, und zwar so lange, als die condensirten Tropfen noch

<sup>1)</sup> Erhitzt man mehr als 0.5 g auf einmal, so findet heftige Explosion statt.

stark gelb gefärbt waren<sup>1)</sup>. Das gesammte Destillat wurde mit Natronlauge übersättigt (es färbt sich dabei roth), ausgeäthert, darauf angesäuert und abermals ausgeäthert.

Der alkalische Aetherauszug hinterliess ein leicht erstarrendes Oel, welches aus kochendem Wasser unkrystallisirt in prächtigen, zolllangen, seidenglänzenden Nadeln anschoss, welche bei 71° constant schmolzen und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des reinen Orthonitranilins zeigten. Mit Zinkstaub und Salzsäure lieferte es eine Lösung, welche die typische Eisenreaction der Orthodiamine erkennen liess.

Der saure Aetherauszug ergab ohne Schwierigkeit ähnlich aussehende, prachtvolle gelbe Nadeln, welche sich mit gelbrother Farbe in Alkalien auflösten und durch Schmelzpunkt (45°) und sonstige Charaktere als Orthonitrophenol identificirt wurden.

Der Rückstand der Dampfdestillation wurde in entsprechender Weise in eine basische und eine saure Substanz zerlegt, welche beide in analysenreinem Zustand isolirt wurden. Die erstere erwies sich als Paranitranilin (Schmelzpunkt 147°), die zweite als Paranitrophenol (Schmelzpunkt 112—113°). Jene gab mit Zinkstaub und Salzsäure eine farblose Lösung, welche die Paradiaminreactionen (Lauth'sches Violett, Indamin, Saffranin) — diese eine entsprechende Lösung, welche die Paramidophenolreaction (Violett färbung mit Chlorkalk) in typischer Weise zeigte.

Bei der durch Erhitzen auf 97—98° bewirkten Zersetzung der Diazobenzolsäure entstehen also folgende Substanzen: Stickstoff, Kohlensäure, Salpetrige Säure, Nitrosobenzol, Ortho- und Paranitranilin und Ortho- und Paranitrophenol. Das in weitaus überwiegender Menge gebildete Product ist Orthonitranilin, in geringerer Menge entsteht Orthonitrophenol, während die beiden Paraverbindungen sehr zurücktreten.

Die Umlagerung der Diazobenzolsäure erfolgt auch beim Kochen ihrer Toluollösung; dieselbe färbt sich schon nach wenig Augenblicken tief dunkelroth und enthält dann die genannten Basen und Phenole, welche durch Alkalien und durch Dampfdestillation leicht getrennt und

<sup>1)</sup> Die Angabe von Hübner (Ann. d. Chem. 208, 300), dass Orthonitranilin mit Wasserdampf übergeht, die Paraverbindung aber zurückbleibt, ist nicht correct. Wir erhielten stets auch letzteres im Destillat (neben Orthonitranilin), allerdings in so geringer Menge, dass es leicht durch Krystallisation zu beseitigen war. Selbst nach tagelanger Destillation war das Destillat immer noch gleichmässig gelblich gefärbt. Wir überzeugten uns denn auch an reinem Paranitranilin durch besondere Versuche, dass dasselbe — wenn auch sehr langsam — mit Wasserdampf übergeht. Die Unterschiede der Flüchtigkeit sind indess so gross, dass man die Ortho- und Paraverbindung gleichwohl durch Dampfdestillation trennen kann. Sobald das Destillat nur noch schwach gelb gefärbt ist, ist alles Orthonitranilin (mit sehr wenig Para) übergegangen.

in reinem Zustand isolirt werden können. Nitrosobenzol war nicht nachweisbar. Kochende Benzollösung verändert Diazobenzolsäure nicht.

*Verhalten der Diazobenzolsäure gegen Mineralsäuren.*

Die Säure ist gegen Mineralsäuren so empfindlich, dass bei ihrer Darstellung die oben empfohlenen Cautelen nicht vernachlässigt werden dürfen. Die wesentlichsten Producte der Einwirkung sind Ortho- und Paraitranilin; ersteres entsteht in weitaus überwiegender Menge und so reichlich, dass die Zersetzung der Diazobenzolsäure mit Salz- oder Schwefelsäure als Darstellungsmethode für Orthonitranilin empfohlen werden kann. Auch hier entstehen die Nitrophenole gleichzeitig — aber nur in verschwindendem Maasse, so dass wir nur ihre allgemeinen Eigenschaften (gelbrothe Alkalisalze, deren Lösung durch Säuren hellgelb wird) feststellen konnten. In geringer Menge wird durch Mineralsäuren auch salpetrige Säure aus der Diazobenzolsäure abgespalten; übergiesst man dieselbe mit eiskalter Salzsäure, so löst sie sich erst mit gelber, dann mit grüner Farbe auf und diese Lösung giebt die typischen Nitritreactionen in sehr scharfer Weise. Aus diesem Grunde zeigt Diazobenzolsäure auch die Liebermann'sche Reaction; indess ist die Farbe der alkalischen Lösung in diesem Fall nicht blau, sondern grün — offenbar weil die gelben Nitraniline, die sich in der Lösung befinden, den blauen Ton modificiren.

1 g Diazobenzolsäure wurde in 30 — 40 ccm starker Salzsäure unter Eiskühlung gelöst. Die grüne, später schmutzig braungrüne Flüssigkeit wurde, nachdem sie 10 Stunden bei 0° gestanden hat, mit Wasser verdünnt, aufgekocht, von etwas Harz filtrirt, mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde mit Wasserdampf behandelt. Unter Anwendung des oben geschilderten Verfahrens wurde reines Ortho- und Paraitranilin isolirt. Von letzterem nicht mehr als etwa 5 bis 10 pCt., von ersterem 50—60. Daneben war — durch seine sauren Eigenschaften leicht isolirbar — ein Gemenge von Nitrophenolen (einige Milligramme) entstanden. — Dieselben Resultate ergab die Behandlung der Säure mit verdünnten Mineralsäuren in der Wärme. Auch kochendes Wasser zersetzt die Diazobenzolsäure allmählich — vermuthlich in gleichem Sinne wie Mineralsäuren (nicht näher untersucht).

*Verhalten der Diazobenzolsäure gegen Alkalien.*

So empfindlich Diazobenzolsäure gegen Mineralsäuren, so unempfindlich ist sie gegen Alkalien. Wir haben dieselbe nach mehrtägigem Kochen mit zehnpcentiger Natronlauge in nahezu unveränderter Menge (0.89 aus 1 g) und in reinem Zustand zurückgewonnen. Anilin, Salpetersäure, salpetrige Säure war auch nicht spurenweis entstanden.

Durch Steigerung der Temperatur indess kann man eine Einwirkung auch der Alkalien erreichen, welche für die Frage nach der chemischen Natur der Diazobenzolsäure — wie uns scheint — von Bedeutung ist.

1 g Säure wurde mit 1 g Wasser und 1 g Kali versetzt, mit 10 g Kali verrieben und in einem Rundkölbchen im Oelbad erhitzt. Bei 230° etwa begann die Masse unter starkem Schäumen zu schmelzen und kam alsdann in ruhigen Fluss, indem das Wasser gelb gefärbt und, wie die Chlorkalkreaction zeigte, anilinhaltig abdestillirte. Als die Temperatur allmählich auf 280—290° gestiegen war, gingen reichliche Mengen Anilin in Form schwach gelber Tröpfchen über, indem das Kaliumsalz der Säure als Oel auf der Oberfläche schwamm. Nach halbstündigem Erhitzen — die Operation wurde alsdann unterbrochen — waren bereits 0.24 g Anilin abgespalten worden. Dasselbe wurde in Acetanilid (Schmelzpunkt 112—113°) übergeführt. Im rückständigen Kolbeninhalt war sowohl Salpetersäure als salpetrige Säure in reichlicher Menge nachweisbar. In Folge von Nebenreactionen war auch ein wenig Ammoniak gebildet. Durch Ansäuern der angesäuerten Lösung liess sich ein Theil unveränderter Säure zurückgewinnen.

*Reduction der Diazobenzolsäure mit Zink und Essigsäure.*

2 g Säure werden in 20 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser gelöst, innen und aussen mit Eis gekühlt und allmählich unter häufigem Schütteln mit 20 g Zinkstaub versetzt. Nach einer Stunde wurde filtrirt und sowohl der rückständige Zinkstaub wie die Lösung erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt. Der gelbe Aetherextract wurde successiv mit verdünnter Lauge und mit verdünnter Salzsäure extrahirt, so dass schliesslich eine Aetherschicht hinterblieb, welche nur neutrale Substanzen erhalten konnte. Der saure Extract enthielt beträchtliche Mengen Anilin, welche als solches und in Form von Acetanilid (Schmelzpunkt 112—113°) isolirt wurden; der alkalische Extract hinterliess ausser Essigsäure nur Spuren einer gelblichen Substanz, wohl etwas unveränderte Säure.

Die neutrale Substanzen enthaltende Aetherschicht hinterliess — nachdem sie zuvor mit Chlorcalcium getrocknet war — ein rothgelbes Oel, welches der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Im Destillat sammelten sich hellroth gefärbte Blättchen, welche — durch Krystallisation aus wenig siedendem Alkohol gereinigt — farblos wurden und durch Schmelzpunkt, Geruch, Löslichkeitsverhältnisse etc. als reines Diphenyl charakterisirt waren. Offenbar war ihre ursprüngliche rothe Farbe durch beigemengtes Azobenzol bedingt, dessen Menge indess so gering war, dass wir auf seine Anwesenheit nur aus der Farbe schliessen konnten.

Im Destillationskolben hinterblieb ein rothes Harz, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die ursprüngliche, essigsäure, schwach grünlich gefärbte Lösung, welche nach Entfernung der ätherischen Schicht hinterblieben war, enthielt (neben geringen Mengen Anilin, welche sowohl mittels Chlorkalk nachgewiesen als auch in Form von reinem Acetanilid isolirt wurden) das Hauptproduct der Reduction, nämlich Diazobenzol. Die Lösung gab, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gekocht, unter Stickstoffentwicklung Phenolgeruch, mit  $\alpha$ -Naphthylamin und Eisessig den bekannten violettrothen, mit Alkali und R-Salz den scharlachrothen Azofarbstoff. Um das Diazobenzol in krystallisirter Form abzuscheiden, versetzten wir die essigsäure Lösung mit Anilin; nach kurzem Stehen hatte sich die sofort bemerkbare gelbliche Emulsion in glänzende Nadelchen verwandelt, welche abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet den Schmelzpunkt  $92^{\circ}$  zeigten; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn stieg er auf die constante Höhe von  $98^{\circ}$ ; dies sowohl als das Verhalten gegen kochende Mineralsäure, gegen essigsäures Naphtylamin und schmelzendes Resorcin liess keinen Zweifel, dass die gelben, glänzenden Prismen, welche sich aus dem erkaltenden Ligroïn abgeschieden hatten, reines Diazoamidobenzol<sup>1)</sup> waren. Dass sich in der essigsäuren Reductionsflüssigkeit neben Diazobenzol Anilin nachweisen liess, liegt wohl an der geringen Menge resp. grossen Verdünnung des letzteren, in Folge deren die Diazoamidobenzolbildung verlangsamt wird.

Durch Zusatz von Alkali zu einem Theil der ursprünglichen, vom Zink filtrirten, essigsäuren Lösung (dieser Theil war nicht ausgeäthert worden) liess sich ausser Anilin<sup>2)</sup> auch etwas Ammoniak nachweisen. Phenylhydrazin war nicht entstanden.

Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass eine Diazobenzolchloridlösung bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung weder Anilin, noch Phenylhydrazin, noch Ammoniak

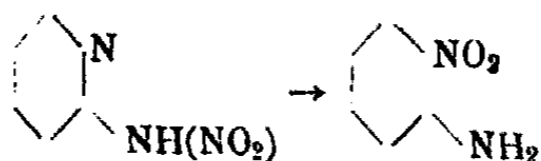
<sup>1)</sup> Ich habe schon vor längerer Zeit mit Hrn. Dieckmann eine völlig farblose Diazoamidoverbindung (aus Tetrahydrochinolin und Diazobenzol) dargestellt. In der Voraussetzung, dass reines Diazoamidobenzol ebenfalls weiss ist, habe ich dasselbe so sorgfältig wie möglich zu reinigen gesucht, indem ich es z. B. in einer Kohlensäureatmosphäre im Dampfstrom destillirte und unter Luftabschluss filtrirte; ich habe es aber nie anders als schwach strohgelb erhalten (vergl. übrigens diese Berichte 24, 2034).

<sup>2)</sup> Als dasselbe zur Ueberführung in Acetanilid (s. oben) mit Eisessig gekocht und mit heissem Wasser versetzt war, blieb ein wenig einer öligen Substanz zurück, von welcher die wässrige Acetanilidlösung abfiltrirt werden musste. Möglicherweise ist also noch eine andere Base unter den Reductionsproducten enthalten.

liefert<sup>1)</sup>. Das Diazobenzol ist unter diesen Bedingungen überhaupt äusserst schwer reducierbar. Die Bildung von Diphenyl bei der Reduction der Diazobenzolsäure ist offenbar auf intermediär gebildetes Diazobenzol zurückzuführen. Als Reducionsproducte wurden also bisher aufgefunden: Diazobenzol, Anilin, Ammoniak, Diphenyl, Azobenzol (?).

*Die Formel der Diazobenzolsäure und des Diazobenzols.*

Unter den oben beschriebenen Reactionen der Diazobenzolsäure sind für die Beurtheilung ihrer Constitution vor Allem zwei von maassgebender Bedeutung: ihre Umlagerung in Ortho- (und Para-) nitranilin und ihre Spaltung in Anilin und Salpetersäure (resp. salpetrige Säure). Beide befinden sich in bester Uebereinstimmung mit der Annahme, dass in der Diazobenzolsäure das einfachste aromatische Nitramin, Phenylnitramin oder Salpetersäureanilid, vorliegt. Die Umlagerung desselben in Nitranilin



wäre nur eins von den vielen Beispielen intramolecularer Atomwanderung, welche in dem Austausch eines Kernwasserstoffatoms gegen einen Substituenten der Seitenkette besteht. Diese Nitranilinbildung wäre also ein Seitenstück zur Entstehung von Salicylsäure aus Phenylkohlenensäure, von Nitrosobasen aus Nitrosaminen, von Phenolsulfosäure aus Phenylschwefelsäure etc. Unser Fall zeichnet sich nur durch die besondere Leichtigkeit aus, mit welcher sich die Atomverschiebung vollzieht. Der Energieinhalt der Diazobenzolsäure ist offenbar ein sehr grosser.

Dass die Zerlegung in Salpetersäure und Anilin ohne weiteres zur Formel des Salpetersäureanilids führt, bedarf keiner Erörterung. Die gleichzeitige Bildung von salpetriger Säure ist wahrscheinlich auf die Reduction von zuvor gebildeter Salpetersäure zurückzuführen, ein Vorgang, der gewiss nicht überraschend ist, wenn man die Bedingungen berücksichtigt, unter welchen der Versuch angestellt wurde.

Nur zwei Bedenken haben uns eine Zeit lang an der Phenylnitraminformel zweifelhaft werden lassen: die Abspaltung von salpetriger Säure unter dem Einfluss von Mineralsäuren und die Unmöglichkeit, durch Reduction Phenylhydrazin zu erhalten. Namentlich die erstgenannte Erscheinung veranlasste uns, auch die Formel eines Nitrosophenylhydroxylamins  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$  zu berücksichtigen. Indess

<sup>1)</sup> Alkalisch gemacht und ausgeäthert gab die reducirte Flüssigkeit nur sehr geringe Mengen eines gelblichen Oeles, welches nicht untersucht wurde.



vermochte dieselbe der Mehrzahl unserer Versuche nicht Stand zu halten; ein solcher Körper sollte von Kaliumpermanganat und Soda sofort oxydirt werden, unsere Säure aber zeigte sich — sogar beim Kochen — sehr resistent. Ferner musste ein Nitrosamin des Phenylhydroxylamins unter Abspaltung salpetriger Säure in Phenylhydroxylamin überzuführen sein; allein zahlreiche in diesem Sinne angestellte Versuche waren erfolglos. Wie erwähnt, wird zwar durch Mineralsäuren salpetrige Säure eliminiert, indess in so geringem Maasse, dass diese Thatsache für theoretische Betrachtungen gewiss nicht in den Vordergrund zu stellen ist. Bei der Fülle chemischer Spannkraft, welche in dem »Phenylnitramin« aufgespeichert ist, kann es nicht Wunder nehmen, wenn bei der Auslösung derselben ein geringer Theil des Stickstoffs in Form von salpetriger Säure ausgeschieden wird, auch wenn dieselbe nicht in Form der Nitrosogruppe präformirt war.

Dass kein Phenylhydrazin durch Reduction erhalten wird, stimmt ganz mit den Erfahrungen Franchimont's an seinen Nitraminen überein, welche auch er oft genug nicht in die betreffenden Hydrazine überzuführen vermocht hat. Das reducirende Agens setzt offenbar zunächst an der Bindestelle



der beiden Stickstoffatome ein oder aber — wie bei Anwendung von Zink-Essigsäure — es eliminiert ein Sauerstoffatom aus der Nitrogruppe und führt die Rückbildung von Diazobenzol herbei.

Die Beständigkeit gegen kochende Kalilauge ist ebenfalls eine Thatsache, welche den Erfahrungen Franchimont's entspricht, welcher z. B. das Aethylendinitramin  $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2 \end{matrix}$  durch Destillation mit Alkalien<sup>1)</sup> dargestellt hat. Auch aus Hexylnitramin<sup>2)</sup> wurde nach tagelangem Kochen mit Kalilauge keine Salpetersäure abgespalten. Dimethylnitramin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$  wurde unter diesen Umständen in Dimethylamin, salpetrige Säure und Salpetersäure zerlegt, ganz analog der Diazobenzolsäure, nur dass bei dieser eine höhere Temperatur erforderlich ist.

Nach alledem scheint uns die Phenylnitraminformel für die Diazobenzolsäure in erster Linie in Betracht zu kommen. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass auch diese nicht eindeutig ist, insofern ihr zwei tautomere Formen (Salpetersäureanilid und Phenylimidosalpetersäure) angehören dürften:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, Ref. 60.

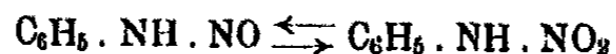
<sup>2)</sup> Gütige Privatmittheilung.

Unsere Beobachtungen stehen zur zweiten Formel jedenfalls in weniger einfacher Beziehung wie zur ersten. Voraussichtlich werden weitere Untersuchungen (insbesondere das Verhalten der methylieren Diazobenzolsäure gegen Alkalien) zeigen, in wie weit die Formel der Phenylimidosalpetersäure überhaupt Berücksichtigung verdient. Die Wirkung des Chlorkalks (s. oben) spricht nicht zu ihren Gunsten.

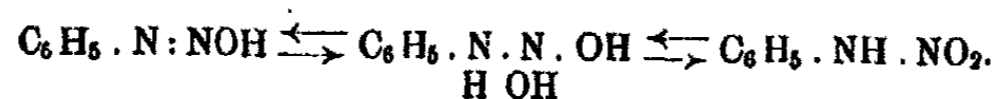
Was den Rückschluss von unseren Resultaten auf die Constitution des Diazobenzols betrifft, so gestattet derselbe keine Entscheidung zwischen der Oximido- und der Nitrosoformel:



Wenn sich der Oxydationsprocess und umgekehrt die Rückbildung von Diazobenzol aus Diazobenzolsäure in der Gleichung:



zwar sehr einfach darstellt, so ist doch nicht zu leugnen, dass die ältere Diaziformel diese Vorgänge ebenfalls in plausibler Weise darzustellen erlaubt:



Unsere Versuche deuten wohl darauf hin, dass das Diazobenzol<sup>1)</sup> eine tautomere Substanz ist, welche mit gleichem Recht als  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NOH}$  und als  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NO}$  formuliert werden kann. Andere Ergebnisse wird man auch den neulich mitgetheilten Versuchen v. Pechmann's<sup>2)</sup> und Wohl's<sup>3)</sup> nicht entnehmen dürfen.

Die Versuche über Diazobenzolsäure und die Oxydation von Diazolösungen werden fortgesetzt; insbesondere soll versucht werden, von polynitrierten Diazobenzolsäuren zum Nitramin zu gelangen.

Bei diesen Versuchen werden wir von Hrn. Dr. Hugo Witter aufs Vortrefflichste unterstützt.

<sup>1)</sup> Das freie; denn auf die mit Mineralsäuren gebildeten Salze findet unsere Betrachtung keine Anwendung, weil dort die Ursache der Tautomerie — das bewegliche Wasserstoff- resp. Metallatom — fehlt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3505.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3633.

99. Eugen Bamberger und F. Meimberg: Directe Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Wie wir aus dem Referat dieser Berichte erschen, ist es Prudhomme<sup>1)</sup> gelungen, Anilin durch Behandlung mit Chlorkalk bei Siedetemperatur direct in Nitrobenzol überzuführen. Wir haben die nämliche Wirkung (schon vor einiger Zeit) erzielt, als wir Anilin mit übermangansaurem Kalium oxydirten. Dass unter diesen Bedingungen Azobenzol entsteht, ist eine alte Beobachtung<sup>2)</sup>; von der Voraussetzung ausgehend, dass das Anilin zunächst in Nitrosobenzol verwandelt wird und dass dieses sich dann mit Anilin zu Azobenzol vereinige, führten wir die Oxydation in folgender Weise aus:

Eine Lösung von 8 g Anilin in 360 g Wasser tropfte langsam in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 120 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser; letztere wurde mit Hilfe einer Raabe'schen Turbine in ununterbrochener heftiger Bewegung gehalten, so dass eine locale Uebersättigung mit Anilin ausgeschlossen war. Nachdem 6 derartige Oxydationen beendet waren (jede erforderte 8—9 Stunden), wurden die stark nach Isonitril riechenden Flüssigkeiten, ohne dass zuvor der Braunstein filtrirt wurde, mehrere Male ausgeäthert. Der Aether, mit Hilfe eines Hempel'schen Glasperlenaufsatzes abdestillirt, hinterliess ein braunes, nach Nitrobenzol riechendes Oel, welches keine Spur Nitrosobenzol enthielt. Als man dasselbe mit Wasserdampf abliess, blieb ein weisser Körper zurück, welcher sich schon theilweise während des Abdestillirens des Aethers ausgeschieden hatte; derselbe ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten des letzteren in glänzend durchsichtigen, farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 226°, welche in Form wolliger Nadeln sublimirbar sind. Er entsteht in so geringer Menge, dass eine nähere Untersuchung unmöglich war. Vielleicht kommen wir später auf denselben zurück.

Das Dampfdestillat, in welchem zahlreiche Kryställchen von Azobenzol schwammen, wurde ausgeäthert. Der Aetherrückstand konnte bei der fractionirten Destillation leicht in Nitrobenzol (bei 200—205° übergchend) und Azobenzol zerlegt werden. Durch abermalige Destillation wurde das Nitrobenzol völlig rein erhalten. Es siedete im Pawlewski'schen Apparat genau übereinstimmend mit einer Probe von gewöhnlichem Nitrobenzol. Bei der Reduction lieferte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, Ref. 947.

<sup>2)</sup> Glaser, Ann. d. Chem. 142, 364.

es Anilin. Aus 48 g Anilin wurden nicht mehr als etwa 3 ccm in reinem Zustand gewonnen.

Die Thatsache, dass uns der Nachweis des Nitrosobenzols nicht gelang, spricht natürlich nicht gegen die Annahme seiner primären Entstehung<sup>1)</sup>.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass wir bei der Reduction einer alkalischen Diazobenzollösung mit Zinnoxidul neben anderen, schon früher<sup>2)</sup> bei dieser Operation erhaltenen Substanzen, Hydrazobenzol<sup>3)</sup> und Phenylhydrazin isolirt haben. 60 g Zinnchlorür wurden mit soviel Natronlauge versetzt, dass eine fast klare Lösung entstand, auf ca.  $-10^{\circ}$  abgekühlt und mit einer aus 8 g Anilin bereiteten Diazobenzollösung tropfenweise versetzt. Auch hier wurde mittels der Turbine stetig agitirt. Unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbung trat intensiver Benzolgeruch auf. Nach beendigter Reaction (R-Salz brachte alsdann keine Röthung mehr hervor) blies man so lange Wasserdampf durch, bis eine Probe des Destillats ohne Wirkung auf Fehling'sche Lösung war. Auf Zusatz von Schwefelsäure schied sich Benzidinsulfat aus, welches abfiltrirt, mit Wasser und Aether gewaschen und in die Base übergeführt wurde. Letztere wurde als solche (Schmelzpunkt  $122.5^{\circ}$ ) und in Form der Benzylidenverbindung (Schmelzpunkt  $231-232^{\circ}$ ) identificirt. Nachdem das schwefelsaure Filtrat wiederholt mit Aether extrahirt war (derselbe nahm Azobenzol, Spuren von Phenol und Benzol auf), wurde es alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Dieser Aether hinterliess ein Gemenge von Benzidin und Phenylhydrazin, aus welchem ersteres mittels Schwefelsäure möglichst entfernt wurde. Das Phenylhydrazin, aus dem Filtrat des Benzidinsulfats abgeschieden, wurde durch Fehling'sche Lösung, durch seine Benzylidenverbindung (Schmelzpunkt  $152.5^{\circ}$ ) und als Glucosazon (Schmelzpunkt  $204-205^{\circ}$ ) identificirt.

<sup>1)</sup> Auch bei der Oxydation des Anilins mit Ferridcyankalium (ersteres tropfte in Wasser gelöst in einen grossen Ueberschuss von Ferridcyankalium bei  $0^{\circ}$  und unter heftigem Agitiren mittels der Turbine) konnte keine Spur von Nitrosobenzol erhalten werden. Hauptproduct der Oxydation ist Azobenzol; daneben entsteht viel schwarzer Theer. Ob in demselben noch isolirbare Substanzen vorhanden sind, wurde bisher nicht untersucht.

<sup>2)</sup> Culmann und Gassiorowski, Journ. f. prakt. Chem. 40, 2, 108; Friedländer, diese Berichte 23, 587 und Königs, diese Berichte 22, 2672.

<sup>3)</sup> Nicht als solches, sondern in Form von Benzidin.

100. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

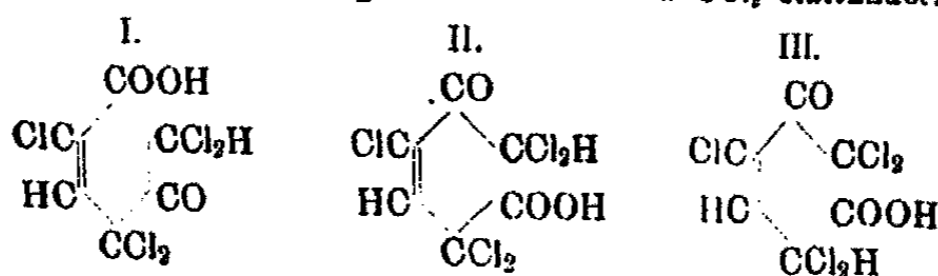
(Eingegangen am 25. Februar.)

Neunte Mittheilung.

Ueber die aus den Ketchloriden des Resorcins und Orcins entstehenden Säuren. Oxydation derselben mit Chlorkalk.

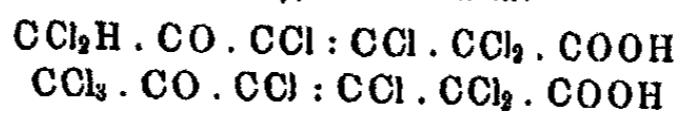
Von Th. Zincke und O. Fuchs.

Nach den Versuchen von Zincke und Rabinowitsch<sup>1)</sup> geht das Pentachlorresorcin  $C_6Cl_5HO_2$  durch Aufnahme von Wasser in eine Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  über, für welche drei Formeln in Betracht kommen, wenn die Spaltung zwischen CO und  $CCl_2$  stattfindet:



Die Genannten haben sich für die erste Formel entschieden, weil die Säure beim Kochen mit Wasser ein Orthodiketon liefert, dessen Verhalten für die Formel:  $CHCl : CH . CO . CO . CHCl_2$  spricht.

Nach den Erfahrungen aber, welche wir inzwischen bei der Untersuchung des Hexachlorresorcins  $C_6Cl_6O_2$  aus *s*-Dioxybenzoesäure gemacht haben<sup>2)</sup>, erscheint es zweifelhaft, ob die Spaltung des Pentachlorderivats thatsächlich so verläuft wie früher angenommen wurde. Aus dem Hexachlorresorcin erhielten wir mit Natriumacetat und mit Chlorkalk je eine Säure, für welche man, wie ausführlich begründet worden ist<sup>3)</sup>, die Formeln:



annehmen muss.

Es ist nun wenig wahrscheinlich, dass das Pentachlorderivat sich anders verhält, wie das Hexachlorderivat, die Spaltung wird bei ersterem zwischen denselben CO- und  $CCl_2$ -Gruppen stattfinden, wie bei letzterem, also dem Schema II entsprechend.

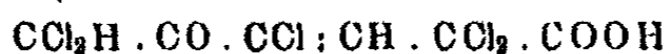
Um hierüber Gewissheit zu erlangen, haben wir die Untersuchung des Pentachlorresorcins  $C_6Cl_5HO_2$  resp. der aus diesem ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3766.

<sup>2)</sup> Der Kürze wegen gebrauchen wir die Bezeichnungen Penta- und Hexachlorresorcin.

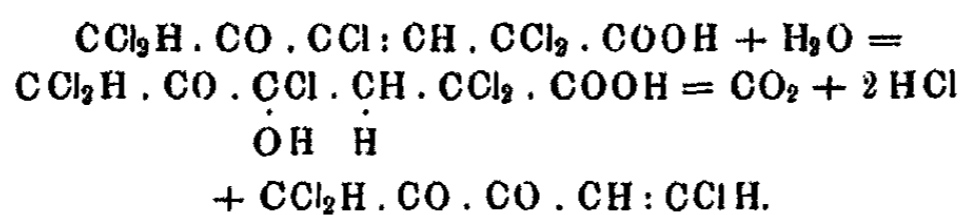
<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2680.

stehenden Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  wieder aufgenommen und sind dabei zu dem Schluss gekommen, dass jener Säure nicht die früher gegebene Formel zukommt, sondern dass sie durch



ausgedrückt werden muss, dass die Spaltung der Hauptsache nach also in derselben Weise verläuft wie bei dem chlorreicheren Keto-chlorid, kleinere Mengen können sich hier wie dort in anderer Weise zersetzt haben, nachweisen konnten wir es nicht.

Wie schon erwähnt, wurde die obige Formel seiner Zeit nicht adoptirt, weil die Säure mit Wasser ein *o*-Diketon liefert, dessen Verhalten zu Gunsten der Formel:  $CCl_2H \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CHCl$  spricht. Diese Formel lässt sich aber ganz gut, was früher übersehen wurde, mit der neuen Auffassung der Säure in Einklang bringen. Der Uebergang in das Diketon wird so zu Stande kommen, dass sich Wasser addirt und  $CO_2$  und  $2HCl$  austreten.



Die aus dem Hexachlorresorcin durch Aufnahme von Wasser entstehende Säure, welche  $CCl : CCl$  enthält, liefert beim Kochen mit Wasser kein *o*-Diketon, sondern spaltet nur  $CO_2$  ab<sup>1)</sup>; der Grund für dieses abweichende Verhalten liegt vielleicht darin, dass der Atomcomplex  $CCl : CCl$  Wasser nicht zu addiren vermag.

Uebrigens geht auch die Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  niemals glatt in das *o*-Diketon über, ein Theil verliert augenscheinlich nur  $CO_2$  und giebt ein Keton  $C_5Cl_5H_3O$ , das in seiner Constitution wohl dem Keton  $C_5Cl_5H_2O$  aus Hexachlorresorcin entsprechen dürfte; leider konnte es nicht frei von dem *o*-Diketon erhalten werden<sup>2)</sup>.

Nach den bei der Untersuchung des Hexachlorresorcins gemachten Erfahrungen haben wir jetzt versucht, jenes Keton  $C_5Cl_5H_3O$  durch Erhitzen der Säure darzustellen, aber ohne Erfolg, da die Zersetzung keine glatte ist; neben  $CO_2$  tritt Salzsäure auf, auch bilden sich theerige Producte.

Des Weiteren haben wir die Einwirkung von Chlorkalk untersucht, da bei dem Hexachlorderivat in essigsaurer Lösung auf diese Weise eine glatte Spaltung erzielt wurde; unter Aufnahme von  $HClO$  entsteht die Säure:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CCl_2 \cdot COOH$ .

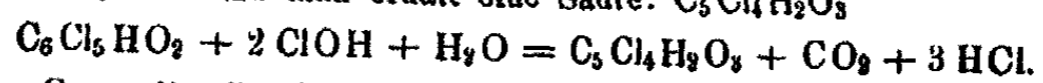
Ganz dieselbe Reaction tritt ein, wenn das Pentachlorresorcin bei Gegenwart von Eisessig mit Chlorkalk zusammengebracht wird,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2692.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3784.

man erhält eine Säure:  $C_6Cl_6H_2O_3$ , welcher, wie gleich gezeigt werden soll, die Constitution  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot CCl_2 \cdot COOH$  zukommt.

Lässt man aber die Essigsäure fort, reagirt der Chlorkalk direct auf Pentachlorresorcin, so findet stürmische Entwicklung von  $CO_2$  statt und man erhält eine Säure:  $C_5Cl_4H_2O_3$

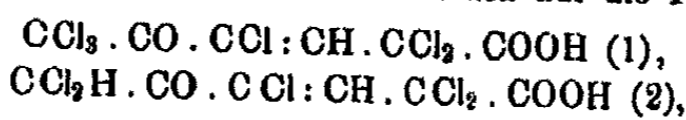


Ganz dieselbe Säure entsteht aber auch, wenn die soeben erwähnte Säure  $C_6Cl_6H_2O_3$  oder die durch Aufnahme von Wasser aus Pentachlorresorcin entstehende von Zincke und Rabinowitsch beschriebene Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  mit Chlorkalk behandelt wird.

Diese Umwandlungen sind wichtig, sie ermöglichen, da sich die Constitution der Säure  $C_5Cl_4H_2O_3$  hat ermitteln lassen, die Feststellung der Structur jener beiden Säuren.

Die Säure  $C_5Cl_4H_2O_3$  entspricht der Formel:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot COOH$ , sie giebt mit Alkali in glatter Reaction Chloroform und Monochlormaleinsäure:  $HOOC \cdot CCl : CH \cdot COOH$ , deren Identität mit der schon bekannten, durch sorgfältigen Vergleich festgestellt wurde.

Für die aus Pentachlorresorcin entstehenden Säuren  $C_6Cl_6H_2O_3$  und  $C_6Cl_5H_3O_3$  können demnach nur die Formeln:



in Betracht kommen, die für die letztere Säure früher angenommene Formel (vergl. oben I) muss jetzt fallen gelassen werden.

Der Uebergang der Säure  $C_6Cl_6H_2O_3$  in die Säure  $C_5Cl_4H_2O_3$  ist leicht verständlich, es handelt sich hier nur um einen Oxydationsvorgang, die Gruppe  $CCl_2 \cdot COOH$  geht, indem  $CO_2$  und  $2HCl$  frei werden, in  $COOH$  über, sie verhält sich wie  $CO \cdot COOH$ <sup>1)</sup>.

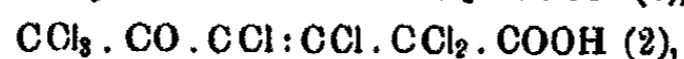
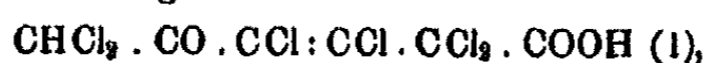
Weniger einfach ist die Reaction bei der Säure  $C_6Cl_5H_3O_3$  (Formel 2), ausser der Abspaltung von  $2HCl$  und  $CO_2$ , also ausser dem Uebergang von  $CCl_2 \cdot COOH$  in  $COOH$  findet noch Ersatz von 1 Atom Wasserstoff durch Chlor statt. Von einer directen Substitution unter dem Einfluss von Chlorkalk kann wohl keine Rede sein, man wird hier, wie in ähnlichen Fällen z. B. bei der Dichloracetophenoncarbonsäure<sup>2)</sup> annehmen müssen, dass der Complex,  $CCl_2H \cdot CO$ , Chlorkalk gegenüber sich wie  $CCl_2 : C \cdot OH$  verhält, durch Addition von  $ClOH$  entsteht dann  $CCl_3 \cdot C(OH)_2$  und dieses geht durch Verlust

<sup>1)</sup> Vielleicht werden alle  $\alpha$ -Ketonsäuren durch Chlorkalk so oxydirt, dass eine Carbonsäure und Kohlensäure entsteht. Brenztraubensäure unterliegt der Oxydation sehr leicht, ebenso Benzoylcarbonsäure, die entstandene Benzoesäure scheidet sich beim Ansäuern mit Salzsäure ab.

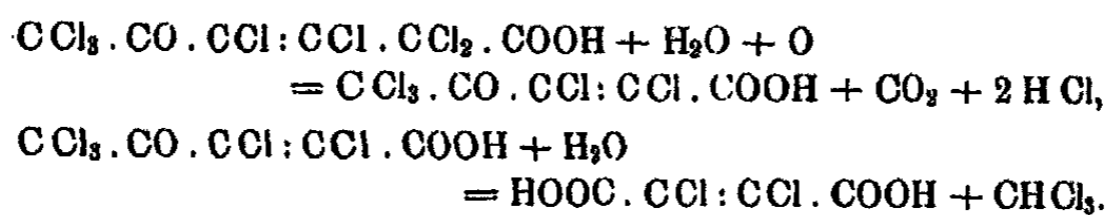
<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2399. Ann. d. Chem. 268, 297.

von Wasser in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  über, als erstes Product der Chlorkalkwirkung muss die Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  entstehen. Das ist auch der Fall, die Oxydation beginnt nicht sofort, bei einiger Vorsicht kann man eine ziemlich glatte Ueberführung der Säure  $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{H}_3\text{O}_3$  (Formel 2) in die obige Säure erreichen<sup>1)</sup>.

Diese Beobachtungen haben uns veranlasst, auch die beiden aus Hexachlorresorcin dargestellten Säuren:



der Einwirkung von Chlorkalk zu unterwerfen. Das Verhalten derselben stimmt aber nicht ganz mit dem der oben besprochenen Säuren überein. Die erstere kann allerdings leicht in die zweite übergeführt werden,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}$  geht auch hier in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  über, aber die zweite Säure ist sehr beständig gegen Chlorkalk, was eigentlich zu erwarten war, da sie ja mit Hilfe von Chlorkalk dargestellt wird. Bei Anwendung von concentrirter Lösung scheidet sie sich zudem in Form des schwerlöslichen Kalksalzes aus, so dass man mit verdünnter Chlorkalklösung arbeiten muss. Dann findet Einwirkung statt, welche je nach den Bedingungen verschieden verläuft. Arbeitet man ohne Zusatz von Essigsäure, so geht die Reaction über das Oxydationsproduct, die Säure  $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{HO}_3$ , hinaus, man erhält durch Spaltung derselben Dichlormaleinsäure

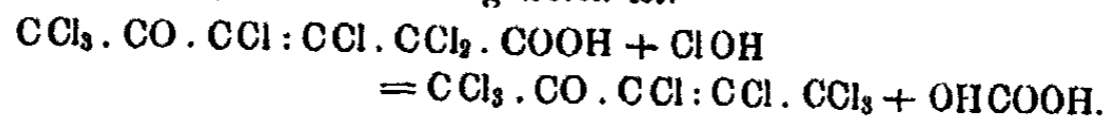


<sup>1)</sup> In derselben Weise wird man auch die Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton zu erklären haben (Darstellung von Chloroform). Von einer directen Chlorirung kann meiner Meinung nach keine Rede sein, das Aceton verhält sich hier wie eine ungesättigte Verbindung:  $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , addirt  $\text{ClOH}$  und spaltet dann Wasser ab, es entsteht so Monochloraceton,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{CHCl} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , welches von Neuem  $\text{ClOH}$  aufnimmt. Das Endproduct  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zerfällt dann durch den Kalk in  $\text{CCl}_3\text{H}$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , es kann aber auch sein, dass die Reaction theilweise bis zur Bildung von  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2$  fortschreitet. Derselbe Vorgang wird sich bei der Bildung von Chloroform aus Aethylalkohol abspielen, zunächst entsteht Aldehyd, welcher als  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{OH}$  in Reaction tritt und in der geschilderten Weise schliesslich in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{COH}$  übergeht, letzteres spaltet sich dann. Auch die Bildung von Zimmtsäure aus Benzylidenaceton wird in gleicher Weise verlaufen, bei Anwendung von Natronlauge und Brom wird sich das Zwischenproduct,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$  durch Addition von  $\text{BrOH}$  und Abspaltung von Wasser bilden.

Th. Zincke.



Löst man dagegen die Säure in Eisessig, so scheidet sich auf Zusatz von viel verdünnter Chlorkalklösung bald ein stark lichtbrechendes Oel ab, Chloroform entsteht fast gar nicht, ebensowenig Dichlormaleinsäure, wohl aber Kohlensäure. Das Oel hat die Zusammensetzung  $C_5Cl_8O$ , es ist identisch mit der von Zincke und v. Lohr aus dem Tetrachlordiketo-R-penten,  $C_5Cl_4O_2$  erhaltenen Verbindung, welcher man die Formel:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CCl_2$  beilegen könnte, wenn sie nicht so beständig wäre<sup>1)</sup>. Der Chlorkalk hat also in der Weise eingewirkt, dass die Elemente von  $ClOH$  aufgenommen und Kohlensäure,  $OHCOOH$  ausgetreten ist:

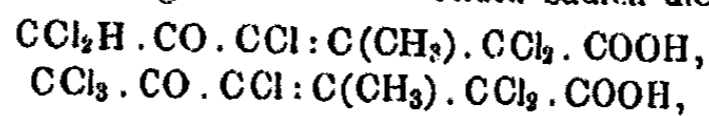


Eine ganz ähnliche Reaction haben Zincke und Kegel<sup>2)</sup> bei der Untersuchung des Hexachlortriketons aus Phloroglucin beobachtet.

In derselben Weise wie die Perchlorsäure reagirt auch das Hexachlorresorcin, was leicht verständlich, da es von Chlorkalk sofort in jene Säure übergeführt wird.

Auch die beiden aus dem Pentachlorresorcin entstehenden, vor Kurzem von Zincke und v. d. Linde<sup>3)</sup> beschriebenen Säuren haben wir auf ihr Verhalten gegen Chlorkalk untersucht, um sichere Beweise für ihre Constitution zu gewinnen.

Wesentlich im Hinblick auf die beim Hexachlorresorcin gemachten Beobachtungen sind diesen beiden Säuren die Formeln



beigelegt worden, welche auch im Einklang mit den weiter beobachteten Thatsachen stehen. Erstere Säure geht leicht durch Chlorkalk in die letztere über, die Oxydation erfolgt aber nur sehr langsam, da das Kalksalz der Säure schwer löslich ist; wird es aber angegriffen, so findet Bildung einer Säure von der Formel:  $C_6Cl_4H_4O_3$  statt<sup>4)</sup>. Diese giebt mit Alkali in glatter Reaction Chloroform und Chlorcitronsäure:  $HOOC \cdot CCl : C(CH_3) \cdot COOH$ , woraus folgt, dass ihr die Formel:  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot COOH$  zukommt. Demnach haben die Säuren aus Pentachlorresorcin die ihnen beigelegte Constitution.

Bei einigen der Säuren, welche  $CCl_2 \cdot COOH$  enthalten, geht, wie man sieht, die Ueberführung in die um 1 Atom Kohlenstoff ärmere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2234.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 231.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 311.

<sup>4)</sup> Ob es möglich ist, die Oxydation so zu leiten, dass ein Keton  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CCl_2$  entsteht, haben wir nicht ermittelt.

Säure nicht leicht vor sich, die Gruppe  $\text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  widersteht der Oxydation oder geht in  $\text{CCl}_3$  über. Leicht kommt man aber zum Ziel, wenn die betreffenden Säuren vorher mit Soda behandelt werden. Wahrscheinlich geht hierbei  $\text{CCl}_2$  in  $\text{CO}$  über, aus den  $\delta$ -Keton-säuren werden  $\delta\alpha$ -Diketonsäuren und diese oxydiren sich leicht.

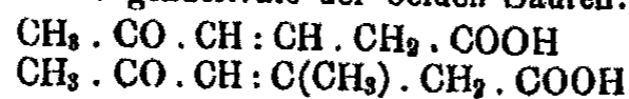
Auf diese Weise haben wir sowohl die Säure  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_3$  aus Hexachlorresorcin, als auch die eben besprochene Säure aus Pentachlorresorcin leicht oxydiren können. Das Oxydationsproduct der Säure  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_3$  ist die von Zincke und von Lohr auf anderem Wege erhaltene Perchloracetylacrylsäure:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ . (Vergl. den experimentellen Theil).

Auch die anderen  $\delta$ -Keton-säuren aus Penta- und Hexachlorresorcin sowie aus Pentachlorresorcin werden von Sodalösung zersetzt, aber nicht alle in gleicher Weise. Bei den meisten scheint Bildung von  $\delta\alpha$ -Keton-säuren einzutreten, welche an sich wenig charakteristisch sind, aber durch ihr Verhalten beim Erhitzen Interesse verdienen; sie spalten Salzsäure und Kohlensäure ab und gehen in gechlorte Diketo-*R*-pentene über.

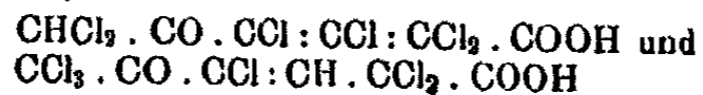
Eine Ausnahme bildet in dieser Beziehung nur die Säure  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ , welche neben harzigen Producten merkwürdigerweise Perchlorketoinden  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$  liefert, identisch mit dem von Zincke & Günther<sup>1)</sup> untersuchten Körper.

Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure lassen sich die gechlorten  $\delta$ -Keton-säuren in Diketo-*R*-pentene überführen. Alle in dieser Richtung gemachten Beobachtungen und Erfahrungen haben wir in der folgenden Abhandlung zusammengestellt.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, betrachten wir die verschiedenen aus Resorcin und Orcin mit Hilfe der Ketochloride erhaltenen Säuren — es sind im Ganzen sechs<sup>2)</sup> — als gleichartig construirt, wir sehen sie als Halogenderivate der beiden Säuren:



an. Ihr Verhalten ist aber nicht so gleichmässig, wie man es bei dieser Auffassung erwarten sollte; das Vorhandensein von  $\text{CH}_3$  und von 1 At. H an Stelle von Chlor, bedingt gewisse Verschiedenheiten, ja schon die Stellung von einem Wasserstoffatom ruft ein verschiedenes Verhalten hervor, die Säuren:

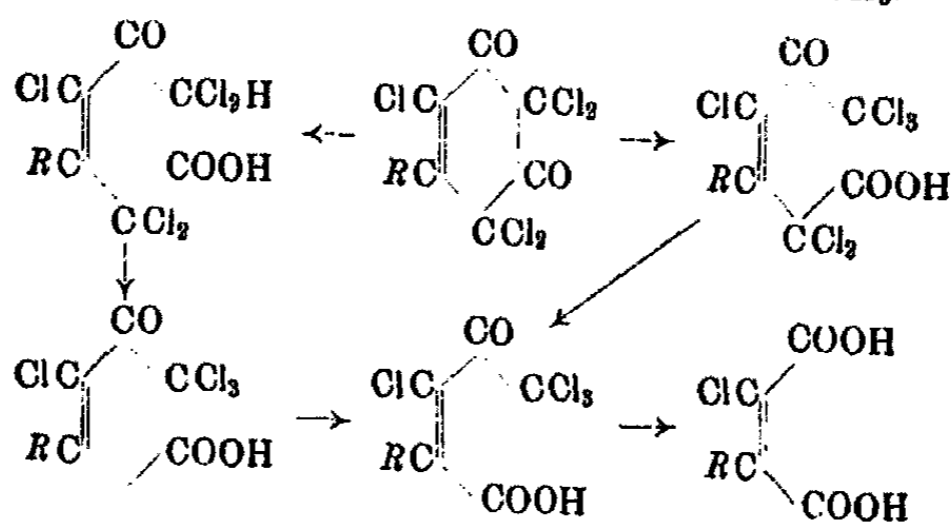


weichen bedeutend von einander ab. (Vergl. auch die folgende Abhandlung).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 243.

<sup>2)</sup> Als siebente Säure schliesst sich hieran die aus Heptachlorresorcin  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{HO}_3$  mit Chlorkalk erhaltene (diese Berichte 24, 913), sie enthält keine doppelte Bindung.

In der folgenden Tabelle sind die aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins bis jetzt erhaltenen Säuren zusammengestellt; in den Formeln bedeutet *R* entweder *Cl* oder *H* oder *CH<sub>3</sub>*.



#### Experimenteller Theil.

##### *Einwirkung von Chlorkalk auf Pentachlorresorcin in essigsaurer Lösung.*

Trichloracetyltrichlorcrotonsäure,  
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Man löst das Pentachlorresorcin in der  $1\frac{1}{2}$  fachen Menge Eisessig und fügt zu dieser Lösung nach und nach unter gutem Umrühren soviel Chlorkalklösung hinzu, bis keine Rothfärbung mehr eintritt und die Lösung bleibend weingelb gefärbt erscheint. Auf 1 Thl. Pentachlorresorcin wird man 4–5 Thl. einer Chlorkalklösung brauchen, welcher 3.5–4 pCt.  $\text{ClOH}$  enthält.

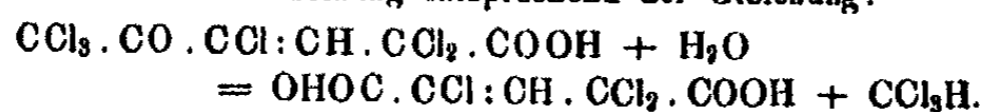
Beim Stehen der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Calciumsalz der entstandenen Säure in feinen voluminösen Blättern ab. Man filtrirt und zersetzt mit Salzsäure, wobei ein bald erstarrendes Oel sich abscheidet. Die vom Calciumsalz abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch viel Säure, durch Zusatz von Salzsäure wird sie abgeschieden, ist aber weniger rein und bleibt in der Regel lange flüssig. Die Ausbeute an roher Säure beträgt 78–80 pCt. der berechneten.

Die Säure krystallisirt aus Benzin in derben farblosen Krystallen, welche bei  $96^\circ$  schmelzen; in Aether, Alkohol, Benzol ist sie leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}_3$  Proc.: C 21.52, H 0.60, Cl 63.55; gef. Proc.: C 21.84, H 0.71, Cl 63.30.

Der Methylester ist bis jetzt flüssig geblieben. Beim Erhitzen mit Wasser erleidet die Säure ähnlich den aus Hexachlorresorcin  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$  dargestellten Säuren Zersetzung, es bildet sich unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  das Keton  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$ . Von verdünnter Natronlauge sowie von Sodalösung wird sie schon in der Kälte zersetzt. Nach

den bei verschiedenen ähnlichen Säuren gemachten Erfahrungen erwarteten wir eine Zersetzung entsprechend der Gleichung:



Bei Anwendung von Natronlauge tritt auch Chloroform auf und der angesäuerten Flüssigkeit kann mit Aether eine Säure entzogen werden, dieselbe ist ölig, bräunlich gefärbt und zeigt keine Neigung zur Krystallisation, giebt auch keine gut charakterisirten Salze. Nach ihrem Verhalten zu urtheilen, dürfte sie kaum die oben formulirte 2basische Säure enthalten; die Einwirkung von Natronlauge mag vielleicht zunächst der Gleichung entsprechend verlaufen sein, die entstehende Säure ist dann aber weiter verändert worden.

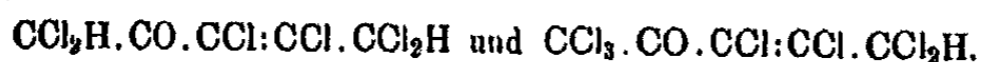
Weniger energisch wirkt Sodalösung; bei vorsichtigem Verfahren wird nur wenig Chloroform gebildet, das Hauptproduct ist eine ölige Säure, wahrscheinlich durch Uebergang von  $\text{CCl}_2$  in  $\text{CO}$  entstanden. Beim Erhitzen zersetzt sich diese Säure unter Bildung eines *R*-Pentenderivats,  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  (vergl. die folgende Abhandlung). Chlorkalk oxydirt sie zu  $\text{CO}_2$  und der Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , welche auch entsteht, wenn die ursprüngliche Säure mit Chlorkalk behandelt wird (siehe unten).

*Einwirkung von Wasser.* Keton,  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}$ . Man löst die Säure in der doppelten Menge Eisessig, setzt die 20fache Menge Wasser zu und leitet Wasserdampf ein. Die Flüssigkeit trübt sich dann bald und mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, welches, vom Wasser getrennt, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wird.

Das Keton,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2\text{H}$ , bildet ein schweres gelbliches Oel, es ist stark lichtbrechend und zeigt einen charakteristischen scharfen, campherähnlichen Geruch; unter 18—20 mm Druck siedet es bei 122—124°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}$  Proc.: C 20.63, H 0.68, Cl 73.13; gef. Proc.: C 20.80, H 0.94, Cl 72.05.

Es steht in den nächsten Beziehungen zu den beiden früher von uns<sup>1)</sup> beschriebenen Ketonen:



Der wesentliche Unterschied ist, dass es  $\text{CCl} : \text{CH}$  an Stelle von  $\text{CCl} : \text{CCl}$  enthält; für sein Verhalten scheint dieses von Bedeutung zu sein. Während die beiden obigen Ketone mit *o*-Phenylendiamin und mit Anilin gut charakterisirte und hübsch krystallisirende Verbindungen geben, konnten hier nur ölige oder schmierige Substanzen erhalten werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2692 u. 2695.

Gegen Alkali verhält sich unser Keton genau wie das entsprechende chlorreichere Keton, beim Schütteln damit tritt vollständige Zersetzung unter Abspaltung von Chloroform ein, die angesäuerte Lösung giebt an Aether in reichlicher Menge eine ölige Säure ab, deren Reinigung ebenso wenig gelaug wie bei jenem Keton; es wird dieses wohl darauf beruhen, dass die Natronlauge tiefer eingreifend wirkt und die zuerst entstehenden Producte, wahrscheinlich eine Tri- und eine Tetrachlorerotonsäure, sich zersetzen. Wir geben aber die Hoffnung nicht auf, diese interessanten Säuren doch noch zu erhalten.

*Einwirkung von Chlorkalk auf Pentachlorresorcin.*

Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ .

Das Pentachlorresorcin wird möglichst fein zerrieben unter Zusatz von Eis mit verdünnter Chlorkalklösung (1.12—1.15 pCt.  $\text{ClOH}$  enthaltend) übergossen. Auf 1 Th. des Ketonchlorid sind etwa 30 Th. jener Lösung erforderlich. Die Einwirkung ist sehr energisch, es findet starke Erwärmung und stürmische Entwicklung von Kohlensäure statt; beim Stehen scheiden sich in reichlicher Menge weisse glänzende Blättchen der freien Säure ab, man säuert mit Salzsäure stark an, um den Rest der Säure abzuscheiden, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser um. Die Ausbeute ist eine gute, 70 bis 80 pCt. der berechneten.

Die Säure bildet weisse atlasglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, schmilzt bei  $126^\circ$ , ist in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich, ziemlich löslich in Benzol und in heissem Wasser, wenig löslich in Benzin. Aus Benzol krystallisirt sie in dünnen stark glänzenden Tafeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_3\text{H}_2$  Proc.: C 23.83, H 0.79, Cl 56.32; gef. Proc.: C 23.82, H 0.92, Cl 56.47, 56.25.

Die Säure spaltet sich leicht in Chloroform und Monochlormaleinsäure, löst man sie in überschüssigem kohlen saurem Natron, so fällt sie bei sofortigem Ansäuern unverändert aus, bleibt die Lösung stehen, so tritt Zersetzung ein, rasch erfolgt dieselbe mit Natronlauge. Durch Sättigen der Säure mit kohlen saurem Baryt kann man das Baryumsalz erhalten, dasselbe ist leicht zersetzlich und wird durch Alkohol nicht gefällt.

*Methylester.* Durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Derbe, farblose Tafeln vom  $71^\circ$  Schmelzpunkt.

Analyse: Ber. f.  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{CH}_3$  Proc.: Cl 53.35; gef. Proc.: Cl 53.47.

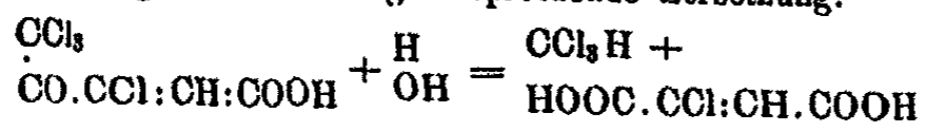
Dieselbe Säure erhält man, wenn die aus Pentachlorresorcin mit Hilfe von Natriumacetat und von Chlorkalk in essigsaurer Lösung dargestellten Säuren  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_3\text{O}_3$  und  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}_3$  mit verdünnter Chlor-

kalklösung behandelt werden. Die Einwirkung verläuft leicht und glatt, die Reaction selbst, sowie ihre Bedeutung für die Auffassung dieser beiden Säuren ist in der Einleitung bereits besprochen worden.

*Verhalten der Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure gegen Alkali.*

Monochlormaleinsäure,  $\text{HOOC.CH:CCl.COOH}$ .

Man löst die Trichloracetylchloracrylsäure in überschüssiger 10procent. Sodalösung und lässt 24 Stunden stehen. In der Regel ist die der folgenden Gleichung entsprechende Zersetzung:



dann vollendet, was man daran erkennt, dass die Lösung durch Natronlauge nicht getrübt wird, ist dieses der Fall, so setzt man noch Sodalösung zu und lässt wieder stehen. Alsdann wird Salzsäure im Ueberschuss zugefügt und 12 bis 15 mal mit Aether ausgezogen, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet, abdestillirt und das hinterbliebene Oel über Schwefelsäure gestellt; es erstarrt nach einiger Zeit zu einer weissen, harten Masse.

So dargestellt ist die Säure schon verhältnissmässig rein; zur völligen Reinigung krystallisirt man aus Aether-Benzin oder auch aus Aether allein; man erhält weisse Krystallkrusten oder eine aus weissen Nadeln bestehende voluminöse Masse.

Der Schmelzpunkt der Monochlormaleinsäure ist nicht scharf, bei  $95-96^\circ$  sintert sie zusammen, schmilzt dann allmählich und ist bei  $108^\circ$  völlig geschmolzen.

Zur Analyse wurde im luftverdünnten Raume getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_4$  Proc.: C 32.17, H 2.00, Cl 23.56 gef. Proc.: C 31.90 H 2.32, Cl 23.45.

In Aether, Alkohol, Eisessig ist die Säure leicht löslich, in Benzin und Petroleumäther unlöslich, in feuchter Luft zieht sie Wasser an. Beim Erhitzen auf  $180^\circ$  tritt Abspaltung von Wasser ein, es bildet sich das ölige unzersetzt flüchtige Anhydrid.

Von Salzen haben wir das saure Kaliumsalz und das Baryumsalz dargestellt, welche die Säure sehr gut charakterisiren.

*Saures Kaliumsalz*,  $\text{C}_2\text{ClH} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOK} \end{cases}$  Sternförmig gruppirte farblose Nadeln, in 4-5 Th. Wasser löslich.

Analyse: K 20.74; gef. Proc.: 20.79.

*Baryumsalz*,  $\text{C}_2\text{ClH} \begin{cases} \text{COO} \\ \text{COO} \end{cases} \text{Ba}, 2 \text{H}_2\text{O}$ . Durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, in heissem nur wenig mehr als in kaltem. Beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in weissen

lockeren Krystallrinden aus, welche von verdünnter Salzsäure erst beim Erwärmen zersetzt werden. Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  verliert das Salz Krystallwasser, beim Liegen an der Luft wird wieder Wasser aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $\text{BaC}_4\text{HClO}_4$  Proc.: Ba 47.66, Cl 12.42; gef. Proc.: Ba 47.26, Cl 11.88. Das lufttrockene Salz verlor 10.20 pCt. Wasser, während sich für 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  11.20 pCt. berechnen.

In der Literatur liegen Angaben von Carius<sup>1)</sup> und von Perkin<sup>2)</sup> über die Chlormaleinsäure vor, welche indessen unter sich wenig stimmen. Carius will die Säure bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure auf Benzol erhalten haben, er beschreibt die Säure selbst, sowie das saure Kaliumsalz und das Baryumsalz. Perkin erhielt die Säure durch Erhitzen der Chlorfumarsäure und Lösen des Anhydrids in Wasser. Die Säure wird nicht beschrieben, sondern nur das saure Kaliumsalz, dessen Eigenschaften mit dem von uns dargestellten übereinzustimmen scheinen.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir Chlormaleinsäure aus Chlorfumarsäure dargestellt und in saures Kaliumsalz und Baryumsalz übergeführt; unsere Beobachtungen folgen hier.

#### Monochlormaleinsäure aus Chlorfumarsäure.

Die nach Perkin aus Weinsäure dargestellte Chlorfumarsäure zersetzt sich bei der Destillation nicht glatt in Wasser und Chlormaleinsäure-Anhydrid, ein Theil destillirt unverändert mit über, was auch Kauder<sup>3)</sup> beobachtet hat. Derselbe macht sogar die Bemerkung, dass ihm die Reindarstellung der Chlormaleinsäure aus Chlorfumarsäure nicht gelungen sei, er habe sie namentlich nicht frei von Chlorfumarsäure erhalten können.

Es ist indessen leicht, die Chlormaleinsäure rein darzustellen, man braucht das mit Chlorfumarsäure verunreinigte Anhydrid nur der Destillation im luftverdünnten Raum zu unterwerfen, um es rein zu erhalten. Bei einer Oelbadtemperatur von  $125^{\circ}$  kocht es unter 25 mm Druck bei  $95^{\circ}$ ; Chlorfumarsäure destillirt nicht mit über.

Die durch Lösen des Anhydrids in Wasser erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Benzin beim Schmelzen dieselben Erscheinungen wie unsere Säure, sie sinterte bei  $95^{\circ}$  zusammen und war bei  $106^{\circ}$  völlig geschmolzen.

Aus der Säure wurde das saure Kaliumsalz und das Baryumsalz dargestellt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 217.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. Soc. 53, 695.

<sup>3)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 31, 1.

Das saure Kaliumsalz zeigte dieselben Krystallformen wie das oben beschriebene; es enthielt kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_4ClH_2O_4K$  Proc.: K 20.74; gef. Proc.: 20.47.

Das Baryumsalz enthält wie unser Salz 2 Mol. Krystallwasser, es war im kalten und warmen Wasser ziemlich gleich löslich und wurde durch Abdampfen der wässrigen Lösung in weissen Krystallrinden erhalten, welche unserem Salze durchaus glichen.

Analyse: Ber. für  $C_4ClHO_4Ba, 2H_2O$  Proc.:  $H_2O$  11.20; gef. Proc.:  $H_2O$  10.45. Ber. für  $C_4ClHO_4Ba$  Proc.: Cl 11.03; gef. Proc.: 11.15.

Hiernach kann kein Zweifel obwalten, dass die aus dem Pentachlorresorcin auf angegebenem Wege erhaltene Säure identisch ist mit der von Perkin erhaltenen Chlormaleinsäure.

Die von Carius erhaltene Säure kann keine reine Chlormaleinsäure gewesen sein; der Schmelzpunkt wird zu  $171-172^\circ$  angegeben, bei  $180^\circ$  soll Sieden unter Bildung des Anhydrids eintreten. Das saure Kaliumsalz enthielt 1 Mol.  $H_2O$  und war schwer löslich, während das 5 Mol. enthaltende Baryumsalz als leicht löslich beschrieben wird. Dass Salze unter anderen Bedingungen einen andern Krystallwassergehalt zeigen können, ist bekannt, aber der hohe Schmelzpunkt spricht gegen das Vorhandensein von reiner Chlormaleinsäure. Die Bildung dieser Säure unter den von Carius eingehaltenen Bedingungen ist übrigens recht gut möglich; als Hauptproduct erhielt er Trichlorphenomalsäure (Trichloracetylacrylsäure<sup>1)</sup>), als Nebenproduct eine chlorhaltige Säure, welche ihm mit Baryhydrat die vermeintliche Chlormaleinsäure lieferte. Ist letztere thatsächlich entstanden, so wird Carius wohl eine chlorirte Trichloracetylacrylsäure, möglicherweise die oben von uns beschriebenen, in unreinem Zustande unter Händen gehabt haben.

*Einwirkung von Chlorkalk auf die aus Hexachlorresorcin dargestellten Säuren.*

Da die durch Aufnahme von Wasser aus Hexachlorresorcin entstehende Säure  $CCl_2H.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$  bei der Einwirkung von Chlorkalk übergeht in die Säure  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ , so kommt für die weitere Einwirkung nur diese in Betracht. Sie entsteht leicht direct aus Hexachlorresorcin<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Chlorkalk und so lassen sich die zu besprechenden Reactionen auch mit diesem Ketochlorid durchführen.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, können die obigen Verbindungen nicht zu  $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$  oxydirt werden, man erhält je nach den Bedingungen hauptsächlich Dichlor-

<sup>1)</sup> Kekulé und Strecker, Ann. Chem. Pharm. 223, 175.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2694.



maleinsäure oder ein Perchlorketon,  $C_5Cl_8O$ . Die Dichlormaleinsäure,  $HOOC.CCl:CCl.COOH$ , ist natürlich ein Spaltungsproduct der intermediär entstehenden Säure  $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$ , man erhält sie, wenn Hexachlorresorcin oder die durch Aufnahme von Wasser resp.  $ClOH$  daraus entstehenden Säuren mit einem grossen Ueberschuss von verdünnter Chlorkalklösung in Berührung bleiben. Es findet bald Abscheidung von kohlensaurem Kalk statt, dem sich etwas Keton,  $C_5Cl_8O$ , beimengt. Ist die Einwirkung beendigt, so wird filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Wir haben die Dichlormaleinsäure in allen Fällen durch das Baryumsalz und das Silbersalz nachgewiesen, beide sind so charakteristisch, dass Zweifel ausgeschlossen sind, in den Silbersalzen ist überdies das Silber bestimmt worden.

Das Keton,  $C_5Cl_8O$ , entsteht, wenn die oben erwähnten Verbindungen in etwas Essigsäure gelöst, mit verdünnter Chlorkalklösung zusammengebracht werden; kohlensaurer Kalk und ein stark lichtbrechendes Oel scheiden sich ab, man zieht letzteres mit Aether aus, trocknet und destillirt im luftverdünnten Raum; unter 25 mm Druck kocht die Verbindung bei  $158-159^\circ$ , sie bildet ein farbloses, sehr stark lichtbrechendes Oel von charakteristischem Geruch.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_8O$  Proc.: C 16.68, Cl 78.86; gef. Proc.: C 16.38, Cl 78.26, H 0.12.

Dieses Spaltungsproduct des Hexachlorresorcins ist identisch mit der Verbindung, welche Zincke und v. Lohr<sup>1)</sup> aus dem Pentenderivat  $\begin{matrix} CCl.CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CCl.CO \end{matrix} > CCl_2$  erhalten haben und genau so wie dort, liegt auch hier für dasselbe die Formel:  $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_3$  am nächsten, welche aber in keiner Weise die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers erklärt und nicht ohne Weiteres angenommen werden darf.

*Ueberführung der Säure  $C_6Cl_7HO_3$  aus Hexachlorresorcin in Perchloracetylacrylsäure,  $CCl_3.CO.CCl:CCl.COOH$ .*

Man lässt auf die Säure  $C_6Cl_7HO_3$  kohlensaures Natron einwirken, säuert mit Salzsäure an, zieht das entstandene Product mit Aether aus und oxydirt es vorsichtig mit Chlorkalklösung. Der muthmaassliche Verlauf der Reaction ist in der Einleitung besprochen worden<sup>2)</sup>, der Erfolg hängt davon ab, dass die Sodalösung nicht zu energisch einwirkt und niemals in grösserem Ueberschuss vorhanden ist, da sonst Spaltung der Säure  $C_6Cl_7HO_3$  in Chloroform und Perchlorglu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2234.

<sup>2)</sup> Vergl. auch die folgende Abhandlung.

aconsäure stattfindet<sup>1)</sup>, ganz kann man übrigens diese Wirkung des kohlensauren Natrons nicht verhindern.

Am besten verfährt man so, dass die Säure mit Wasser übergossen und nun  $\frac{1}{8}$  der berechneten Menge Soda (3 Aequivalente) zugesetzt wird, wodurch nur ein Theil der Säure in Lösung geht, nach einiger Zeit setzt man das zweite Drittel zu und dann den Rest langsam in kleinen Quantitäten; eine Neutralisation wird aus den oben angeführten Gründen so nicht erreicht, man muss zur Beendigung der Reaction noch soviel Sodalösung zusetzen, dass die Flüssigkeit dauernd schwach alkalisch bleibt, dann wird mit Salzsäure versetzt, mit Aether ausgezogen und durch Chlorkalk vorsichtig oxydirt. Beim Ansäuern scheidet sich ein Theil der entstandenen Säure aus, der Rest wird mit Aether ausgezogen.

Die so erhaltene Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der von Zincke und v. Lohr<sup>2)</sup> beschriebenen Perchloracetylacrylsäure überein, sie krystallisirt mit Wasser, schmilzt wasserhaltig bei  $50^{\circ}$  und nach dem Trocknen bei  $83-84^{\circ}$ , mit Alkali spaltet sie Chloroform ab. Da ein Zweifel an der Identität beider Säuren nicht aufkommen kann, so haben wir uns mit diesen Versuchen begnügt.

*Einwirkung von Chlorkalk auf die beiden aus Pentachlororcin entstehenden Säuren. Ueberführung derselben in Trichloracetylchloromethacrylsäure und Chlorcitronsäure.*

Die von Zincke und v. d. Linde<sup>3)</sup> aus dem Pentachlororcin dargestellten Säuren  $C_6Cl_5(CH_3)H_2O_3$  und  $C_6Cl_5(CH_3)HO_3$  lassen sich leicht in ein Derivat der Acetylmethacrylsäure, in die Verbindung  $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).COOH$  überführen. Die erstere Säure  $CCl_2H.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$  geht in essigsaurer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalk in die zweite Säure  $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$  über, welche direct aus Pentachlororcin oder Orcin mit Chlorkalk entsteht. Längere Zeit mit viel verdünnter Chlorkalklösung in Berührung, oxydirt sie sich zu dem Methacrylsäurederivat.

Sicherer kommt man zum Ziel, wenn man die mit Chlorkalk aus Orcin erhaltene Säure zunächst mit kohlensaurem Natron behandelt und die so entstehende Verbindung dann oxydirt. Man verfährt wie im vorigen Abschnitt angegeben, die Einwirkung der Sodalösung verläuft hier ungleich glatter, nur ein geringer Theil der Säure zersetzt sich unter Abspaltung von Chloroform. Bleibt die alkalische Reaction stehen, so säuert man an, filtrirt die etwa sich abscheidende,

<sup>1)</sup> Zinke und Fuohs, diese Berichte 25, 2697.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2228.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 311.

unzersetzt gebliebene Säure ab und zieht mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein dickes, saures Oel, welches nach dem Lösen in Wasser mit verdünnter Chlorkalklösung oxydirt wird. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann der grösste Theil der entstandenen Säure ab, den Rest entzieht man der Lösung mit Aether. Die Ausbeute beträgt 65 pCt. der berechneten.

Die Trichloracetylchloromethacrylsäure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , krystallisirt aus heissem Benzin-Benzol in farblosen Nadeln oder Prismen, welche bei  $135^\circ$  schmelzen, in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, ziemlich löslich in heissem Wasser und in Benzin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_3$  Proc.: C 27.09, H 1.50, Cl 53.54; gef. Proc.: C 26.73, H 1.54, Cl 53.66.

Versuche, den Methylester mit Salzsäure oder Schwefelsäure darzustellen, gaben kein Resultat.

*Verhalten gegen Natronlauge. Chlorcitronsäure.* Gegen Natronlauge verhält sich die Säure genau so wie die ihr nahe stehenden Säuren, sie spaltet Chloroform ab und geht in eine zweibasische Säure über, die entstehende Säure ist Chlorcitronsäure, während die übrigen hierher gehörigen Säuren Maleinsäure resp. gechlorte Maleinsäuren gegeben haben.

Die Spaltung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Säure in kohlensaurem Natron gelöst und nun so lange Natronlauge zugefügt wurde, bis eine Probe mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab. Das ausgeschiedene Chloroform wurde nicht weiter berücksichtigt, die Flüssigkeit stark angesäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt Chlorcitronsäureanhydrid in Form einer blättrigen Masse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt, wurden perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $101\text{--}102^\circ$  erhalten, während Swarts den Schmelzpunkt zu  $98\text{--}100^\circ$  angiebt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClO}_3$  Proc.: Cl 24.20; gef. Proc.: Cl 23.33.

Abgesehen von dem Schmelzpunkt, den wir etwas höher gefunden haben, stimmen alle unsere Beobachtungen mit den Angaben über das Anhydrid der Chlorcitronsäure überein.

101. Th. Zincke und O. Fuchs: Umwandlung der Ketochloride des Resorcins und Orcins in *R*-Pentenderivate.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die Ketochloride des Resorcins und Orcins lassen sich mit Hilfe der aus ihnen darstellbaren gechlorten  $\delta$ -Ketonsäuren in Chlorderivate des *m*-Diketo-*R*-pentens,  $C_5H_4O_3$ , überführen. Bekannt sind bis jetzt sieben derartige Säuren:

Aus Pentachlorresorcinn	}	$CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ I.
		$CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ II.
aus Hexachlorresorcinn	}	$CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ III.
		$CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ IV.
aus Pentachlororcinn	}	$CHCl_2.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$ V.
		$CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$ VI.
aus Heptachlorresorcinn <sup>1)</sup>		$CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$ VII.

Dass die Säure aus Heptachlorresorcinn leicht in Tetrachlor-diketo-*R*-penten,  $C_5Cl_4O_3$ , übergeht, haben schon Zincke und Rabinowitsch<sup>2)</sup> bei ihren ersten Untersuchungen über Resorcinn beobachtet, es genügt hier ein einfaches Kochen mit Wasser.

Die übrigen Säuren lassen sich auf diese Weise nicht in *R*-Pentenderivate umwandeln, wohl aber durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, etwas umständlicher auch durch Behandeln mit kohlen-saurem Natron und Erhitzen der so entstehenden Säuren für sich.

Die durch Sodalösung eintretende Reaction ist schon in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt worden, wir haben sie bis jetzt nicht im Einzelnen verfolgen können, auch die entstehenden Säuren noch nicht in reinem Zustand in Händen gehabt, aber das Verhalten dieser Verbindungen gestattet doch schon einen Schluss auf ihre Constitution.

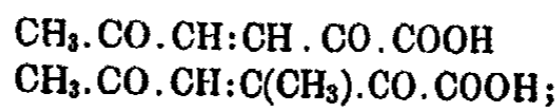
Wir glauben, dass mit Ausnahme der Säure III aus Hexachlorresorcinn, bei welcher die Reaction ganz anders verläuft, die in Rede stehenden Verbindungen im Wesentlichen in  $\delta\alpha$ -Diketosäuren übergehen. Nebenreactionen bleiben allerdings nicht aus, so zeigen die Säuren, welche  $CCl_3.CO$  enthalten, Neigung, Chloroform abzuspalten, namentlich ist dieses bei der Säure IV der Fall. Auch die Säure V aus Orcinn unterliegt einer Nebenreaction, aber die Bildung

<sup>1)</sup> Eine Säure  $CCl_2H.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$  hat bis jetzt aus dem Heptachlorresorcinn nicht dargestellt werden können. Mit essigsäurem Natron kann man allerdings Spaltung erreichen, gegen alles Erwarten wird aber gleichzeitig Chlor eliminiert, man erhielt die Säure:  $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.COO$  (I). Ber.: Cl 59.03; gef. Cl 58.73, 58.95.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 919.

einer  $\delta\alpha$ -Diketonsäure lässt sich bei ihr doch constatiren. Die aus Heptachlorresorcin entstehende Säure, welche im Gegensatz zu den übrigen Säuren der Grenzreihe angehört, hat sich bis jetzt nicht in eine Diketonsäure umwandeln lassen, sie wird durch Soda sofort in Chloroform und Pentachlorglutarsäure gespalten<sup>1)</sup>.

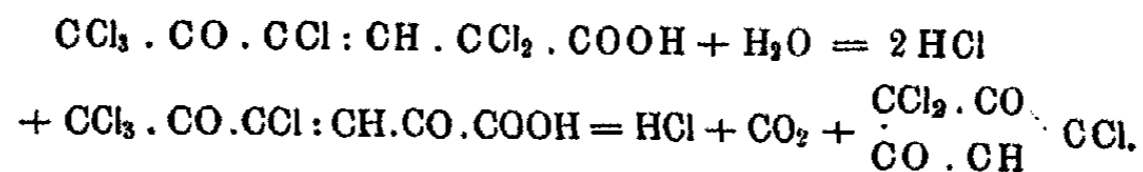
Die von den sechs ungesättigten Ketonsäuren ableitbaren Verbindungen können auf die folgenden beiden Säuren zurückgeführt werden:



es sind Halogenderivate derselben.

Die Gründe, welche uns zur Annahme solcher Diketonsäuren führen, sind folgende: Treten Nebenreactionen in den Hintergrund, so werden für 1 Aeq. Säure, um Neutralisation zu erreichen, mehr als 3 Aeq. Soda verbraucht, d. h. es spalten sich 3 Mol. Salzsäure ab, deren Chlor aus den Gruppen  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{H}$ ,  $\text{CCl}_2$  stammen kann. Dass  $\text{CCl}_3$  zwei Atome Chlor gegen Sauerstoff austauschen sollte, ist wenig wahrscheinlich, es würde ein Säurechlorid entstehen, welches sich weiter zersetzen müsste. Ist es die Gruppe  $\text{CCl}_2\text{H}$ , welche in Mitwirkung gezogen wird, so muss sich eine Aldehydsäure,  $\text{HOC} \cdot \text{CO}$  enthaltend, bilden; behandelt man aber die fraglichen Säuren mit Chlorkalk, so bilden sich unter Abtrennung von 1 Atom Kohlenstoff als Kohlensäure stets Säuren, welche  $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO}$  enthalten<sup>2)</sup>. Dass diese Gruppe aus  $\text{HOC} \cdot \text{CO}$  durch Einwirkung von Chlorkalk hervorgehen soll, ist nicht denkbar und so bleibt nur  $\text{CCl}_2$  über, welches unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure in  $\text{CO}$  übergeht. Einen weiteren Beweis sehen wir in dem Verhalten der Säuren selbst, beim Erhitzen treten Kohlensäure und Salzsäure aus, es entstehen Diketone, aber keine  $\alpha$ -Derivate, was der Fall hätte sein müssen, wenn die Säuren  $\text{HOC} \cdot \text{CO}$  enthielten.

Die folgenden Formeln drücken den Verlauf der Reaction aus (Säure II als Beispiel):



In ganz ähnlicher Weise wird man die Bildung der Diketone aus den  $\delta$ -Ketonsäuren unter dem Einfluss von Schwefelsäure interpretiren müssen; auch hier werden sich zuerst  $\delta\alpha$ -Diketonsäuren bilden und diese sich dann condensiren. Dass die  $\delta$ -Ketonsäuren zunächst Kohlensäure abgeben und die entstehenden Ketone mit offener

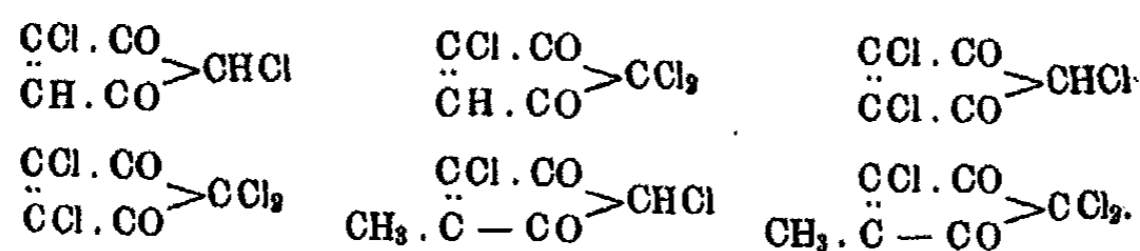
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2226.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber die vorstehende Mittheilung.

Kette unter Austritt von 3 Mol. Salzsäure in die ringförmigen Diketone übergehen, erscheint ganz unwahrscheinlich. Die mit Hilfe von Wasser dargestellten Ketone haben sich durch Schwefelsäure nicht in Diketone überführen lassen. Wohl aber spalten die mit Soda dargestellten Säuren mit Schwefelsäure in Berührung Kohlensäure und Salzsäure ab und gehen, wenn auch nicht glatt, in die Diketone über; es macht sich hier stets ein starker Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar, der übrigens auch bei der directen Ueberführung der  $\delta$ -Ketonensäuren in Diketone auftritt.

Beim Uebergang der Säure aus Heptachlorresorcin in das Diketon  $C_5Cl_4O_2$ , welcher bis jetzt nur durch Kochen mit Wasser erreicht worden ist, wird man ebenfalls als Zwischenproduct eine Diketosäure annehmen müssen.

Auf die angegebene Weise sind die folgenden sechs Verbindungen des *R*-Pentens dargestellt worden:



In den äusseren Eigenschaften zeigen dieselben grosse Aehnlichkeit; sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig, unzersetzt destillirbar, von charakteristischem Geruch, der namentlich beim Erwärmen hervortritt und bei den Perchlorverbindungen am stärksten ist.

Genauer untersucht ist nur die Verbindung  $C_5Cl_4O_2$ <sup>1)</sup>. Bei den übrigen steht die eingehende Untersuchung noch aus; es hat dazu an Material gefehlt, wir haben nur einige Versuche mit *o*-Phenyldiamin anstellen können. Wie es scheint, reagiren von den obigen Verbindungen die, welche  $\text{CO} \cdot \text{CHCl}$  enthalten, glatt mit *o*-Phenyldiamin, während die mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CCl}_2$  schwer in Reaction treten oder harzige Producte liefern.

Wie schon eingangs hervorgehoben worden ist, weicht die Säure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  in ihrem Verhalten gegen Soda von den übrigen Säuren durchaus ab; sie geht nicht in nachweisbarer Menge in eine  $\delta\alpha$ -Diketonsäure über. Neben sauren harzigen Substanzen erhält man einen indifferenten Körper, welcher sich als Perchlorketoiden,  $C_9Cl_6O$ , herausgestellt hat, identisch mit dem von Zincke und Günther<sup>2)</sup> vor Kurzem untersuchten Zeretzungsproduct der beiden *R*-Pentencarbonensäuren,  $C_5Cl_6(OH)COOH$ .

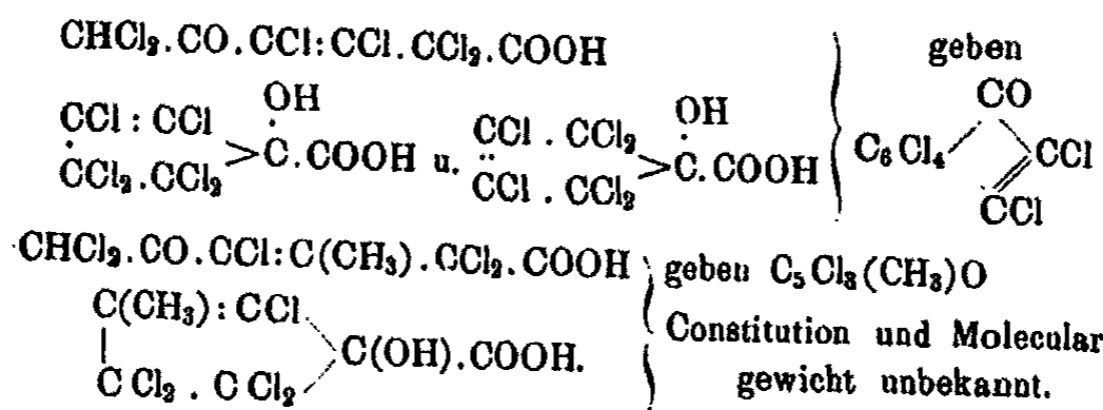
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 916, 25, 2227 u. folg.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 243.

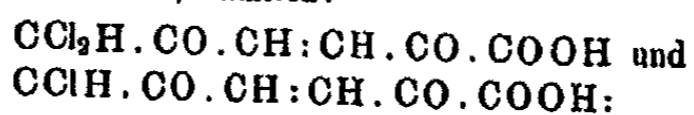
Die Bildung des Perchlorketoindens,  $C_5Cl_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CCl \end{matrix} CCl$ , aus der obigen Säure (Formel III) ist noch weniger zu verstehen, wie die aus den letztgenannten Verbindungen. Allerdings kann man hier wie dort die Bildung eines Zwischenproductes  $\begin{matrix} CCl:CCl \\ CCl:CCl \end{matrix} > CO$  annehmen, von dem sich 2 Mol. unter Austritt von  $COCl_2$  zu dem Indenderivat condensiren könnten; es ist aber wenig wahrscheinlich, dass ein derartiges Keton so reaktionsfähig ist.

Auch die Säure V aus Orcin zeigt ein interessantes Verhalten, neben der  $\delta\alpha$ -Ketonsäure giebt sie einen indifferenten Körper  $C_5Cl_3(CH_3)O$ , der ebenfalls aus einer der *R*-Penteureihe angehörenden Säure, aus  $C_5Cl_3(CH_3)OH \cdot COOH$ , erhalten worden ist. Die in Betracht kommenden Verhältnisse sind bereits von Zincke und v. d. Linde<sup>1)</sup> besprochen worden und brauchen hier nicht wiederholt zu werden.

Aus je zwei resp. drei Säuren von ganz verschiedener Structur sind also dieselben Derivate erhalten worden, aber merkwürdiger Weise sind die aus den analogen Säuren entstehenden Producte durchaus verschieden:



Wie sich aus den obigen Darlegungen ergibt, fassen wir die aus den eingangs erwähnten Ketonsäuren durch kohlensaures Natron entstehenden Säuren als  $\delta\alpha$ -Diketonsäuren auf. Derselben Reihe angehörende Säuren glaubt Hantzsch<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Trichlorphenol in alkalischer Lösung erhalten zu haben, nämlich:



es sind dies die niederen Chlorsubstitutionsproducte der oben erwähnten Säure; sie zersetzen sich ebenfalls beim Erhitzen und geben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 311.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1238.

Diketone, aber nicht unter Austritt von Salzsäure, es entstehen Pentamethylenderivate.

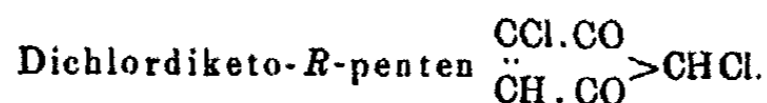
In der Hoffnung, diese Säuren mit den von uns dargestellten verknüpfen zu können, haben wir die erste derselben dargestellt und mit Chlorkalk behandelt, um sie in  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$  (Trichloracetylacrylsäure) überzuführen, was nach den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen möglich sein sollte. Oxydation tritt auch ein, aber der Nachweis jener Säure ist nicht gelungen. Einen Schluss können wir hieraus nicht ziehen, es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, über die Beziehungen der genannten Säuren zu entscheiden.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung der Pentenderivate gelingt am besten mit Hilfe von Schwefelsäure; auf 1 Theil Säure wendet man 10—15 Theile concentrirte Schwefelsäure an. Wichtig ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur, welche aber bei den verschiedenen Säuren nicht gleich ist. Man erhitzt vorsichtig, bis Gasentwicklung eintritt, und hält nun unter häufigem Schütteln die Temperatur ziemlich constant, bis die Säure in Lösung gegangen ist und die Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, mit Wasserdämpfen überdestillirt und dann umkrystallisirt.

Die Ausbeute ist bei den verschiedenen Säuren verschieden; sie bleibt immer in Folge von Nebenreactionen — Auftreten eines Bittermandelölgeruchs — hinter der theoretischen zurück.

Die Methode mit kohlen-saurem Natron liefert weniger gute Resultate; wichtig ist bei diesem Verfahren, dass die zur Zersetzung nöthige Menge von Soda (3 Aequivalente) nur langsam zugesetzt wird, namentlich bei den Säuren, welche  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}$  enthalten; in der Regel ist die Flüssigkeit noch sauer, man macht dann schwach alkalisch, lässt kurze Zeit stehen, versetzt mit Salzsäure, filtrirt wenn nöthig und zieht wiederholt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein dickes saures Oel von mehr oder weniger gelblicher Farbe, durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird es zersetzt und das entstehende Diketon mit Wasserdämpfen überdestillirt.



Aus der Säure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  nach beiden Methoden dargestellt. Die Einwirkung der Schwefelsäure beginnt schon in gelinder Wärme, sie wird bei 90—95° zu Ende geführt. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. der theoretischen.

Das Diketon krystallisirt aus heissem Benzin in ein- bis zwei-centimeterlangen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 89°



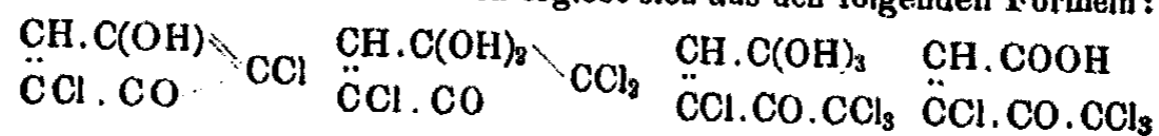
schmelzen. Es sublimirt leicht in feinen Nadeln, kocht ohne Zersetzung. In der Kälte riecht es wenig, beim Erwärmen tritt der charakteristische Geruch der flüchtigen Ketchloride hervor. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Von kohlensaurem Natron wird es nicht angegriffen, Natronlauge löst mit bräunlicher Farbe.

Analyse: Ber. für  $C_5Cl_2H_2O_2$  Proc.: C 36.38, H 1.21, Cl 43.00; gef. Proc.: C 36.25, H 1.37, Cl 42.74.

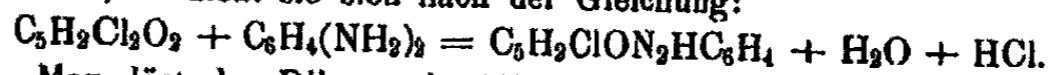
*Einwirkung von Chlorkalk.* Gegen unterchlorige Säure verhält sich die obige Verbindung, als sei sie nach der Formel:  $\begin{array}{c} \text{CH.C(OH)} \\ \text{CCl.CO} \end{array} \text{CCl}$  zusammengesetzt; bringt man sie in Essigsäure gelöst mit Chlorkalk zusammen, so scheiden sich bald schön perlmutterglänzende Blättchen der Säure:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$  ab, der Rest derselben wird nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin erhält man weisse, sich fettig anfühlende Blättchen deren Schmelzpunkt bei  $126^\circ$  liegt; sie stimmen in Allem mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Säure obiger Constitution überein.

Analyse. Ber. Proc.: Cl 56.32; gef. Proc.: Cl 56.37.

Die stattfindende Reaction ergibt sich aus den folgenden Formeln:



*Einwirkung von o-Phenylendiamin.* Diese Reaction ist schon in der Einleitung berührt worden, nach einer Chlorbestimmung zu urtheilen, vollzieht sie sich nach der Gleichung:



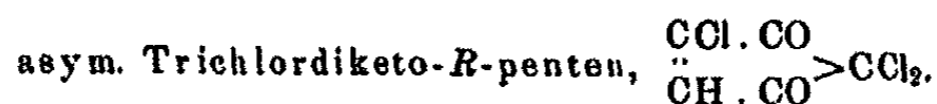
Man löst das Diketon in Alkohol und erwärmt kurze Zeit mit o-Phenylendiamin, es tritt Rothfärbung ein und auf Zusatz von Wasser fällt ein dicker gelber, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Beim Trocknen ändert er die Farbe nicht, liefert aber durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol schöne rothe Nadeln, welche bei  $160^\circ$  anfangen zu schmelzen, aber erst bei  $170^\circ$  unter starkem Aufschäumen und gänzlicher Zersetzung zu völligem Schmelzen kommen.

Analyse. Ber. für  $C_{11}H_7ClN_2O$  Proc.: Cl 16.18; gef. Proc.: Cl 15.89.

Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure geht die rothe Modification wieder in die gelbe Modification über, man erhält feine gelbe Nadelchen, welche, vorher roth werdend, bei  $160-165^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Beide Modificationen geben mit Natronlauge ein gelbes, schwerlösliches Natronsalz, die wässrige Lösung desselben giebt mit Salzsäure einen dicken gelben Niederschlag, welcher durch viel Säure gelöst werden kann; ist der Niederschlag krystallinisch geworden, so

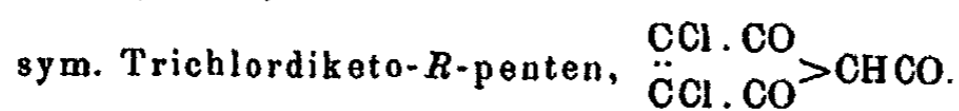
löst er sich langsamer. Eine Veränderung scheint weder durch Alkali noch durch Säure herbeigeführt zu werden.



Lässt sich aus der Säure  $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  sowohl mit Schwefelsäure als auch durch kohlenstoffsaures Natron darstellen. Die Einwirkung der Schwefelsäure tritt erst bei  $140-145^\circ$  ein, die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der berechneten<sup>1)</sup>.

Das Diketon,  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  krystallisiert aus heissem Benzin in wasserhellen derben Nadeln, welche bei  $69^\circ$  schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Im Geruch gleicht es dem vorhergehenden. Kohlenstoffsaures Natron greift es nicht an, Natronlauge wirkt zersetzend. In alkoholischer Lösung mit *o*-Phenylendiamin zusammengebracht, tritt Bräunung ein, ein Azin liess sich nicht abscheiden, es hatten sich nur harzige Producte gebildet.

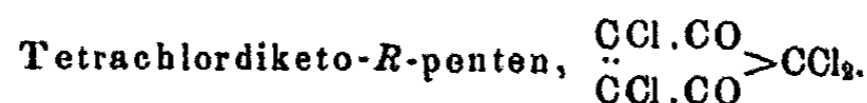
Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  Proc.: C 30.09, H 0.51, Cl 53.35; gef. Proc.: C 29.76, H 0.63, Cl 53.16.



Isomer mit der vorhergehenden Verbindung, aus der Säure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  nur mit Schwefelsäure darstellbar, welche bei  $130-135^\circ$  einwirkt. Die Ausbeute ist schlecht, 10—15 pCt., der theoretischen, es entstehen ölige Nebenproducte, die nach der Destillation mit Wasserdämpfen durch starkes Abkühlen und Auspressen entfernt werden müssen.

Krystallisiert aus Benzin in farblosen bei  $49-50^\circ$  schmelzenden Nadeln, in Bezug auf Löslichkeit und Geruch gleicht es dem vorhergehenden, unterscheidet sich aber dadurch, dass es mit *o*-Phenylendiamin eine in hübschen rothen Nadeln krystallisierende Verbindung liefert; der Schmelzpunkt derselben liegt bei  $190-195^\circ$ , bei  $185^\circ$  tritt aber schon Schwärzung ein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{HO}_2$  Proc.: C 30.09, H 0.51; gef. Proc: C 30.30, H 0.67.



Zuerst aus der Säure  $\text{C}_6\text{Cl}_8\text{H}_2\text{O}_3$  (VII) durch Erhitzen mit Wasser dargestellt und bereits eingehend untersucht<sup>2)</sup>. Aus der Säure

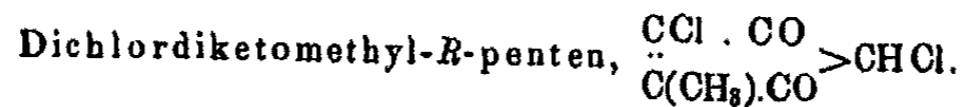
<sup>1)</sup> Bei dem ersten Versuch erhielten wir eine kleine Menge einer gut krystallisierenden Säure als Nebenproduct, später ist dieselbe nicht wieder beobachtet worden.

<sup>2)</sup> Zinke und Rabinowitsch, diese Berichte 24, 916; Zinke und v. Lohr, ebend. 25, 2227.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  kann es mit Schwefelsäure in leidlicher Ausbeute gewonnen werden, man erhält 50—60 pCt. der theoretischen; die Einwirkung findet bei 140—150° statt. Die Methode mit kohlenurem Natron lieferte weniger gute Resultate, da sehr leicht Abspaltung von Chloroform erfolgt.

Das erhaltene Diketoderivat schmolz bei 76° und stimmte in allen Eigenschaften mit dem früher dargestellten überein; *o*-Phenylendiamin wirkt ein, es entstehen aber nur harzige Producte.

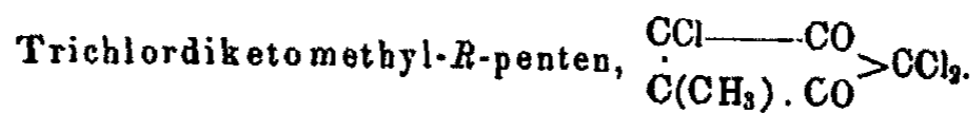
Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$  Proc.: Cl 60.65; gef. Proc.: Cl 60.36.



Vor Kurzem von Zincke und v. d. Linde<sup>1)</sup> beschrieben, welche es aus der Säure  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Hilfe von kohlenurem Natron erhielten, wobei als Nebenproduct eine Verbindung  $\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{CH}_3)\text{O}$  entsteht. Bei Anwendung von Schwefelsäure, welche bei 90—95° einwirkt, entsteht dieses Product nicht, die Ausbeute ist aber trotzdem eine schlechte.

Die Verbindung stellt dünne farblose bei 81° schmelzende Tafeln vor, deren Geruch erst beim Erwärmen deutlich hervortritt. Mit *o*-Phenylendiamin bildet sich in alkoholischer Lösung eine in feinen gelben Nadeln krystallisierende Verbindung, welche ohne aufzuschäumen bei 186° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}_4$  Proc.: Cl 39.63; gef. Proc.: 39.90.



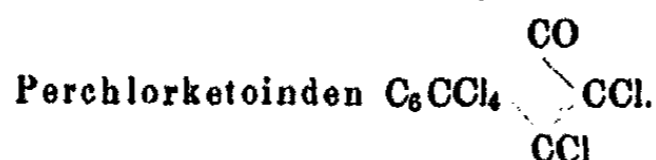
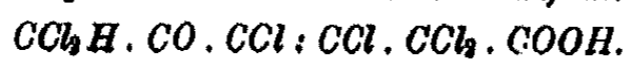
Aus der Säure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Schwefelsäure bei 100° dargestellt; als Nebenproduct wurde ein Mal eine kleine Menge einer gut krystallisierenden Säure erhalten, die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. der berechneten. Auch mit Hilfe von kohlenurem Natron darstellbar, da obige Säure nur wenig Chloroform abspaltet.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen dicken Nadeln oder Säulen, welche bei 64—65° schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, mit Wasserdämpfen weniger leicht flüchtig als die übrigen. Der Geruch ist schwach. Mit *o*-Phenylendiamin bilden sich harzige Producte.

Analyse: Berechnet für  $\text{C}_5\text{Cl}_3\text{H}_3\text{O}_2$  Proc.: C 83.74, H 1.41; gef. Proc.: C 83.37, H 1.74.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26.

Einwirkung von kohlensaurem Natron auf die Säure



Dass die Einwirkung von Sodalösung auf obige Säure zu keinem Pentenderivat führt, wurde bereits erwähnt, das einzig fassbare Product war Perchlorketoinden. Löst man die Säure in kohlensaurem Natron auf, so färbt sich die Lösung sehr bald dunkel, während ein schmutzig brauner Niederschlag sich abscheidet, man hält die Lösung alkalisch und filtrirt nach einigen Stunden den Niederschlag ab. Aus der Lösung fällt Salzsäure schmutzig braune Flocken, aus denen nichts Krystallisirendes abgeschieden werden konnte, der Niederschlag kann, nachdem er durch Digestion mit wenig Alkohol vom Harz befreit ist, aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden, man erhält schöne, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt  $148^\circ$ , welche sich als identisch erwiesen haben mit dem Perchlorketoinden von Zincke und Günther<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{Cl}_6\text{O}$  Proc.: Cl 63.18; gef. Proc.: Cl 62.94.

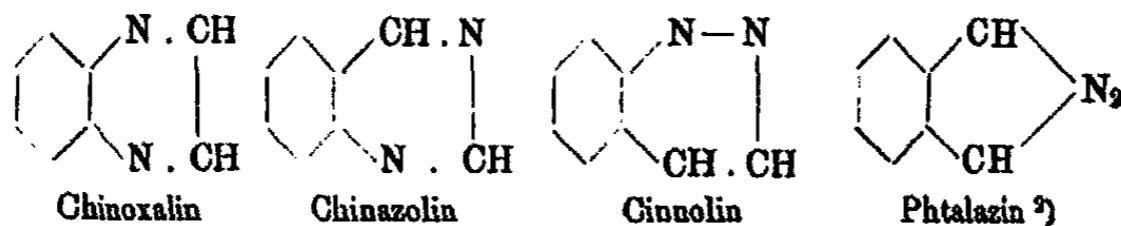
Wir haben den Vergleich sehr sorgfältig durchgeführt, namentlich auch das bei  $237^\circ$  schmelzende Anilid dargestellt, und dieses durch Schwefelsäure in die Oxyverbindung  $\text{C}_8\text{Cl}_5(\text{OH})\text{O}$  übergeführt.

## 102. S. Gabriel und Albert Neumann: Ueber Derivate des Phtalazins und Isoindols. (I)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen von S. Gabriel.)

Wenn in einen Benzolring des Naphtalins für 2 Methingruppen 2 Stickstoffatome eintreten, so wird je nach der Stellung der letzteren eine der folgenden Verbindungen entstehen:



Während die beiden erstgenannten Körper in zahlreichen Repräsentanten existiren, kennt man in der Cinnolinreihe nur die Oxy-

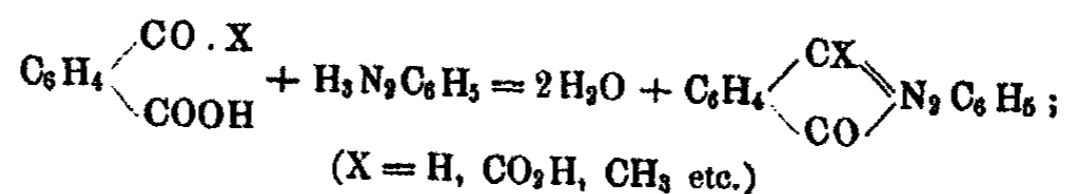
<sup>1)</sup> Am. Chem. 272, 243.

<sup>2)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 19, 766.

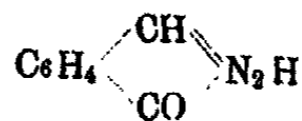
carbonsäure, das Oxy- und Chlorderivat und einige aus letzterem durch Austausch des Chlors gegen gewisse Atomcomplexe erhältliche Verbindungen <sup>1)</sup>.

In der Gruppe des Phtalazins sind dagegen sauerstofffreie Glieder überhaupt noch unbekannt: wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen.

Die schon bekannten sauerstoffhaltigen Phtalazinderivate sind von W. Roser <sup>2)</sup>, C. Liebermann <sup>3)</sup>, R. Henriques <sup>4)</sup>, S. Racine <sup>5)</sup> und K. Tust <sup>6)</sup> durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf aromatische Keton- resp. Aldehyd-o-carbonsäuren nach folgendem Schema erhalten worden:



sie leiten sich also sämtlich von der weiter unten beschriebenen Verbindung



ab, welche Phtalazon <sup>7)</sup> genannt werden mag.

Wir haben diesen Körper aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin nach der Gleichung:



dargestellt und auf analogem Wege aus der Acetophenon-o-carbonsäure

<sup>1)</sup> M. Busch, diese Berichte 25, 2827.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 763.

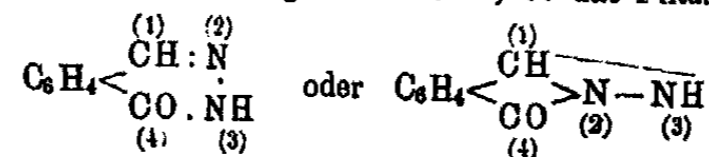
<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 802.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 1610.

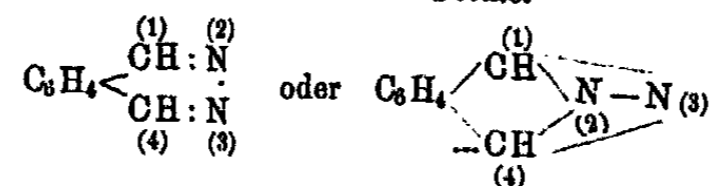
<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, Ref. 378.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 1999.

<sup>7)</sup> Es muss zunächst dahingestellt bleiben, ob das Phtalazon die Formel



(vgl. Racine, Lieb. Ann. 239, 88; Henriques, diese Berichte 21, 1612) und dem entsprechend das Phtalazin die Formel



besitzt.

Die Stellung der Substituenten wird im Folgenden nach Maassgabe der beigefügten Ziffern bezeichnet.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  das 1-Methylphthalazon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N}_2\text{H}$

bereitet.

Beide Ketoverbindungen liessen sich durch Phosphoroxchlorid sehr leicht in sauerstofffreie, chlorirte Phtalazine verwandeln.

Unsere Versuche, durch Reduction der letzteren zu den Phtalazinen selber zu gelangen, sind bis jetzt nicht geglückt: es entstanden vielmehr unter den von uns innegehaltenen Bedingungen neben Ammoniak sauerstofffreie Basen, welche die Gruppierung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \text{N}$  aufweisen und daher als Derivate des Isoindols <sup>1)</sup> bezeichnet werden sollen.

Gleichzeitig mit uns haben die Herren Liebermann und Bistrzycki das Phtalazon bereitet; nachdem sie aber von dem Stande unserer Arbeit Kenntniss erhalten, verzichteten sie in liebenswürdigster Weise darauf, die Verbindung in der von uns angedeuteten Richtung zu untersuchen <sup>2)</sup>.

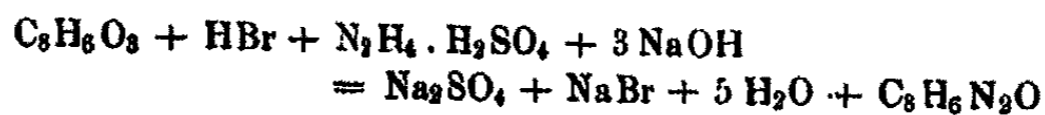
#### I. Phtalaldehydsäure und Hydrazin.

Für die vorliegenden Zwecke bedarf man keiner reinen Phtalaldehydsäure. Man verfährt vielmehr wie folgt. 25 g Phtalid werden bei 140° entweder nach Racine's Vorschrift durch Einleiten von Bromdampf (mittels Kohlensäure) oder noch bequemer durch langsames Eintröpfeln von Brom in  $\alpha$ -Bromphtalid verwandelt. Das nach dem Erkalten erstarrte, fast farblose, krystallinische Product (ca. 40 g) wird in  $\frac{1}{2}$  Liter heissem Wasser auf dem Wasserbade unter Umschwenken gelöst und dann mit der zur Absättigung der entstandenen Bromwasserstoffsäure und Phtalaldehydsäure eben nöthigen Menge conc. Natronlauge versetzt. Nunmehr giesst man in die heisse Flüssigkeit eine heisse Lösung, welche 25 g Hydrazinsulfat und 7.7 g Natronhydrat in etwa 80 ccm Wasser enthält. Die Substanzen sind also in den von der Gleichung

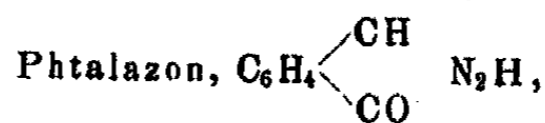
<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Isoindol war zwar schon für die aus  $\omega$ -Bromaceto-phenon und Ammoniak erhältliche, mit Indol angeblich isomere Substanz  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$  vergeben; nachdem sich letztere aber als  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$  (= Diphenylpyrazin, L. Wolff; Diphenylaldin, V. Meyer) erwiesen hat, also mit Indol gar nicht isomer ist, scheint es zweckmässig, den Namen Isoindol für einen Körper

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{matrix} \text{N}(\text{oder } \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}) \text{NH}$ , zu reserviren, welcher zum Indol in derselben Beziehung steht, wie Isochinolin zum Chinolin.

<sup>2)</sup> Hrn. Prof. Th. Curtius sind wir für die Erlaubniss, das Hydrazin in der angedeuteten Richtung zu benutzen, zu bestem Danke verpflichtet.



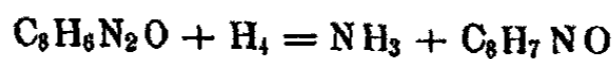
geforderten Mengen vorhanden. Die Mischung erfüllt sich sofort mit einem gelblichen Niederschlage, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade farblos wird und bis auf geringe Mengen eines farblosen, noch nicht näher untersuchten Pulvers wieder in Lösung geht. Man filtrirt die siedend heisse Flüssigkeit ab, worauf das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei glasglänzender, langer Nadeln (ca. 20 g) von



erstarret. Der Körper löst sich in Alkalien und starken Mineralsäuren auf, schmilzt bei  $182^\circ$  und siedet bei  $337^\circ$  [755 mm].

Ber. f.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ : 19.12; gef. 19.15 Proc. N.

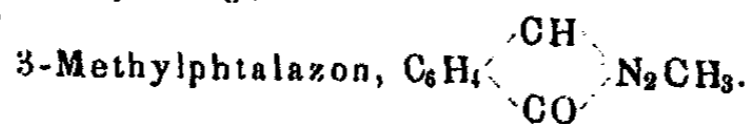
Wenn man die Lösung des Phtalazons in rauchender Salzsäure allmählich mit Zinkschnitzeln versetzt, so wird es gemäss der Gleichung:



in Graebe's Phtalimidin verwandelt; das Phtalazon verhält sich also wie die aus Phtalaldehydsäure und Phenylhydrazin erhaltliche Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  (3-Phenylphtalazon), welche nach Racine zu Phenylphtalimidin reducirt wird.

#### 1. Methylierung des Phtalazons.

2 g Phtalazon werden in 20 ccm Holzgeist unter Zusatz von etwa 2 ccm 40 procentiger Natronlauge gelöst und dann mit etwa 4 g Jodmethyl am Rückflusskühler  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erwärmt. Darauf verjagt man den Methylalkohol und versetzt den syrupösen Rückstand (A) mit starker Kalilauge; es entsteht ein Krystallbrei, den man erwärmt, bis er in ein Oel übergegangen ist. Letzteres erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche man abwäscht und trocknet. Sie destillirt bei  $301^\circ$  (755 mm) als gelbes Oel, welches bald erstarrt, löst sich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist, schwer in Ligroin und schießt aus wenig warmem Essigester in kalkspathähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt  $102-103^\circ$  an. Der Körper ist, wie die Analyse zeigt,



Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ : C = 67.50; H = 5.00 pCt.

Gefunden: C = 67.32; H = 5.14 »

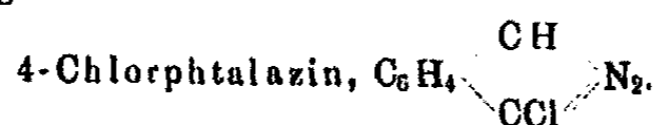
Das 3-Methylphtalazon besitzt basischen Charakter; es löst sich in Salzsäure und liefert ein in überschüssiger Säure schwerlösliches Chlorhydrat.

Als Nebenproduct tritt bei der Bereitung des 3-Methylphthalazons eine jodhaltige Säure auf, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

## 2. Phthalazon und Phosphoroxchlorid.

Phthalazon (10 g) wird mit Phosphoroxchlorid (30 ccm) auf dem Wasserbade  $\frac{1}{4}$  Stunde lang erwärmt; es entsteht vorübergehend eine klare Lösung, welche bald zu einem Brei farbloser, feiner Nadeln erstarrt. Man giesst den Kolbeninhalt unter Umrühren in etwa 200 ccm kaltes Wasser und fügt zu der klaren Lösung unter Kühlung Natronlauge, wodurch sich ein farbloser Krystallbrei ausscheidet; abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thon über Schwefelsäure getrocknet, bildet er eine schwach gelbliche, verfilzte Masse (8.5 g).

Die rohe Substanz verwandelt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit Wasser in ein rothes Harz; kurze Zeit mit Wasser erwärmt geht sie theilweise in Lösung und krystallisirt wieder aus. Sie löst sich leicht in Alkohol und Holzgeist, mässig in Aether, noch weniger in Ligroin, und krystallisirt aus warmem Aether in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $113^{\circ}$ . Die neue Verbindung ist der Analyse zufolge



Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_2$ : N = 17.02; gefunden: 17.04 pCt.

Sie ist eine ausgesprochene Base und löst sich selbst in verdünnten Mineralsäuren mit Leichtigkeit auf. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid schwer lösliche, gelbe Nadelchen, mit Kaliumbichromat orangegelbe, rhombische Täfelchen, mit Pikrinsäure ein feinnadeliges, schwer lösliches Pikrat, und mit Ferrocyankalium ein bräunlichgelbes Krystallpulver.

Das Chloroplatinat  $(\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ist schwerlöslich und bildet feine, verzweigte Nadelchen.

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{PtCl}_6$ : Pt = 26.29; gef.: 25.77 pCt.

### 1. Chlorphthalazin und Natriummethylat

setzen sich beim Kochen ihrer methylalkoholischen Lösung nach wenigen Minuten unter Abscheidung von Kochsalz um. Verjagt man alsdann den Holzgeist und versetzt den Rückstand mit Wasser, so scheiden sich gelbe Oeltröpfchen ab, welche man mit Aether auszieht. Der Auszug liefert nach dem Verdunsten ein gelbes, bald krystallisirendes Oel. Das Product löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und scheidet sich aus siedendem Ligroin, in dem es schwer löslich ist, in gelblichen, zu Gruppen vereinten Nadelchen vom Schmp.  $60-61^{\circ}$  ab. Sie sind der Analyse zufolge:



Berechnet für  $C_9H_9N_3O$ : C = 67.50; H = 5.00 pCt.  
 Gefunden: C = 67.62; H = 5.15 »



Der Körper besitzt schwachen, fruchtartigen Geruch, ist eine ausgesprochene Base und giebt ein Platin-, Gold-, pikrinsaures und ferrocyanwasserstoffsäures Salz, sämmtlich schön krystallisirt, und ein öliges Chromat.

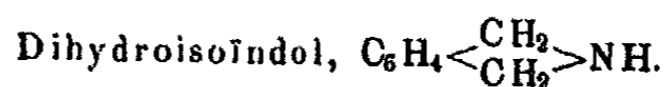
#### 2. Reduction des Chlorphthalazins.

Eine Lösung von 10 g Chlorphthalazin in 60 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) wird ohne Kühlung allmählich mit Zinkschnitzeln versetzt; die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend gelb bis braun, wird aber schliesslich (ev. durch Erhitzen mit Zink auf dem Wasserbade) im Verlauf einer Stunde wieder völlig farblos.

Noch bequemer wird, ohne vorherige Isolirung des Chlorphthalazins, die Reduction in der Weise vorgenommen, dass man den oben erwähnten, aus Phthalazon und Phosphoroxychlorid erhaltenen Brei portionsweise in etwa 100 ccm rauchende Salzsäure einträgt und nun, nachdem sich das Chlorid zersetzt hat, Zinkschnitzel allmählich einwirft.

Man giesst die über dem Zink stehende klare Flüssigkeit ab, übersättigt sie stark mit Alkali und destillirt mit Wasserdampf. Das stark alkalisch reagirende Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingeeengt, worauf beim Erkalten rings ausgebildete, derbe, farblose Krystalle eines Chlorhydrates anschliessen (ca. 3.5 g). In der Mutterlauge ist reichlich Salmiak enthalten.

Aus dem Chlorhydrat wird durch Kali eine ölige Base abgeschieden, welche nach dem Trocknen mit metallischem Natrium bei  $213^\circ$  unter 762 mm Druck destillirt, sich in Wasser leicht löst, demselben alkalische Reaction ertheilt, dem Benzylamin ähnlich riecht, an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure bald krystallinisch erstarrt und im verschlossenen Gefäss sich allmählich gelb färbt. Die neue Base ist



Ber. für  $C_8H_9N$ : C = 80.67; H = 7.56; N = 11.77 pCt.  
 Gefunden: C = 80.32; H = 7.82; N = 11.97 »

Bei dem Versuch, die Dampfdichtebestimmung nach dem V. Meyer'schen Verfahren bei einer nur ca.  $40^\circ$  über dem Siedepunkt liegenden Temperatur zu bestimmen, wurde zwar nahezu der theoretische Werth erhalten, doch hatte sich die Substanz unter Schwärzung fast völlig zersetzt. Dagegen glückte die Bestimmung nach Hofmann's Verfahren in der Barometerleere bei  $182^\circ$ :

Ber. für  $(C_8H_9N)_2$ : 59.50; gef.: 58.40.

Das oben erwähnte Chlorhydrat der Base schmilzt unter vorangehender Dunkelfärbung bei 255—256° und hat die Formel  $C_8H_9N.HCl$  (ber. 22.83, gef. 22.83 pCt. Cl); das Chloroplatinat,  $(C_8H_9N)_2H_2PtCl_6$  (ber. 29.98, gef. 29.94 pCt. Pt), krystallisirt in orangegelben, flachen Nadeln.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Nitrosamin des Dihydroisoindols,  $C_8H_9N.NO$ , in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 96—97° ab, welche sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen und beim Erwärmen anisähnlich riechen.

Ber. für  $C_8H_9N_2O$ : N 18.92; gef.: N 18.94 Proc.

Bei seinen vergeblichen Versuchen, das Dihydroisoindol (*o*-Xylylenimin) aus *o*-Xylylenbromid und Ammoniak zu gewinnen, hat M. Scholtz<sup>1)</sup> eine Base von der Formel  $(C_8H_9N)_2$  erhalten, welche bei 79—80° schmilzt. Vielleicht wird man Dihydroisoindol aus H. Strassmann's<sup>2)</sup>  $\omega$ -Chlor-*o*-xylylamin,  $ClCH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$ , darstellen können.

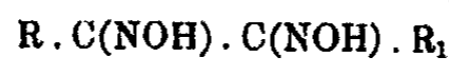
Ob Dihydroisoindol sich unter den Reductionsproducten des Phthalimids vorfindet, wie Bamberger und Müller<sup>3)</sup> vermuthen, muss dahingestellt bleiben; die ihnen zur Verfügung stehende Menge der fraglichen Base reichte nicht zur Analyse hin und war — wenn sie überhaupt aus Dihydroisoindol bestand — jedenfalls nicht rein, da sie ein öliges Nitrosamin lieferte, während das Nitrosamin aus dem reinen Imin sofort krystallisirt.

(Fortsetzung folgt.)

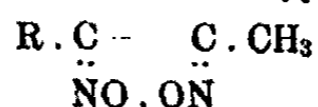
108. Angelo Angeli: Zur Kenntniss der Verbindungen, welche die Gruppe  $C_2N_2O_2$  enthalten.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bekanntlich lassen sich fast alle Verbindungen der Formel



durch Oxydation in die entsprechenden Hyperoxyde überführen; allein erst im vorigen Jahre habe ich gezeigt, dass man aus diesen Körpern durch Reduction die Dioxime wieder gewinnen kann. Ich habe diese Reaction zunächst mit den aromatischen Hyperoxyden der Form

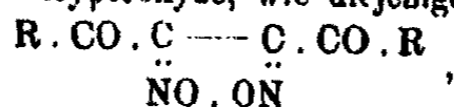


<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 240.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 580.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1893.

und mit dem Hyperoxyd der Benzildioxime ausgeführt und möchte hier zeigen, dass dieselbe einer allgemeineren Anwendung fähig ist, da auch anders gebaute Hyperoxyde, wie diejenigen der Formel



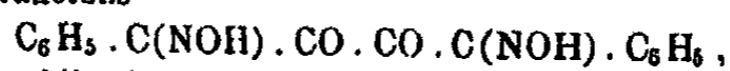
in Dioxime verwandelt werden können.

Dibenzoylglyoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Diese Verbindung entsteht durch Reduction des entsprechenden Hyperoxydes, welches von Hollemann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon bereitet wurde. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung des Hyperoxyds (2.5 g) in Alkohol (60 ccm) unter Abkühlen mit Zinkstaub (4 g) versetzt und hierauf, unter Umschütteln, die berechnete Menge mit Alkohol verdünntem Eisessig (1 g) hinzugefügt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Salzsäure (1 ccm) in Wasser gegossen und der sich ausscheidende Niederschlag abgesaugt. Zur weiteren Reinigung löst man denselben in Kalilauge und fällt die filtrirte orangegelbe Lösung im Kohlensäurestrom. Die mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser scharf ausgewaschene Ausscheidung kann schliesslich aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält auf diese Weise glänzende Nadeln, welche bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen und nach der obigen Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  zusammengesetzt sind.

Analyse: Gef. Proc.: C 64.65, H 4.36, N 9.83; ber. Proc.: C 64.86, H 4.05, N 9.46.

Das Dibenzoylglyoxim ist, wie man sieht, ein Isomeres des kürzlich von A benius und Söderbaum<sup>2)</sup> dargestellten Dioxims des Diphenyltetraketons



welches ausschliesslich bei der directen Behandlung des Diphenyltetraketons mit Hydroxylamin entsteht. Nach dem von mir angegebenen Reduktionsverfahren erhält man somit auch solche Dioxime, die man sonst nur schwerlich hätte auffinden können.

Aus dem Dibenzoylglyoxim lässt sich das ursprüngliche Hyperoxyd zurückgewinnen. Zur Oxydation habe ich in diesem Falle Salpetersäure anwenden müssen, da das in den meisten Fällen gebräuchliche rothe Blutlaugensalz den Dienst versagte.

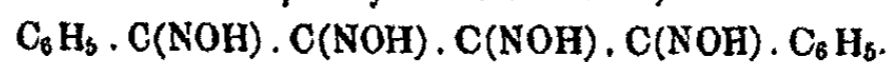
Wenn man das Dioxim in kalte, überschüssige Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) einträgt, so verwandelt es sich in eine teigige, gelbe Masse die binnen Kurzem erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether erhält man den Hollemann'schen Körper, welcher bei 87° schmilzt und alle die von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften besitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2835.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3468.



## Diphenyltetraketoxim,



Die Verbindung, welcher wahrscheinlich obige Constitution zukommt, entsteht aus dem Dibenzoylglyoxim bei Einwirkung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung in der Kälte. Man überlässt die Flüssigkeit sich selber 2 Tage lang und säuert dann mit Essigsäure an. Die weisse Fällung wird mit Wasser und warmem Alkohol, worin sie fast unlöslich ist, ausgewaschen. Man erhält ein weisses Pulver, das bei  $225^\circ$  schmilzt und nach der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  zusammengesetzt ist.

Analyse: Gef. Proc.: N 17.12; ber. Proc.: N 17.17.

Ueber die Oxydationsproducte einiger Verbindungen, welche die die Gruppe  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$  enthalten, werde ich demnächst berichten.

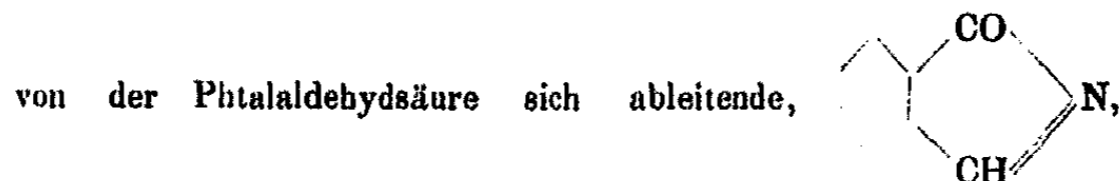
Ich benutze die Gelegenheit, um auf einige im letzten Hefte dieser Berichte (S. 241) enthaltene, gegen mich gerichtete Bemerkungen des Hrn. O. Manasse kurz zu erwidern. Hr. Manasse beklagt sich, dass ich ohne sein Einvernehmen die Umwandlung des Nitrosocampfers in Camphersäureimid beschrieben habe. Ich bedauere zwar, ihm durch meine kurze Publication zuvorgekommen zu sein, muss aber Hrn. Manasse darauf aufmerksam machen, dass es in der von ihm citirten Abhandlung (diese Berichte 22, 532) wörtlich heisst: »Ueber Reactionen und Umwandlungsproducte des Campherchinons hoffen wir bald berichten zu können« etc. Hr. Manasse scheint demnach sich des Wortlautes seiner und Claisen's Abhandlung, die er besonders anführt, nicht ganz richtig zu erinnern, wenn er behauptet, dass er und Claisen sich die weitere Untersuchung des Nitrosocampfers — vor 4 Jahren — ausdrücklich vorbehalten hätten. Hr. Manasse scheint ferner zu glauben, dass ich die besagte Umwandlung von entscheidender Wichtigkeit für die Lösung der Campherfrage halte. Ich habe weder die Brühl'sche, noch irgend eine andere Formel als den »einzig richtigen Ausdruck für die Constitution des Campfers betrachtet«, und habe nur gesagt, dass die von mir beobachtete Reaction beweist, dass die Carboxyle der Camphersäure von der im Campher enthaltenen —  $\text{CH}_2 - \text{CO} -$  Gruppe herrühren. Diese Thatsache steht aber mit einigen von den für die Camphersäure in neuerer Zeit vorgeschlagenen Formeln im Widerspruch.

Bologna, chem. Laborat. der Universität, am 24. Februar 1893.

104. C. Liebermann und A. Bistrzycki: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und des Hydrazins auf Opiansäure und Phtalaldehydsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung am 13. Februar von Hrn. C. Liebermann.]

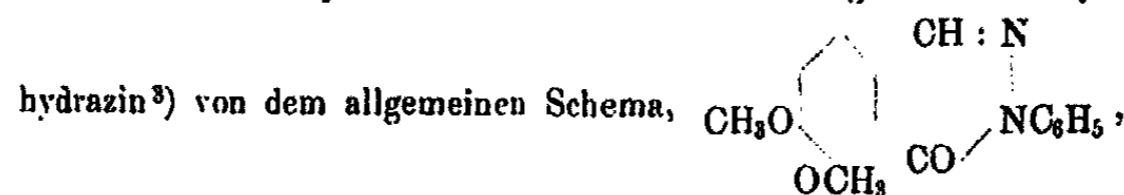
In mehreren früheren, zum Theil schon älteren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, mit welcher Leichtigkeit Opiansäure und Phtalaldehydsäure, wegen der Orthostellung ihrer Carboxyl- und Aldehydgruppe, Ringschliessungen eingehen. Die Fortsetzung dieser Arbeiten schien uns nach einigen Richtungen erwünscht. So hielten wir es z. B. für möglich, dass schon das Ammoniak einen derartigen Ringschluss bewerkstelligen und zu Verbindungen führen könnte, deren einfachste,



sich als *m*-Indolon bezeichnen liesse. Bei dieser Gelegenheit hofften wir auch Aufschluss über die von Wöhler<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Opiansäure auf Ammoniak erhaltene Xanthopensäure zu gewinnen, die er selber nicht genügend untersucht hat, und die auch seitdem unerforscht geblieben ist.

In der That hat uns die Einwirkung von Ammoniak auf die genannten Säuren auch Verbindungen von der Rohformel der erwarteten Metaindolone ergeben. Wie aber das Folgende zeigen wird, gehören diese Verbindungen nicht dieser einfachen Form an, sondern müssen als Polymere etwas anders gedeutet werden.

Auch die früher von dem Einen von uns aus Opiansäure oder deren Substitutionsproducten erhaltenen Verbindungen mit Phenyl-

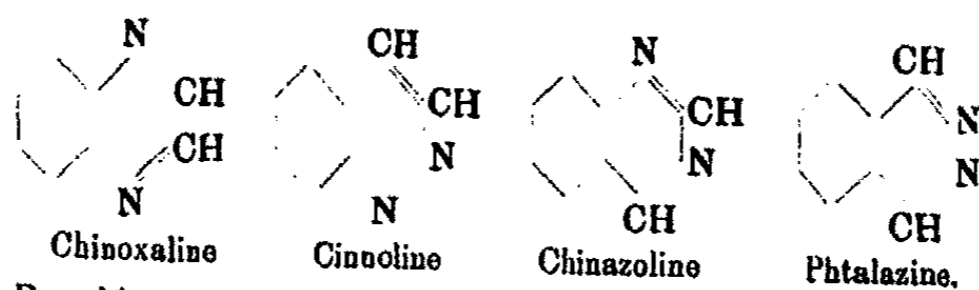


schiene einer erneuten Untersuchung werth. Wird doch mit diesem Schema in seiner einfachsten Form, für welche seiner Zeit der Name »Phtalazin« vorgeschlagen wurde, die Reihe der Benzodiazine vollständig:

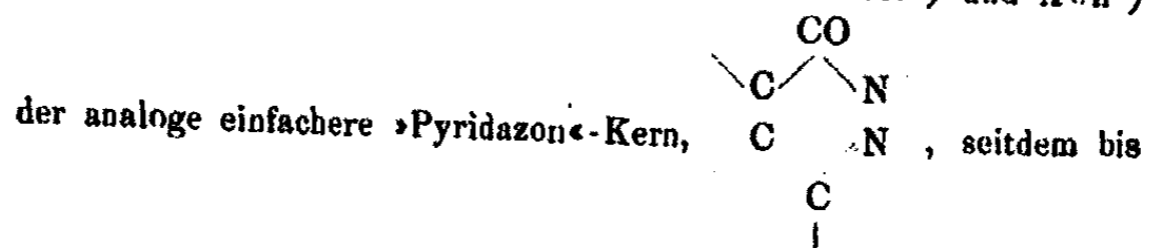
<sup>1)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 19, 763, 2275, 2287. Bistrzycki, diese Berichte 23, 1042; 24, 627; 25, 1984.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 50, 6.

<sup>3)</sup> Das entsprechende Derivat der Phtalaldehydsäure war fast gleichzeitig von Racine (Ann. d. Chem. 239, 80) aufgefunden worden.



Es schien uns daher angezeigt, zu einer einfacheren Form zunächst dadurch überzugehen, dass statt des Phenylhydrazins Hydrazin<sup>1)</sup> zur Anwendung kam; durch geeignete Redaction sollte dann zur Grundform übergegangen werden. Diese Versuche schienen auch dadurch nicht gegenstandslos, dass von Paal<sup>2)</sup>, Emil Fischer<sup>3)</sup> und Ach<sup>4)</sup>



zu einem gewissen Grade erforscht wurde, zumal der letztere Kern ziemlich unbeständig ist, während die naphthalinähnliche Form unserer Verbindungen eine grössere Beständigkeit in Aussicht stellte. Dieser zweite Theil unserer Arbeit erfuhr übrigens vor seiner völligen Erledigung dadurch eine Einschränkung, dass sich herausstellte, dass Hr. Prof. S. Gabriel in ähnlicher Richtung, wie wir, arbeitete und uns in den Resultaten bereits etwas voraus war. Wir werden daher unsere Versuche über die Producte aus Hydrazin und Phtalaldehydsäure hier abbrechen, diejenigen mit der Opiansäure aber gelegentlich fortsetzen, während wir die bisher erlangten Ergebnisse in Folgendem mittheilen.

#### Einwirkung von Hydrazin auf Opian- und Phtalaldehydsäure.

Dimethoxylphtalazon (Opiazon)<sup>5)</sup>,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2$   $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$

Die Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man die heisse, concentrirte, wässrige Lösung von 3 Theilen Opiansäure mit einer eben solchen Lösung von 2 Theilen Hydrazinsulfat und 3 Theilen wasserfreiem Natriumacetat vermischt. Zur Vollendung der Reaction lässt

<sup>1)</sup> Hrn. Prof. Curtius danken wir für die gütige Bereitwilligkeit, mit der er uns die Benutzung des Hydrazins für diesen Zweck gestattete.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 914.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 236, 147.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 253, 44.

<sup>5)</sup> Die aus der Opiansäure stammenden dimethoxylirten Phtalazinverbindungen mögen kürzer als Opiazinverbindungen bezeichnet werden.

man die Mischung noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem schwach siedenden Wasserbade stehen. Hierbei, sowie beim völligen Erkalten scheidet sich die neue Substanz in schönen, oft das ganze Gefäß durchsetzenden langen Nadeln und mit nahezu quantitativer Ausbeute ab. Die Nadeln schmelzen bei ca.  $162^{\circ}$  und verwittern allmählich. Beim Trocknen auf  $100^{\circ}$  verlieren die lufttrocknen Krystalle 1 Mol. Wasser.

Analyse: Gef. Proc.:  $H_2O$  8.06, 8.19; ber. für  $C_{10}H_{10}NO_3 + H_2O$  Proc.: 8.03.

Denselben Wassergehalt behält die wasserhaltige Verbindung auch bei, wenn man sie aus schwachem Alkohol umkrystallisiert. Die entwässerte Verbindung schmolz scharf bei  $166^{\circ}$  und ergab:

Analyse: Gef. Proc.: C 58.00, H 4.97, N 13.50; ber. für  $C_{10}H_{10}NO_3$  Proc.: C 58.25, H 4.86, N 13.59.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem mässig löslich, leicht in Alkohol und Eisessig. Von stärkerer Salzsäure wird sie schon in der Kälte leicht gelöst. Wasser fällt sie aus dieser Lösung. In starker Alkalilauge zerfliesst sie zu einem öligen Kaliumsalz, welches beim Verdünnen mit Wasser die ursprüngliche Substanz alkalifrei wieder ausscheidet. Dieses Salz, sowie ein gleichfalls erhältliches Silbersalz, beruht offenbar auf dem Ersatz des Imidwasserstoffs durch Metall. Jodmethyl verwandelt das Kalisalz zuerst in eine wasserlösliche Verbindung, aus der man ein Methylproduct erhält, das in Nadeln krystallisiert und bei  $138^{\circ}$  schmilzt. Fehling'sche Lösung reducirt das Opiazon auch beim Kochen nicht. Eine Nitrosoverbindung scheint nur vorübergehend zu existieren, sich aber sehr leicht in die Ausgangssubstanz zurück zu zersetzen. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure nitriert sich bei Zusatz von Salpetersäure zu einer aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung.

Acetylopiazon,  $(CH_3O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} CO \cdot NCO \cdot CH_3 \\ CH : N \end{matrix}$ , entsteht,

wenn man 1 Theil Opiazon mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflusskühler kocht. Die beim Erkalten erstarrte Masse krystallisiert aus Benzol in bei  $158$ — $159^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

Analyse: Gef. Proc.: C 58.42, H 5.06, N 11.55; Ber. für  $C_{12}H_{12}N_2O_4$  Proc.: C 58.07 H 4.84, N 11.29.

Dichlordihydroopiazin,  $(CH_3O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} CCl_2 \cdot NH \\ CH : N \end{matrix}$ .

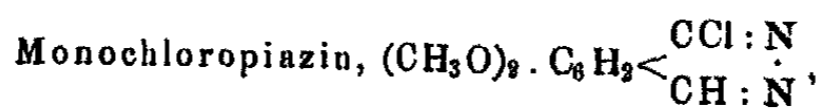
Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wird der Keto-Sauerstoff des Opiazons leicht durch Chlor ersetzt. Zur Gewinnung der Verbindung wird das krystallwasserhaltige Opiazon (1 Gewichtstheil) mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid (1 Gewichtstheil) und 1 Gewichtstheil Phosphoroxychlorid im Oelbade einige Zeit auf  $125^{\circ}$  erbitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Chlorverbindung wird schnell



abgesaugt, mit einem Gemenge gleicher Volume Phosphoroxychlorid und Benzol ausgewaschen und aus siedendem, möglichst wasserfreiem Eisessig umkrystallisirt. So wird sie in Form gelber Krystallwarzen erhalten. Sie schmelzen nach vorheriger Dunkelfärbung bei 260° unter Zersetzung.

Analyse: Gef. Proc.: Cl 25.56; ber. für  $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_2$  Proc.: Cl 27.20.

Der etwas zu niedrig gefundene Chlorgehalt erklärt sich aus der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit. Schon beim Schütteln mit kaltem Wasser verliert die Verbindung viel Salzsäure; setzt man hierbei zur Bindung der letzteren kleine Mengen Sodalösung hinzu, so bleibt als schwachgelbliche, unlösliche Substanz

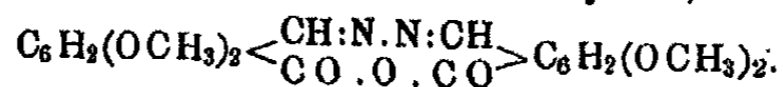


zurück. Mit Alkohol und Eisessig geht es mit gelber Farbe in Lösung. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin lässt es sich reinigen, doch verharzt die Verbindung leicht. Ihr salzsaures Salz giebt mit Platin- und Goldchlorid gelbe Fällungen. Sie schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 152°.

Analyse: Gef. Proc.: Cl 15.27; ber. für  $C_{10}H_9ClN_2O_2$  Proc.: Cl 15.81.

Durch Reduction des Chloropiazins mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung haben wir eine chlorfreie ölige Base erhalten, die sich aber sehr leicht braun färbt und daher noch nicht fertig untersucht worden ist.

Diopianhydrazonsäureanhydrid,



Wenn man etwas abweichend von obiger Darstellungsweise des Opiazons die heisse Lösung von Opiansäure (3 Th. in 80 Th. Wasser) mit der heissen Lösung von Hydrazinsulfat (2 Th.) und krystallisirtem Natriumacetat (2 Th. in 15 Th. Wasser) mischt, und einige Minuten zum Sieden erhitzt, so entsteht neben dem in Lösung gehenden Opiazon eine auch in siedendem Wasser ganz unlösliche Verbindung in nicht unbeträchtlicher Menge. Von dem Opiazon lässt sie sich durch Auskochen mit Wasser, besser mit siedendem Alkohol trennen, in welchem sie im Gegensatz zu ersterer Substanz unlöslich ist. Durch Lösen in heissem Eisessig und Zusatz von Wasser wird sie leicht umkrystallisirt. Sie bildet ein blendend weisses, schweres Krystallpulver, welches bei 225° schmilzt. In Alkali ist die Verbindung unlöslich; gegen Fehling'sche Lösung reagirt sie nicht. Ihre Analyse entspricht obiger Formel.

Analyse. Gef. Proc.: C 60.35 und 60.18, H 4.68 und 4.64, N 7.17 und 7.82; ber. f.  $C_{20}H_{16}N_2O_7$  Proc.: C 60.30, H 4.53, N 7.04.

Phtalazon,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$  . Ganz ähnlich wie bei der Opian-

säure verläuft die Reaction des Hydrazins gegen Phtalaldehydsäure, wenn man die concentrirten, heissen wässrigen Lösungen äquimolecularer Mengen Phtalaldehydsäure und Hydrazinacetat — wie oben hergestellt — vermischt. Der erst entstehende Niederschlag, ein Hydrazon (s. unten) geht bei kurzem Kochen der Flüssigkeit in Lösung. Beim Erkalten derselben krystallisiren glänzende, lange Nadeln, welche zur Analyse nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Analyse: Gef. Proc.: C 65.78, H 4.21, N 19.11; ber. f.  $C_8H_8N_2O$  Proc.: C 65.75, H 4.11, N 19.18.

Die Verbindung entspricht also dem obigen Opiazon, dem sie auch im chemischen Verhalten gleicht, krystallisirt aber im Gegensatz zu letzterem wasserfrei. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei  $183-184^\circ$ , sublimirt aber schon bei  $100^\circ$  in kleinen Prismen. In der Wärme ist sie sehr leicht in Alkohol oder in Benzol, leicht auch in Wasser löslich.

Phtalazonsilber,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \text{Ag} \\ \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$  , wird als dicker, weisser

Niederschlag erhalten, wenn man zu einer warmen, wässrigen Phtalazonlösung ammoniakalische Silbernitratlösung setzt. Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln. In kaltem Wasser ist es unlöslich.

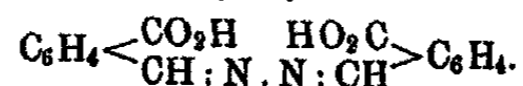
Analyse: Gef. Proc.: Ag 42.44; ber. für  $C_8H_8N_2AgO$  Proc.: Ag 42.69

Acetylphthalazon,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \\ \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$  , wurde durch kur-

zes Kochen von Phtalazon mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus dem Anhydrid krystallisirt es beim Erkalten aus. Aus Benzol erhält man es in kleinen Prismen vom Schmp.  $132-133^\circ$ . Auch aus siedendem Wasser lässt es sich umkrystallisiren.

Analyse: Gef. Proc.: N 15.35; ber. für  $C_{10}H_8N_2O_2$  Proc.: N 14.89.

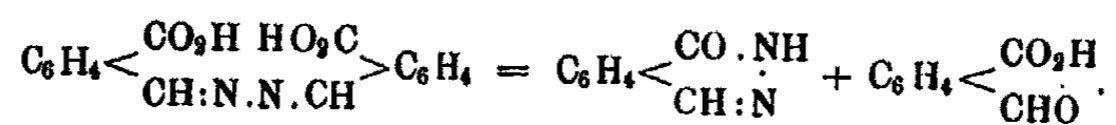
Diphtalaldehydhydrazonsäure,



Wie schon erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Hydrazinacetat auf Phtalaldehydsäure zunächst nicht das Phtalazon, sondern ein Hydrazon. Dasselbe wird rein erhalten, wenn man kalte gesättigte Lösungen der Säure (2 Mol.) und des Hydrazinsalzes (1 Mol.) mit einander vermischt. Es fällt dann als schwach gelblicher dicker Niederschlag in mikroskopischen Nadeln aus. Da es in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, wurde es zur Analyse durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

Analyse: Gef. Proc.: C 65.35, H 4.28, N 9.36; ber. f.  $C_{16}H_{12}N_2O_4$  Proc.: C 64.86, H 4.05, N 9.46.

Die Diphtalaldehydhydrazonsäure schmilzt bei  $211^{\circ}$ . Fehling'sche Lösung reducirt sie auch in der Hitze nicht. Bei längerem Kochen mit Wasser geht sie unter Abspaltung von Phtalaldehydsäure in Phtalazon über:



Diphtalaldehydhydrazonsaures Silber fällt als weisser, flockiger Niederschlag bei Zusatz von Silberlösung zur ammoniakalischen Lösung der Hydrazonsäure.

Analyse: Gef. Proc.: Ag 41.50; ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O_4Ag_2$  Proc.: C 42.35.

#### Einwirkung von Ammoniak auf Opian- und Phtalaldehydsäure.

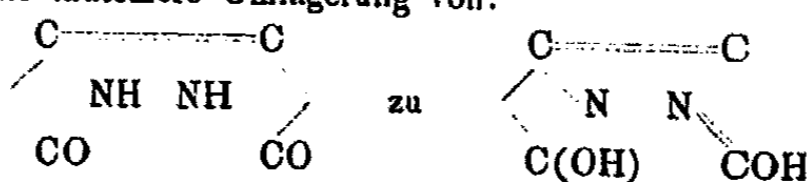
Wöhler erhielt von der Opiansäure zwei Verbindungen mit Ammoniak; das Opiammon, welches durch Verdunsten der Lösung von Opiansäure in Ammoniak entsteht, und welchem man aus Wöhler's Analysen wohl mit Recht gewöhnlich die Formel eines Diopianylimids  $[C_6H_2(OCH_2)_2(COH)(CO)_2NH]$  zuschreibt, und die aus diesem durch Einwirkung von Alkalien entstehende Xanthopensäure, die Wöhler von der Opiansäure nicht zu trennen und daher auch nicht zu analysiren vermochte. Aus Phtalaldehydsäure erhielt Racine<sup>1)</sup> durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung eine Säure, welche er als Hydrobenzamidtricarbonsäure  $(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ CO_2H \end{array} \right\rangle)_3 \cdot N_2$  auffasst.

Bei unseren Versuchen haben wir die Einwirkung des Ammoniaks zunächst dadurch verstärkt, dass wir auf die Säuren starkes alkoholisches — am besten methylalkoholisches — Ammon 6—8 Stunden im Rohr einwirken liessen. Dabei scheidet sich aus der Lösung eine dem Aussehen nach ziemlich beträchtliche Menge eines unlöslichen Krystallpulvers ab, welches bei der Opiansäure aus hübschen, tief citronengelben Nadeln mit desgleichen helleren gemischt besteht, während es bei der Phtalaldehydsäure weniger stark gelb gefärbt ist. Die gewogenen Ausbeuten sind aber doch sehr gering, bei der Phtalaldehydsäure betragen sie nur zwischen 5—10 pCt. der angewandten Substanz und es gelang auch nicht, sie durch Abänderung des Verfahrens zu steigern. Bei der Opiansäure erwies es sich dagegen als vorthellhaft, mit wässrigem Ammon zu arbeiten und die Röhren statt bei  $160^{\circ}$  2—3 Tage lang im siedenden Wasserbad zu erhitzen; der Röhreninhalt erschien dann von der ausgeschiedenen neuen Verbindung wie erstarrt, und die Ausbeute stieg auf 20 pCt.



oranger Farbe und Fluorescenz löst, welche Lösung durch Salpetersäure,<sup>1)</sup> königsblau wird. Einen Augenblick dachten wir sogar an eine mögliche Identität beider Substanzen, trotz der etwas abweichenden Angabe über die Lösungsfarbe in Schwefelsäure; der Stickstoff hätte dann durch das Cyankalium eingeführt und übersehen sein müssen. Die directe Darstellung und der Vergleich der Substanz von Goldschmiedt und Egger mit der unsern zeigte uns aber, dass Goldschmiedt und Egger's Angaben durchaus correct sind und ihre Substanz stickstofffrei ist. Beide Substanzen müssen sich aber hiernach in ihrer Constitution sehr nahe stehen.

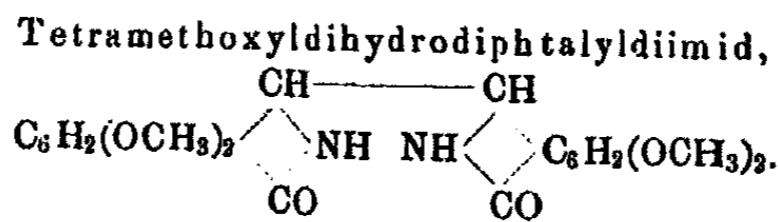
Diesem Zusammenhang trägt unsere Formel durchaus Rechnung. Denn während sie einerseits ein dimoleculares Dimethoxymeta-indolon darstellt, lässt sie sich andererseits gemäss der Formel von Goldschmiedt und Egger, nämlich als deren Diimid betrachten, in dem die tautomere Umlagerung von:



stattgefunden hat. Als das Imid selbst kann die Verbindung nicht wohl angesehen werden, da sie keinerlei Kennzeichen auf Imidwasserstoff giebt.

Allerdings konnten wir auch nur wenig andere Reactionen von dieser ebenso widerstandsfähigen wie unlöslichen Verbindung erhalten. Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali brachten wir sie zwar mit oranger Farbe in Lösung, aber die so gebildete Säure, die offenbar nur durch Kalianlagerung entstanden war, ging allmählich theilweise wieder in die Ausgangssubstanz zurück.

Das Tetramethoxyldiphtalyl vermochten wir nicht durch Ammoniak in unsere Substanz überzuführen, dagegen entstand letztere auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Opiansäureanhydrid und Opiansäureäther und - $\psi$ -Aether, aber in keiner besseren Ausbeute als aus Opiansäure selbst.



Die zweite bei der Einwirkung von Ammoniak auf Opiansäure entstehende und von der vorigen Verbindung durch Eisessig getrennte Substanz wird, nachdem aus dieser Lösung beim Abkühlen mitgelöste Spuren der ersteren Substanz sich abgeschieden haben, durch Wasser ausgefällt. Darauf wird sie mit Alkohol, in dem sie unlöslich ist, ausgekocht, und aus wenig Eisessig unter Zusatz von Aether zum

<sup>1)</sup> Wie wir fanden, auch durch Chromsäure.

Krystallisiren gebracht. So wird sie in kleinen hellgelben Nadelchen erhalten, welche bei 249° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: gef. Proc.: C 62.66, 62.31, H 5.31, 5.29, N 7.39; Ber. für  $C_{20}H_{20}N_2O_6$  Proc.: C 62.50, H 5.21, N 7.29.

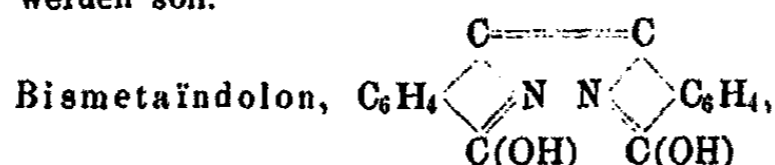
Nach der angenommenen Formel ist diese Substanz die Dihydro-substanz der vorigen; die Reduction geht wohl auf Kosten derjenigen Substanzen vor sich, die bei der Reaction des Ammoniaks auf die Opiansäure in den Mutterlaugen bleiben.

Concentrirte Schwefelsäure löst diese Substanz mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, Salpetersäure bewirkt keine Blaufärbung. Die Substanz besitzt schwachen Basencharakter, indem sie sich in rauchender Salzsäure löst, aus dieser Lösung fällt sie Wasserzusatz wieder. Beim Hinzufügen von Natriumnitrit zu dieser Lösung wird vorübergehend eine sehr leicht wieder zerfallende und daher nicht rein gewinnbare Nitroverbindung erhalten.

Hier sei noch auf die zahlreichen gelben Derivate aufmerksam gemacht, welche die Opiansäure in ihren Phtalamidonen, der Xanthopensäure, dem Tetraoxymethyldiphtalyl, dem Bismethoxymetaïndolon u. a. liefert. In dieser Hinsicht dürfte noch eine beiläufig von uns gemachte Beobachtung von Interesse sein. Erwärmt man nämlich die concentrirt schwefelsaure Lösung der beiden letztgenannten Verbindungen auf gegen 200°, so schlägt die Farbe der Lösung in eine schöne gelbbraune um, und Wasser fällt dann eine Verbindung, welche Beizen ganz nach Art des Gelbholzes (die Thonerdebeize gelb) färbt. Der Vorgang beruht wohl auf der Umwandlung der Methoxyl- in Hydroxylgruppen und verdient für die Erkenntniss der die Thonerdebeizen gelb färbenden natürlichen Farbstoffe Beachtung.

Was schliesslich Wöhler's Xanthopensäure anbetrifft, so haben wir dieselbe ebenso wenig wie er selbst nach seinen Angaben rein gewinnen können; eine ihr ähnliche Säure aus den Mutterlaugen unserer vorgenannten Verbindungen ergab aber Zahlen, welche auf die Formel einer Imidoopiansäure,  $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CHNH \\ CO_2H \end{matrix}$ , stimmten.

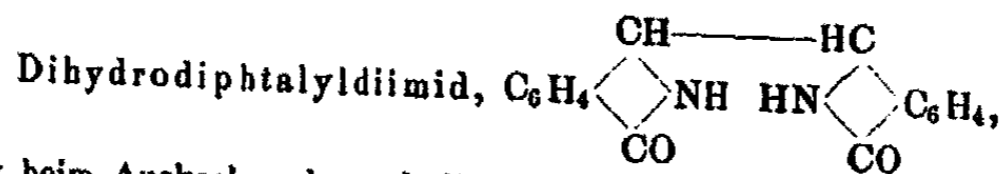
Ganz analog wie bei der Opiansäure verläuft der Vorgang der Einwirkung des Ammoniaks auf Phtalaldehydsäure. Die Untersuchung wurde hier durch die sehr geringe Ausbeute erschwert, so dass nur bezüglich des unlöslichen Ausscheidungsprodukts das Nähere hier angegeben werden soll.



ist in allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich; zur Analyse wurde es aus sehr viel Eisessig umkrystallisirt, aus dem es in mikroskopischen Prismen ausfällt:

Analyse: Gef. Proc.: C 78.22, H 4.22, N 10.58; ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O_2$   
Proc.: C 73.28, H 3.82, N 10.69.

Bei  $330^\circ$  schmilzt das Bismetafndolon noch nicht. In rauchender Salpetersäure löst es sich nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb gefärbt und fluorescirt nicht, auch wird sie durch Salpetersäure nicht blau, sondern schmutzig braun.

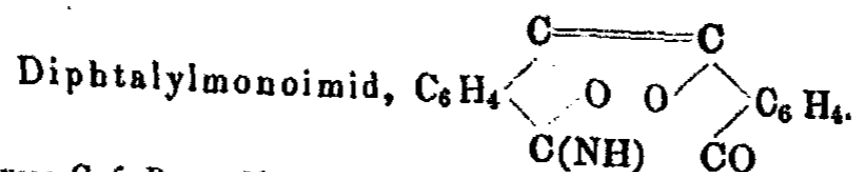


geht beim Auskochen des unlöslichen Reactions-Rohproducts mit Eisessig in Lösung und krystallisirt beim Concentriren der letzteren in fast farblosen Nadeln aus. Dieselben sind auch in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Erhitzt schmelzen sie bei  $284^\circ$  unter Zersetzung.

Am besten reinigt man die Verbindung, indem man sie in rauchender Salzsäure löst und durch Wasserzusatz wieder fällt.

Analyse: Gef. Proc.: C 72.38, H 4.71; ber. für  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  Proc.: C 72.73, H 4.55.

Versuche, die beiden letztbeschriebenen Substanzen durch Erhitzen von Diphtalyl mit methylalkoholischem Ammoniak auf  $160^\circ$  zu erhalten, führten nicht zum Ziel, ergaben vielmehr nur ziemlich glatt das schon von Graebe und Schmalzigang<sup>1)</sup>, sowie von Graebe und Guye<sup>2)</sup> dargestellte



Analyse: Gef. Proc.: N 5.49; ber. für  $C_{16}H_9NO_3$  Proc.: N 5.32.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

105. O. Kühling: Ueber die Producte der Einwirkung von *o*-Amidoditolylamin auf die Verbindungen der Alloxanreihe.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Orthodiaminen auf Alloxan, Alloxantin und die Substitutionsproducte dieser Verbindungen berichtet.

Die damals erhaltenen Reactionsproducte, welche ich als Alloxazine bezeichnet habe, waren ihrer Constitution nach völlige Analoga der rein aromatischen Azine, unterschieden sich aber in ihrem chemischen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 228, 137.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 233, 246.

Verhalten scharf von denselben. Die Verbindungen besaßen keine basischen Eigenschaften, dagegen zeigten die in den Imidgruppen nicht oder nur einfach substituirten Körper den Charakter deutlicher, wenn auch ziemlich schwacher Säuren.

Es interessirte mich festzustellen, in wie weit der Alloxanrest die Eigenschaften der von O. N. Witt entdeckten Azoniumbasen beeinflussen würde, und ich habe zu diesem Zwecke die Einwirkung eines *o*-Diamins, in welchem eine Amidogruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiert ist, auf Alloxan und Dimethylalloxan untersucht.

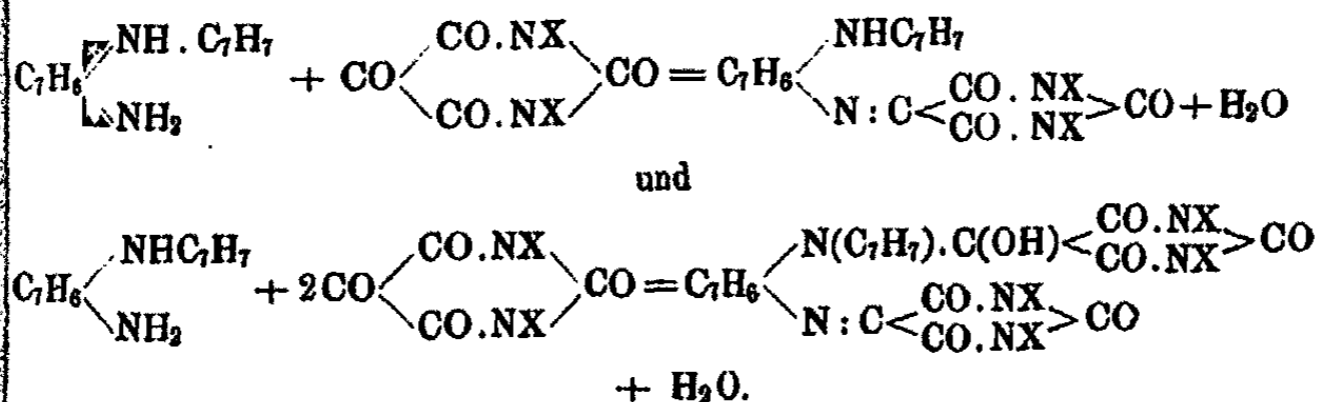
Als relativ leicht zugängliches Ausgangsmaterial habe ich das von meinem Kollegen E. Täuber (diese Berichte 25, 1019) untersuchte *o*-Amidoditolyamin verwendet.

Ich habe im Laufe der Untersuchung beobachtet, dass, wenigstens unter den bisher gewählten Bedingungen, Azoniumbasen aus diesen Componenten überhaupt nicht gebildet werden. — Die Verbindungen der Alloxanreihe treten dem *o*-Amidoditolyamin gegenüber nicht mit zwei benachbarten Carbonylen in Reaction, wie bei der Synthese der Alloxazine, sondern reagiren nur mit der mittelständigen eigentlichen Ketongruppe.

Hierbei entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, Condensationsproducte, die durch Zusammentritt eines Moleküls des Diamins mit einem oder zwei Molekülen des Alloxankörpers unter Austritt von einem Molekül Wasser (in beiden Fällen) gebildet werden.

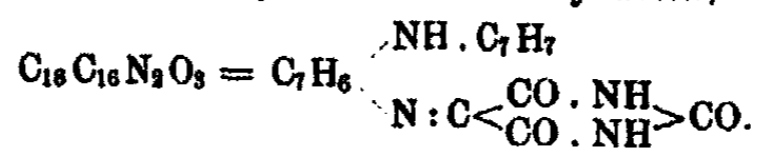
Die aus gleichen Molekülen entstehenden Verbindungen werden in absolut alkoholischen Lösungen des freien Diamins und des Alloxans gebildet, die aus drei Molekülen der Componenten erhaltenen Producte bilden sich beim Kochen der mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung.

Die Reaction verläuft nach den allgemeinen Formeln:



Alle erhaltenen Producte werden durch anhaltendes Kochen mit Alkalien zersetzt. Specielleres über Darstellung und Eigenschaften ist aus der folgenden Beschreibung der einzelnen Verbindungen zu ersehen.



1) Alloxanyl-*o*-Amidoditolylamin,

Zur Darstellung dieser Verbindung vereinigt man kalte alkoholische Lösungen der Componenten und überlässt das Gemisch einige Tage sich selbst.

Die Flüssigkeit ist dann zu einem Brei grünlich-gelber Nadeln erstarrt, die durch Absaugen isolirt und durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Analysenrein wird die Verbindung erhalten, wenn ihre Eisessiglösung mit Alkohol oder Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wird. Nach einiger Zeit scheidet sich der Körper in schönen gelben, sehr kleinen Prismen aus der Flüssigkeit ab.

Analyse: Ber. Proc.: C 64.29, H 4.76; gef. Proc.: C 64.27, H 5.08.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 252°. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Eisessig, schwer in kaltem. In verdünnten Mineralsäuren ist sie unlöslich, löst sich aber in heissen concentrirten Säuren und wird aus diesen Lösungen beim Verdünnen unverändert abgeschieden. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit tiefrother Farbe gelöst. Die Lösung scheidet selbst nach längerem Erwärmen im Wasserbade beim Eingiessen in Wasser das unveränderte Kondensationsproduct in gelben Krystallen ab.

Von Ammoniak, Aetz- und kohlen-sauren Alkalien wird die Verbindung in der Kälte nicht aufgenommen. Beim Kochen mit Natronlauge löst sie sich mit gelber Farbe auf, aus der Lösung scheidet sich unmittelbar darauf ein bisher noch nicht näher untersuchter, weisser Niederschlag ab. Von kohlen-saurem Natron wird Alloxanyl-*o*-Amidoditolylamin nach einigem Kochen gelöst, aus der filtrirten Flüssigkeit wird beim Ansäuern ein gelblich-weisses, undeutlich krystallinisches Pulver gefällt, welches in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als das ursprüngliche Product und unter Bräunung und Zersetzung bei 242—247° schmilzt. Der Schmelzpunkt änderte sich beim Umkrystallisiren nicht.

Die Analyse lieferte Resultate, welche auf die berechneten Zahlen des Alloxanyl-*o*-Amidoditolylamins stimmten:

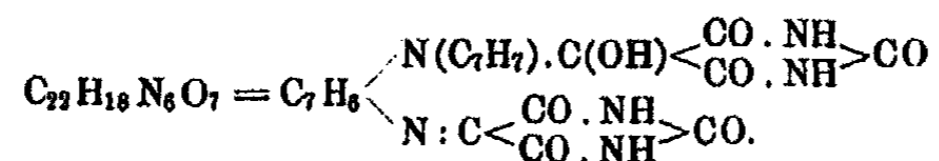
Analyse: Ber. Proc.: C 64.29, H 4.76; gef. Proc.: C 64.33, H 4.99.

Die beiden Producte scheinen demnach allotrope Modificationen derselben Verbindung darzustellen.

Ich möchte an dieser Stelle gleich erwähnen, dass die Ausbeute an Alloxanyl-*o*-Amidoditolylamin beträchtlich vermindert wird, wenn die alkoholische Lösung der Componenten zum Sieden erhitzt wird. Es scheidet sich dann eine reichliche Menge eines grünen, ungemein

schwer löslichen Körpers aus dem Reaktionsgemisch ab. Aus Mangel an geeigneten Reinigungsmethoden habe ich diese Verbindung bisher nicht untersucht; ich gedenke jedoch auf dieselbe zurückzukommen und halte es nicht für ausgeschlossen, dass sie in nahen Beziehungen zu den ursprünglich gesuchten Azoniumbasen steht.

2) Dialloxanyl-*o*-amidoditolylamin,



Dieses Condensationsproduct wird erhalten, wenn die absolut alkoholische Lösung von *o*-Amidoditolylamin und Alloxan mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzt und 1–2 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird.

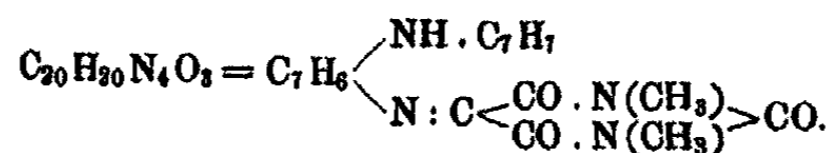
Während des Kochens scheidet sich eine intensiv gelb gefärbte Verbindung ab. Wenn die Abscheidung sich nicht weiter vermehrt, wird das Erhitzen unterbrochen, das Reaktionsproduct abfiltrirt und durch wiederholtes Lösen in kohlensaurem Alkali und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Der Körper wird so in gelben, beiderseits zugespitzten, sehr kleinen Nadeln erhalten. Aus Mangel an indifferenten Lösungsmitteln musste die sehr schwer verbrennliche Substanz in diesem Zustande der Analyse unterworfen werden, die dem entsprechend etwas mangelhafte Resultate ergeben hat:

Analyse: Ber. Proc.: C 55.23, H 3.76, N 17.57; gef. Proc.: C 54.53, H 4.29, N 16.94.

Dialloxanyl-*o*-amidoditolylamin schwärzt sich beim Erhitzen im Schmelzrohr gegen 300°. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich leicht und vollständig in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien und in Ammoniak, ziemlich reichlich in heissen, verdünnten Mineralsäuren. Aus den sauren Lösungen scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit tiefblauer Farbe gelöst, beim Verdünnen geht diese Färbung durch Roth in Gelb über.

Es ist mir nicht gelungen, Salze dieser vorzugsweise als Säure reagirenden Verbindung herzustellen. Die wässrigen alkalischen Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen, die alkoholischen verharzen schon in der Kälte.

Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt; ebenso zersetzlich ist die dunkelgrüne Lösung des Kupfersalzes, die nach einigem Stehen unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd Veränderung erleidet.

3. Dimethylalloxanyl-*o*-amidoditolylamin,

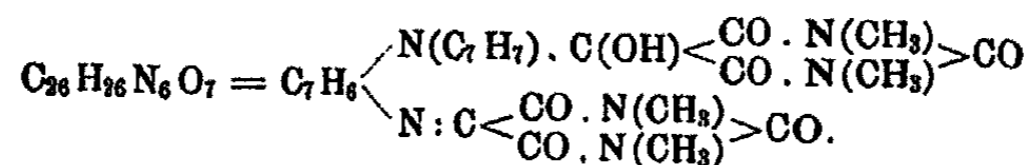
Die genannte Verbindung entsteht bei etwa einstündigem Kochen der alkoholischen Lösung von freiem *o*-Amidoditolylamin und Dimethylalloxan. Die grün gefärbte Reactionslösung scheidet auf Wasserzusatz das Condensationsproduct in Krystallen ab, die zur Reinigung aus alkoholischem Eisessig umkrystallisirt werden.

Man erhält die Verbindung so als hellgelbe, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse. Die Ausbeuten sind mangelhaft.

Analyse: Ber. Proc.: C 65.94, H 5.47; gef. Proc.: C 65.64, H 5.87.

Der Körper schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei 217 bis 218°. Er ist unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, löst sich in Eisessig theilweise schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen. In Ammoniak und Alkalien ist die Verbindung in der Kälte unlöslich, beim Kochen mit Aetzalkalien tritt tiefgreifende Zersetzung ein. In heissen kohlen-sauren Alkalien ist sie unter starker Zersetzung löslich; aus der Lösung wird durch Säuren eine geringe Menge eines weissen, bei 194 — 200° schmelzenden Körpers abgeschieden.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Condensationsproduct mit blauer Farbe gelöst; beim Verdünnen geht diese Färbung durch Braunroth in Gelbbraun über.

4. Di-Dimethylalloxanyl-*o*-amidoditolylamin

Die Verbindung wird durch Kochen der mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung von *o*-Amidoditolylamin und Dimethylalloxan erhalten. Sie beginnt schon nach wenigen Minuten sich aus der siedenden Flüssigkeit in gelben Krystallen abzuschneiden. Die Reaction ist nach etwa 1/2 stündigem Kochen beendet. Die abgeschiedenen Krystalle werden zur Reinigung aus siedendem Anilin umkrystallisirt. Der Körper wird so in Form eines gelben, mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus spitz-wetzsteinförmigen Stücken zusammengesetzt erweist.

Analyse: Ber. Proc.: C 58.43, H 4.86, N 15.73; gef. Proc.: C 59.29, H 5.14, N 15.29.

Die Substanz beginnt beim Erhitzen im Schmelzrohr bei 245° sich zu bräunen und ist bei 260° vollständig geschmolzen und zersetzt.

Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in heissen Mineralsäuren. Von kohlensauen und Aetzalkalien wird sie bei anhaltendem Erhitzen unter vollständiger Zersetzung gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit dunkelrothblauer Farbe auf, die beim Verdünnen der Lösung durch Rothbraun in ein dunkles Braungelb übergeht.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

106. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation des Azimidotoluols.

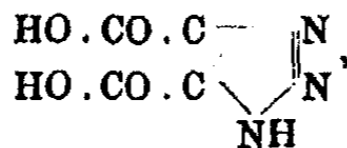
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März.)

Von den vier möglichen Triazolkernen kennt man zur Zeit Derivate von zweien, nämlich von (1,2,4)- und (1,2,5)-Triazol. Derivate von den beiden anderen, (1,2,3) und (1,3,4), sind unbekannt. Man kennt indessen Verbindungen, welche zu den (1,2,3)-Triazolen in naher Beziehung stehen, nämlich die sog. Azimidverbindungen, welche sich zu den (1,2,3)-Triazolverbindungen, wie z. B. Naphtalin zu Benzol verhalten. Konnte nun der Benzolkern in den Azimidverbindungen gesprengt werden, so sollte man ein (1,2,3)-Triazolderivat erhalten. Ich habe darum das Azimidotoluol der Oxydation mittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung unterworfen und in der That die erwartete Triazoldicarbonsäure erhalten.

Zu einer warmen Lösung von 5 g Azimidotoluol in 20 g 9procentiger Natronlauge wurde eine warme concentrirte Kaliumpermanganatlösung portionenweise zugesetzt. Das Permanganat wurde sogleich zu Mangansuperoxyd reducirt. Als die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde, wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört und das Mangansuperoxyd abfiltrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde dann durch Salpetersäure beinahe neutralisirt, durch Essigsäure schwach sauer gemacht und die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure durch Calciumnitrat ausgefällt. Das Filtrat wurde darauf durch Salpetersäure stark sauer gemacht, mit Silbernitrat versetzt und das ausgefällte, voluminöse, amorphe Silbersalz abfiltrirt und gewaschen, worauf dasselbe in feuchtem Zustande mit überschüssiger Salzsäure erwärmt wurde und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt. Das fast farblose Filtrat wurde dann im Wasserbade concentrirt. Nach längerem

Stehenlassen hatte sich eine weisse Krystallmasse ausgeschieden, welche am besten durch Umkrystallisiren aus rauchender Salzsäure gereinigt werden kann. So erhalten, krystallisirt der Körper bald in farblosen Blättern, bald bei langsamem Auskrystallisiren in grossen prismatischen Krystallen. Bei 115° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse: 30.9 pCt. Kohlenstoff, 2.0 pCt. Wasserstoff und 26.9 pCt. Stickstoff. Diese Zahlen entsprechen der Formel,  $C_4 H_3 N_3 O_4$ , welche 30.6 pCt. Kohlenstoff, 1.9 pCt. Wasserstoff und 26.7 pCt. Stickstoff fordert. Der Körper ist somit (1, 2, 3)-Triazol-(4, 5)-dicarbonsäure,



und ist das erste bekannte Derivat des (1, 2, 3)-Triazols. Bei der Oxydation ist folglich der Benzolkern des Azimidotoluols gesprengt worden. Neben der Triazolcarbonsäure bilden sich auch andere Producte, welche ich noch nicht näher untersucht habe.

Die fragliche Triazoldicarbonsäure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich. Sie schmilzt bei 200° C. unter stürmlicher Gasentwicklung zu einem braunen Oel. Sie ist eine starke Säure, die Kohlensäure aus Carbonaten austreibt; basische Eigenschaften besitzt sie nicht. Giebt mit salpetriger Säure keine Nitroverbindung.

Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Silbersalz bildet einen weissen, voluminösen, unlöslichen Niederschlag, welcher auch in Salpetersäure schwer löslich ist; beim Erhitzen verpufft dasselbe heftig. Die sauren Kalium- und Natriumsalze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in warmem dagegen leicht löslich und krystallisiren gut. Sie bilden sich beim Zusatze von Salzsäure zu einer Lösung der Säure in Kali- resp. Natronlauge. Das saure Kaliumsalz,  $C_4 H_2 N_3 O_4 K + H_2 O$ , (gef. 18.2 pCt. K und 8.4 pCt.  $H_2 O$ ; ber. 18.3 pCt. K und 8.4 pCt.  $H_2 O$ ) bildet farblose Nadeln, das saure Natrium Salz,  $C_4 H_2 N_3 O_4 Na + 2 H_2 O$  (gef. 10.3 pCt. Na und 16.5 pCt.  $H_2 O$ ; ber. 10.7 pCt. Na und 16.7 pCt.  $H_2 O$ ) feine Nadeln, welche jedoch bald in kleine Prismen übergehen.

Upsala, Universitätslaboratorium, Februar 1893.

107. Harry C. Jones: Zur Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salz-Lösungen.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Gegenüber den sehr zahlreichen Experimental-Untersuchungen über den Gefrierpunkt von Lösungen, die in jüngster Zeit in den Berichten veröffentlicht worden sind, erscheint ein kurzer Bericht über eine verbesserte Methode solcher Bestimmungen, sowie einige Angaben über erzielte Resultate an dieser Stelle sehr erwünscht.

Die Untersuchung wurde in erster Linie zu dem Ende unternommen, die Methode der Gefrierpunkts-Bestimmung so zu verbessern, dass sie mit durchaus hinlänglicher Genauigkeit auch auf verdünnte Lösungen Anwendung finden könnte. In diesem Falle würde es sich dann um eine Methode handeln, die sehr geeignet wäre, den Dissociations-Grad von Salz-Lösungen von wechselnder Concentration zu bestimmen, zugleich aber auch das Fallen der Dissociation mit steigender Concentration, und aus diesen Daten liessen sich wiederum wohlcharakterisirte Curven gewinnen, die das Verhältniss von Lösungs-Concentration und Gefrierpunkts-Erniedrigung zum Ausdruck bringen.

Ein vorläufiger Bericht über den zu diesem Ende zur Verwendung gelangten Apparat und die angewandte Methode ist bereits von mir veröffentlicht<sup>1)</sup>, und eine ausführlichere Beschreibung des Untersuchungs-Verfahrens mit den vorgenommenen Correcturen soll demnächst erscheinen. Ein Holzschnitt, der die Einzelheiten der Anordnung des Apparates wiedergibt, wird diesem nächsten Aufsatz beigegeben werden.

Die zur Anwendung gelangte Methode war im Princip dieselbe, wie die von Beckmann<sup>2)</sup> benutzte. Gleichwohl war der ganze Apparat in dem Maasse vergrössert, dass das Innengefäss, das die Lösung, deren Gefrierpunkt zu bestimmen war, enthielt, ungefähr 1200 ccm fasste. Bei jeder Bestimmung kam ein Liter Lösung zur Verwendung. Der Vortheil, der sich aus der Verwendung eines so grossen Volumens Lösung ergab, war der einer besseren Temperatur-Regulirung. Die der kalten Luftschicht zunächst liegende äussere Wandfläche verringert sich im Verhältniss und das grössere Volumen wird durch irgend welche Schwankungen in der umgebenden Temperatur schwächer beeinflusst. Die Abkühlung ging sehr allmählich vor sich: dadurch war die Genauigkeit der Messung in einem gegebenen Zeitpunkte eine sehr viel höhere. Bei Verwendung kleiner Volumina ist die fortgesetzte Ausscheidung des Eises eine verhältnissmässig rasche, und so wird die Lösung beständig concentrirter. Dies beeinflusst, wie sich herausgestellt hat, die Genauigkeit der Bestimmungen sehr ungünstig.

<sup>1)</sup> Jones, Zeitschr. f. physikal. Chem. 11, 110.

<sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 638.

Das Thermometer war besonders für diese Untersuchung construirt und in Grad-Tausendstel getheilt. Mit Hilfe eines kleinen Fernrohrs liessen sich Grad-Zehntausendstel mit Sicherheit ablesen. Das Thermometer war sehr sorgfältig calibrirt. Eine Correctur dafür, dass die Ausscheidung des Eises die Lösung mehr concentrirte, wurde bei jeder einzelnen Bestimmung auf der Basis der latenten Wärme des Wassers = 80 cal. vorgenommen.

Diese Methode wurde zuerst auf die Chloride des Natriums, Kaliums und Ammoniums angewandt. Mit Chlornatrium wurden 2 Messungsreihen gemacht. Das in jeder der beiden verwandte Salz wurde von verschiedenen Proben genommen und so beide Lösungen völlig unabhängig von einander hergestellt. Die Resultate der beiden Messungsreihen folgen unten auf Tabelle I und II. Spalte 1 giebt den Betrag in Normallösung, 2 die corrigirte Gefrierpunkts-Erniedrigung, 3 das berechnete Sinken des Gefrierpunkts, erzeugt durch das Gramm-Moleculargewicht, 4 enthält die verschiedenen Werthe für  $i = \frac{\text{g mol. Erndg.}}{1.89}$  und 5 den Dissociations-Grad bei verschiedener Concentration =  $i - 1$ .

Tabelle I. NaCl = 58.4.

1.	2.	3.	4.	5.
Normal	Erniedrigung	Gramm-Molecular- Erniedrigung	i	Dissociation pCt.
0.001	0.0038 <sup>o</sup>	3.80	2.010	101.0
0.002	0.0075	3.75	1.984	98.4
0.003	0.0111	3.70	1.958	95.8
0.004	0.0147	3.675	1.945	94.5
0.005	0.0185	3.700	1.957	95.7
0.006	0.0220	3.6666	1.940	94.0
0.007	0.0255	3.6428	1.927	92.7
0.00799	0.0290	3.6295	1.920	92.0
0.009	0.0325	3.6111	1.910	91.0
0.01	0.0361	3.61	1.910	91.0
0.02	0.0717	3.5850	1.897	89.7
0.0298	0.1054	3.537	1.871	87.1
0.0395	0.1397	3.537	1.871	87.1
0.0491	0.1729	3.5214	1.863	86.3
0.06	0.2102	3.5033	1.854	85.4
0.0694	0.2427	3.4971	1.850	85.0
0.0787	0.2748	3.4920	1.847	84.7
0.0879	0.3059	3.4800	1.841	84.1
0.0970	0.3369	3.4730	1.837	83.7
0.1060	0.3673	3.4650	1.833	83.3
0.1500	0.5170	3.4460	1.823	82.3
0.1925	0.658	3.4180	1.808	80.8
0.2329	0.795	3.4135	1.806	80.6
0.300	1.023	3.4100	1.804	80.4
0.335	1.137	3.3940	1.795	79.5
0.400	1.350	3.3750	1.785	78.5
0.430	1.448	3.3670	1.781	78.1
0.4585	1.541	3.3609	1.777	77.7

Tabelle II. NaCl = 58.4.

1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.
Normal	Ernie- drigung	Gramm-Molecular- Erniedrigung	i	Disso- ciation pCt.	Das Mittel aus Tabelle I und II	
0.001	0.0087 <sup>0</sup>	3.70	1.958	95.8	0.001	0.00375 <sup>0</sup>
0.002	0.0075	3.75	1.984	98.4	0.002	0.0075
0.002998	0.0110	3.6691	1.941	94.1	0.002999	0.01105
0.004	0.0145	3.6250	1.918	91.8	0.004	0.0146
0.004996	0.0188	3.6629	1.938	93.8	0.004998	0.0184
0.00599	0.0221	3.6894	1.952	95.2	0.005995	0.02205
0.00699	0.0253	3.6194	1.915	91.5	0.006995	0.0254
0.00798	0.0291	3.6466	1.929	92.9	0.007985	0.02905
0.00897	0.0327	3.6454	1.923	92.3	0.008985	0.0326
0.01	0.0360	3.6000	1.905	90.5	0.01	0.03605
0.02	0.0714	3.5700	1.888	88.8	0.02	0.07155
0.0298	0.1058	3.5508	1.878	87.8	0.0298	0.1056
0.0395	0.1398	3.5392	1.872	87.2	0.0395	0.13975
0.05	0.1758	3.5160	1.860	86.0	0.04955	0.17435
0.0595	0.2089	3.5109	1.857	85.7	0.05975	0.20955
0.07	0.2452	3.5028	1.853	85.3	0.0697	0.24395
0.0793	0.2770	3.4931	1.848	84.8	0.0790	0.2759
0.0885	0.3085	3.4859	1.844	84.4	0.0882	0.3072
0.0976	0.3398	3.4815	1.842	84.2	0.0973	0.33835
0.1066	0.3708	3.4737	1.837	83.7	0.1063	0.3688
					0.1500	0.517 <sup>0</sup>
					0.1925	0.858
					0.2329	0.795
					0.3000	1.023
					0.3350	1.187
					0.4000	1.350
					0.4300	1.448
					0.4585	1.541

Ein Blick auf die Tabellen wird lehren, dass jeder Versuchsfehler in der Temperatur-Bestimmung bei verdünnten Lösungen sehr viel mehr ins Gewicht fällt, als bei concentrirten. Während ein Fehler von 0.0001<sup>0</sup> im Falle einer Zehntel-Normallösung sich praktisch der Schätzung entzieht, macht er sich im Falle einer Tausendstel-Normallösung sehr bemerklich. Bei den beiden Messungen von 0.001 Normal-Chlornatrium z. B. bringt eine Differenz von 0.0001<sup>0</sup> im Sinken des Gefrierpunktes in der berechneten Dissociation einen Unterschied von ein wenig über 5 pCt. hervor. Gleichwohl nimmt die Grösse dieses Fehlers rasch mit der steigenden Concentration der Lösung ab. Dies erklärt, weshalb die Messung des Chlornatriums und die entsprechenden Messungen des Chlorkaliums und Chlorammoniums eine Dissociation von 101 pCt. zeigen. Bei dieser Tausendstel-Normalverdünnung sollten mindestens 2 Ablesungen gemacht und das Mittel aus beiden als der gesuchte Werth angenommen werden. Ja, wo grosse Genauigkeit erforderlich ist, sollte aus zwei vollständigen Messungsreihen das



Mittel genommen werden, wie es im Falle des Zehntel-Normal-Chlornatriums geschah. Die acht Bestimmungen des Gefrierpunkts von Chlornatrium-Lösung, die concentrirter war als 0,1063 normal, wurden mittels eines Beckmann'schen Thermometers, das in Hundertstelgrade getheilt war, gemacht. Hier würde ein geringer Ablesungsfehler verhältnissmässig wenig Einfluss auf die Berechnung des Dissociations-Grades haben, weil die Erniedrigung des Gefrierpunktes eine beträchtliche ist. Prüfung der Spalte 5 wird zeigen, dass der Betrag an dissociirtem Salz mit steigender Concentration abnimmt und dies von den allerverdünntesten bis zu den allerconcentrirtesten der verwandten Lösungen. Es werden gewisse kleine Unregelmässigkeiten zu beobachten sein, wie in Tab. I, wo zwischen 0.004<sup>n</sup> und 0.005<sup>n</sup>, und in Tab. II, wo zwischen 0.001<sup>n</sup> und 0.002<sup>n</sup>; 0.004<sup>n</sup> und 0.004996<sup>n</sup>; 0.004996<sup>n</sup> und 0.00599<sup>n</sup> und zwischen 0.00699<sup>n</sup> und 0.00798<sup>n</sup> eine scheinbare Zunahme in der Dissociation bemerklich wird. Aber alle diese geringen Plus von Dissociation bei Plus von Concentration liegen innerhalb der Fehlergrenzen der betreffenden Verdünnungen. Der Dissociations-Betrag der drei Chloride stimmt bei verschiedenen Verdünnungen bis auf 3—4 pCt. mit den aus Kohlrausch's Abhandlung<sup>1)</sup> (Leitfähigkeits-Methode) berechneten Werthen. Die Dissociation ward aus Kohlrausch's Resultaten nach der Formel  $x = \frac{\mu}{\mu \infty}$ ,  $x$  = Dissociations-Grad,  $\mu$  = Molecular-Leitfähigkeit bei gegebenen Verdünnungen und  $\mu \infty$  = der Molecular-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Meine Resultate sind bereits von mir mit denen von Kohlrausch verglichen worden<sup>2)</sup>. Eine vollständige Uebereinstimmung in den gefundenen Dissociations-Beträgen war zwischen den beiden Resultat-Reihen nicht zu erwarten, da Kohlrausch's Messungen bei 18° C. und die Gefrierpunkts-Messungen bei 0° C. vorgenommen wurden. Immerhin differiren meine Resultate, was die stark verdünnten Lösungen betrifft, sehr erheblich von denen von S. U. Pickering<sup>3)</sup>. Er hat den Gefrierpunkt von 38 Lösungen von Chlornatrium mit einem Gehalt von 0.001 bis 0.4866 Mol. pro Liter bestimmt. — Da die zwei Resultat-Reihen für irgend welche verdünnte Lösungen von 0.001 bis 0.0106 Mol. pro Liter sich leichter vergleichen lassen, gebe ich nachstehend die Pickering'schen Werthe. Spalte 1 giebt das Moleküle im Liter, 2 die gefundene Erniedrigung, 3 die Gramm-Molecular-Erniedrigung (aus 1 und 2 berechnet), 4 enthält die verschiedenen Werthe für  $i = \frac{\text{g mol. Erndg.}}{1.89}$  und 5 den Dissociations-Betrag =  $i - 1$ .

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Wiedem. Ann. 26, 160.

<sup>2)</sup> Jones, Zeitschr. f. physikal. Chem. 11, 116.

<sup>3)</sup> Pickering, diese Berichte 25, 1318.

## Pickering's Resultate.

1.	2.	3.	4.	5.
Molekül im Liter	Gefundene Erniedrigung	Gramm-Molecular-Erniedrigung	i	Dissociation pCt.
0.0010	0.0015°	1.5000	0.798	— 20.7
0.0020	0.0062	3.1000	1.640	64.0
0.0027	0.0077	2.8518	1.508	50.8
0.0036	0.0118	3.2777	1.734	73.4
0.0045	0.0147	3.2666	1.728	72.8
0.0054	0.0170	3.1481	1.665	66.5
0.0063	0.0213	3.3809	1.789	78.9
0.0073	0.0255	3.4931	1.848	84.8
0.0089	0.0295	3.3146	1.753	75.3
0.0106	0.0366	3.4529	1.827	82.7

In den folgenden Vergleichen sei mein Versuchs-Fehler mit 0.0005° angesetzt, was mehr ist, als sich bei so hohen Verdünnungen behaupten lässt, und zu Gunsten Pickering's sei angenommen, dass dieser Irrthum stets nach der Seite hin liegt, dass sich die Differenz zwischen beiden Resultat-Reihen verringert; dann finde ich bei 0.01 normal die Gefrierpunkts-Erniedrigung = 0.0360°, Pickering (aus dem nächst-höheren und nächst-niedrigeren Resultat berechnet) = 0.00341°. Diese Berechnung ist fast ganz genau, da der Wechsel im Dissociations-Betrage zwischen diesen Verdünnungen sehr gering ist. Pickering's Versuchsfehler beträgt bei dieser Verdünnung nicht weniger als 4 pCt. Indem wir diesen Vergleich in entsprechender Weise auf verdünntere Lösungen ausdehnen, erhalten wir die folgenden Resultate:

## Pickering's Minimal-Fehler.

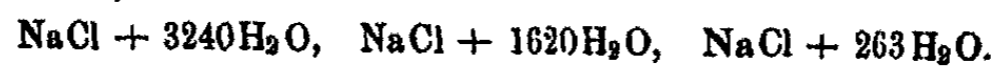
Molekül im Liter	Fehler
0.01	4.0 pCt.
0.005	10.7 »
0.002	11.4 »
0.001	53.8 »

D. h. wir werden zu dem überraschenden Schlusse geführt, dass im Bereiche von 0.01—0.001 Mol. im Liter der mögliche Minimal-Fehler von Pickering's Resultaten zwischen 4 und 11 pCt. beträgt und in einem Falle (0.001 Mol.) thatsächlich 50 pCt. übersteigt. Und doch sind dies dieselben Resultate, aus denen der Experimentator schliesst<sup>1)</sup>, die Molecular-Depression für die schwächsten Lösungen ist abnorm gering; sie verringert sich mit zunehmender Verdünnung von etwa

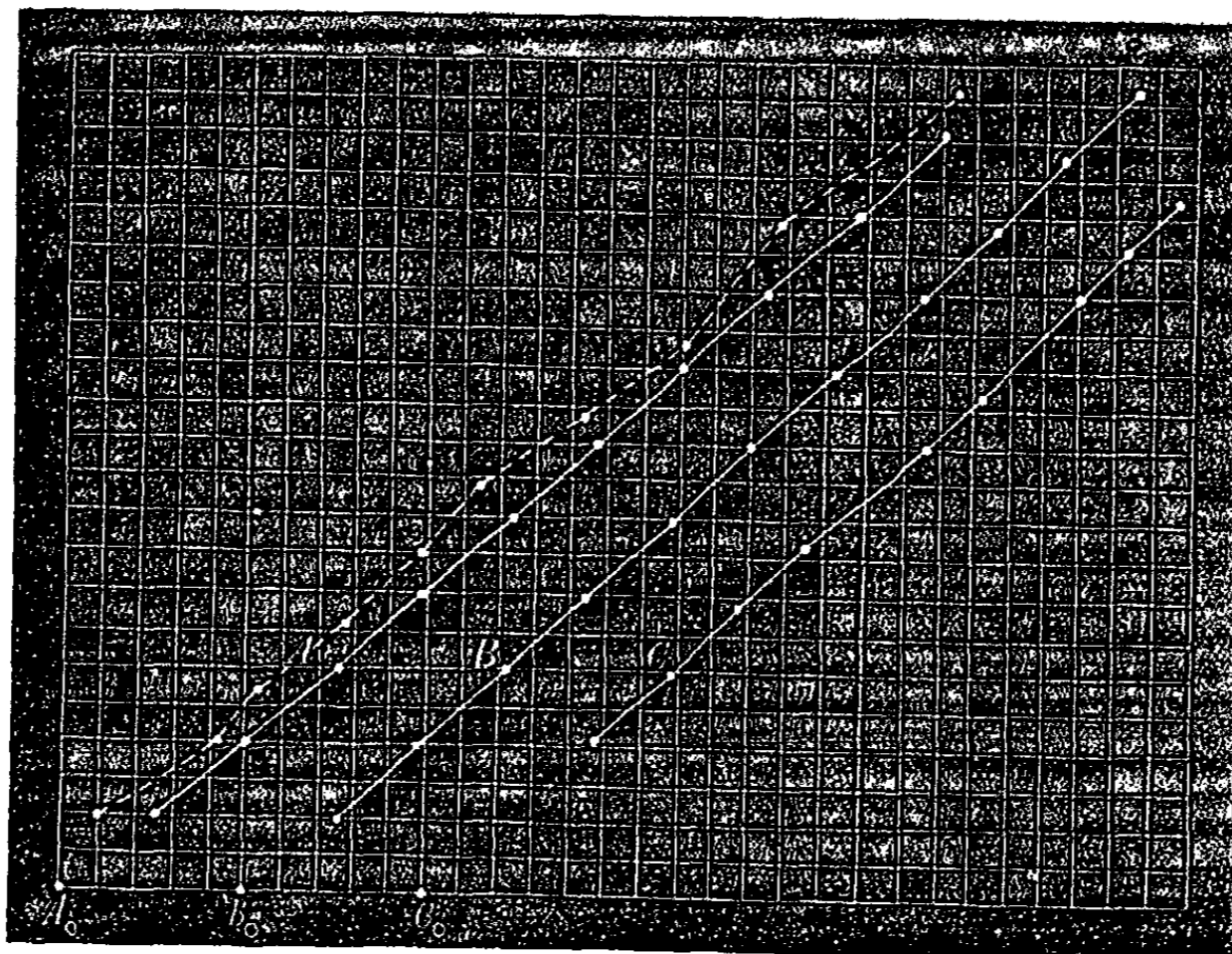
<sup>1)</sup> Pickering, diese Berichte 25, 1315.

0.06 Mol. an bis zur unendlichen Verdünnung. Diese Thatsache erscheint unvereinbar mit der Dissociations-Hypothese, nach welcher die Verdünnung — und bei den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werthen trifft das in diesem Falle auch zu — die Dissociation erhöhen und mithin die Molecular-Depression gleichfalls vergrößern sollte.

Die gesammten Resultate mit Chlornatrium haben ihn ebenfalls dahin geführt, die Existenz von Molekülen in Lösung, wie folgt, anzunehmen <sup>2)</sup>:



Solche Annahmen könnten nur Werth besitzen, wenn sie auf strenge Versuchs-Daten gegründet wären, solche, die viel freier von Fehlern wären, als die vorstehenden sich für sehr verdünnte Lösungen erwiesen haben.



Zu weiterer Erleichterung des Vergleichs im Falle verdünnter Lösungen habe ich aus den Concentrations- und Gefrierpunkts-Resultaten die drei Curven A, B, C und aus Pickering's Resultaten für verdünnte Lösungen die gebrochene Linie nebenan gebildet. Curve A drückt die Resultate zwischen 0.001 und 0.01 normal, B zwischen 0.01 und 0.1 normal und C zwischen 0.1 und 0.4585 normal aus. Die Ordinaten drücken die Concentrationen, die Abscissen die Gefrierpunkts-Erniedrigung aus. In Curve A ist ein Ordinaten-Feld

<sup>2)</sup> Pickering, diese Berichte 25, 3439.

= 0,0005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0,0015°. In Curve B ist ein Ordinaten-Feld = 0,005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0,015°. In Curve C ist ein Ordinaten-Feld = 0,025 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0,075°.

Die Nullpunkte für die drei Curven sind mit  $A_0$ ,  $B_0$  und  $C_0$  bezeichnet. Diese Curven enthalten keine Spur von den »Knicken«, die Pickering beschrieben hat und sind fast nahezu gerade Linien. Die geringe, aber sehr allmähliche Abbiegung von den Abscissen drückt die Thatsache aus, dass bei diesen Lösungen von Chlornatrium die Dissociation etwas rascher abnimmt, als die Concentration wächst. Die gebrochene Linie stellt die Resultate Pickering's zwischen 0,001 und 0,0106 dar. Sie geht von dem gleichen Nullpunkte aus und giebt die gleichen Ordinaten und Abscissen-Werthe wie die in Curve A verwandten. Ein Vergleich mit Curve A wird auf den ersten Blick die qualitative und quantitative Verschiedenheit zwischen den beiderseitigen Resultaten erkennen lassen. Die Abweichung dieser gebrochenen Curve von Curve A und ihre Zickzack-Natur geben von der Nicht-Uebereinstimmung zwischen meinen und Pickering's Resultaten eine klare Darstellung. Ziehen wir aber die Grösse des möglichen Minimal-Fehlers bei den Resultaten des Letzteren in Betracht, so überrascht uns die Gestalt von Pickering's Curve nicht länger.

Ausser auf die drei erwähnten Chloride hat sich meine Untersuchung auf die folgenden Salze erstreckt: Kaliumsulfat, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Chlorzink, Chlorcadmium und Cadmiumnitrat, und noch weitere Salze sollen herangezogen werden. Die Resultate aus den gesammten Salzen sollen in Kürze veröffentlicht werden, doch kann schon hier im Voraus gesagt werden, dass keine der bisher erlangten Daten sich zu Ungunsten der Theorie der Lösungs-Dissociation interpretiren lassen. Im Gegentheil bietet ihre allgemeine Uebereinstimmung mit den nach der Leitfähigkeits-Methode erlangten Resultaten eine schöne Bestätigung dieser Theorie.

Wie etwas später ausführlicher gezeigt werden wird, giebt Magnesiumsulfat eine geringere Erniedrigung des Gefrierpunktes in concentrirteren Lösungen, als die Resultate aus den Leitfähigkeits-Messungen erwarten lassen würden. Diese Thatsache hat Van' t Hoff <sup>1)</sup> dahin erklärt, dass »vielleicht beim Magnesiumsulfat auch in ziemlich verdünnten Lösungen noch einige Doppelmoleküle bestehen, wie dies bei anderen Sulfaten der Fall ist«.

Hrn. Prof. Ostwald spreche ich hiermit meinen Dank für das Interesse aus, mit dem er meine Arbeiten unterstützt hat.

Leipzig, Physikal.-chem. Laboratorium.

<sup>1)</sup> Van' t Hoff, Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, 202.

108. W. Koenigs und E. Wagstaffe: Ueber Condensationen von Chloral und Butylchloral mit Aceton und Acetophenon.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chem. Lab. der Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Durch Erhitzen von Chloral (1 Mol.) mit Eisessig und mit 1 Mol. Aceton oder Acetophenon habe ich, wie schon früher <sup>1)</sup> mitgetheilt, gut krystallisirte aldolartige Condensationsproducte erhalten, welche als Chloralaceton,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , und Chloralacetophenon,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bezeichnet wurden.

Hr. E. Wagstaffe hat diese Verbindungen sowie die Condensation des Butylchlorals mit Acetophenon eingehender studirt. Im letzteren Fall bildet sich das Butylchloralacetophenon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches unter denselben Bedingungen wie das Chloralacetophenon — beim Stehen mit conc. Schwefelsäure — 1 Mol. Wasser abspaltet und übergeht in das dem Crotonaldehyd entsprechende Condensationsproduct, das »Trichlorbutylidenacetophenon«,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das Chloralaceton verwandelt sich beim Erwärmen mit vierprocentiger Sodalösung in Wolff's  $\beta$ -Acetacrylsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Chloralacetophenon wurde durch Behandlung mit einprocentiger Kalilauge eine Phenylketoxybuttersäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten, welche verschieden ist von der Säure, welche E. Fischer und Stewart vor Kurzem beschrieben haben. Concentrirte Schwefelsäure führt unsere Säure in v. Pechmann's  $\beta$ -Benzoylacrylsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , über. Herr W. hat ferner noch einige andere Derivate des Chloralacetons und des leicht zu gewinnenden Chloralacetophenons dargestellt, die im Folgenden beschrieben sind.

Chloral-Aceton,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Dasselbe krystallisirt aus Ligroïn bei langsamem Verdunsten in grossen einfachen spitzen Pyramiden, welche nach der Messung des Herrn Jünginger im hiesigen mineralogischen Institut dem rhombischen System angehören.

Brom wirkt in trockenem Chloroform lebhaft substituierend unter Bildung eines in weissen Nadeln aus Ligroïn krystallisirenden Körpers, der bei 118—120° schmilzt.

Chloral-Acetonoxim,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ .

1 g Chloralaceton wird mit 0.61 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.40 g Soda gemischt und mit abs. Alkohol versetzt zwei Tage stehen lassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird mit Aether extra-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 792.

hirt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende dickflüssige Oel in den Exsiccator gebracht, bis es nahezu ganz fest geworden ist. Dann wurde die Substanz auf einem porösen Thonteller getrocknet und wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt. Sie enthielt 6.35 pCt. Stickstoff (ber. 6.34).

Das Oxim ist in Wasser und in den meisten organischen Solventien leicht löslich. Es schmilzt unscharf zwischen 95—105°.

$\beta$ -Acetylaerylsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Man kocht 1 g Chloralaceton mit 50 cem vierprocentiger Sodalösung unter Rückfluss höchstens 10 Minuten lang. Der erkalteten alkalischen Lösung wird etwa unverändertes Ausgangsproduct durch Schütteln mit Aether entzogen, die wässrige Lösung darauf mit Schwefelsäure angesäuert und 10—12 Mal ausgeäthert. Die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Sie erwies sich als chlorfrei und schmolz bei 125—126°.

Analyse: Gef. Proc.: C 52.74, H 5.29; ber. für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$  Proc.: C 52.63, H 5.26.

Die Säure löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat wurde das leicht lösliche Kalksalz und aus diesem durch Fälln. mit Silbernitrat das Silbersalz dargestellt, welches aus heissem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirte.

Im Schmelzpunkt sowohl wie in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und den Eigenschaften des Kalk- und Silbersalzes zeigt demnach die Säure völlige Uebereinstimmung mit der Säure, welche Wolff<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Monobromlävulinsäure mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig auf 100° dargestellt hat.

Da diese Säure, wie schon Wolff betont hat, durch Alkalien sehr leicht zersetzt wird, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die Ausbeute selbst bei vorsichtigem Verseifen des Chloralacetons mit Sodalösung nur eine geringe war, und dass dieselbe auf ein Minimum herabsank, als statt der vierprocentigen Sodalösung eine einprocentige Kalilauge in Anwendung kam.

Chloralacetophenon,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Dasselbe lässt sich leicht in sehr guter Ausbeute nach dem früher von mir beschriebenen Verfahren erhalten. Die aus Ligroin erhaltenen derben Krystalle sind nach gütiger Mittheilung des Hrn. Jünginger monosymmetrisch.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 246

Da bekanntlich sowohl das Chloralhydrat wie auch das Acetophenon (»Hypnon«) schlafbringende Mittel sind, so schien es von Interesse, zu untersuchen, ob auch dem Chloralacetophenon vielleicht eine ähnliche Wirkung zukommen würde. Dies ist indessen nach Versuchen, welche Hr. Prof. H. Tappeiner im hiesigen pharmakologischen Institute anzustellen die Güte hatte, nicht der Fall. Gaben, welche die schlafzeugende Dosis des Chloralhydrats um das Doppelte und selbst das Dreifache überstiegen, äusserten keinerlei hypnotische Wirkung auf Kaninchen. Im Harn derselben liess sich Trichloräthylidenacetophenon nachweisen. Es traten bei diesen Versuchen nicht uninteressante toxische Wirkungen hervor, über welche Hr. Prof. Tappeiner an anderer Stelle Mittheilung machen will.

In einer soeben erschienenen Abhandlung berichten Harriot und Richet<sup>1)</sup> über ein Condensationsproduct des Chlorals mit Traubenzucker, die sogen. »Chloralose«, welche ein vorzügliches Hypnoticum zu sein scheint.

#### Oxim und Hydrazon des Chloralacetophenons.

Man versetzt 1 g Chloralacetophenon in alkoholischer Lösung mit 0.25 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.19 g Soda und lässt 24 Stunden stehen. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Oxim in schönen weissen Schuppen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz dasselbe bei 135—137°.

Analyse: Gef. Proc: C 42.56, H 3.77, N 4.96; ber. für  $C_{10}H_{10}NCl_3O_2$   
Proc: C 42.47, H 3.54, N 4.95.

Zur Darstellung des Hydrazons,  $CCl_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NHC_6H_5) \cdot C_6H_5$ , wurde 1 g Chloralacetophenon mit 0.5 g Phenylhydrazin in wenig Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen wurde der Alkohol verdunstet, der krystallinische Rückstand durch Ligroïn von überschüssigem Phenylhydrazin befreit, auf porösem Thonscherben getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Hydrazon stellte gelbliche Krystalle dar vom Schmelzpunkt 156—158°. Es enthielt 8.07 pCt. N (ber. für  $C_{16}H_{15}N_2Cl_3O$  7.87 pCt. N).

#### Monobromderivate des Chloralacetophenons.

Eine Lösung von 5 g Chloralacetophenon in 25 g Chloroform wird allmählich mit einer Lösung von ca. 3 g Brom in der fünffachen Menge Chloroform versetzt, bis auch nach längerem Stehen keine Entfärbung mehr erfolgt. Bei dem ersten Zusatz von Brom dauert es etwa 10 Minuten, bis Reaction eintritt, welche sich durch Entfärbung und Entwicklung von Bromwasserstoff zu erkennen giebt. Es resultiren 2 Monobromsubstitutionsproducte, welche sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Ligroïn leicht trennen lassen. Das

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 63; vergl. auch Heffter, diese Berichte 22, 1050.

schwer lösliche Bromderivat schmilzt bei 152—153° und krystallisiert in glänzenden weissen Nadeln; das leichter lösliche, welches in grösserer Menge entsteht und zweckmässig aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird, schmilzt bei 105°.

Analyse: Gefunden in der Bromverbindung Schmp. 105° Proc.: C 34.80, H 2.38, Halogen 53.70; gefunden in der Bromverbindung Schmp. 152° Proc.: C 34.74, H 2.33, Halogen 53.58; ber. für  $C_{10}H_8BrCl_3O_2$  Proc.: C 34.63, H 2.30, Halogen 53.82.

Beide Bromderivate geben beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge Acetophenon, sie enthalten also beide das Brom in der Seitenkette. Durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien, sowie mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung entstehen gut krystallisierte Verbindungen, deren Studium noch nicht abgeschlossen ist.

Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure,  $CO_2H.CHOH.OH_2.CO.C_6H_5$ .

Man trägt 2 g Chloralacetophenon allmählich in eine siedende Lösung von 3 g Kali in 300 g Wasser ein und kocht nur so lange, bis die geschmolzene Substanz fast ganz gelöst ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tiefroth und riecht stark nach Acetophenon, welches durch Aether der alkalischen Lösung entzogen wird. Die neue Säure wird durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und nach dem Verjagen des Aethers wiederholt aus heissem Chloroform unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisiert. Sie wurde so in chlorfreien schönen weissen Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 125—126°.

Analyse: Gef. Proc.: C 61.08, 61.75, H 5.20, 5.18; ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$  Proc.: C 61.85, H 5.15.

Die Phenylketoxybuttersäure ist in heissem Wasser löslich, unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt färbt sie sich roth und riecht dann stark nach Acetophenon. Kochende Ammoniaklösung greift sie nicht an, wohl aber fixe Alkalien; unter den Zersetzungsproducten liessen sich Acetophenon und Oxalsäure nachweisen. Daher erklärt sich die geringe, nur 8 pCt. des Ausgangsmaterials betragende Ausbeute an Säure.

Die Lösung des Ammoniaksalzes gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der aus heissem Wasser krystallisierte. Das Salz enthielt, bei 100° getrocknet, 35.95 pCt. Silber (ber. für  $C_{10}H_9AgO_3$  35.88 pCt.).

Zink- und Cadmiumsulfat sowie Chlorcalcium erzeugten in der Lösung des Ammoniaksalzes weisse Niederschläge, die aus heissem Wasser krystallisierten. Besonders schön ist das Calciumsalz, welches auch beim Kochen der Lösung sehr beständig ist, durch Kalkmilch aber zersetzt wird. Das Kupfersalz fällt als bläulicher, aus heissem Wasser krystallisirender Niederschlag. Das Mercuri- und Baryumsalz



scheiden sich erst nach längerem Stehen in Form von weissen Nadeln aus. Bleiacetat ruft einen weissen Niederschlag hervor, der in wenig heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten harzig ausfällt.

Eine Phenylketo- $\alpha$ -oxybuttersäure ist kürzlich von E. Fischer und Stewart <sup>1)</sup> dargestellt worden. Sie gingen aus von der Phenyl-oxycrotonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHOH \cdot CO_2H$ , welche durch Verseifen des Cyanhydrins des Zimtaldehyds gewonnen wurde. Beim Bromiren dieser Säure entsteht ein Monobromderivat, welches beim Schütteln mit kalter Sodalösung in die Phenylketo- $\alpha$ -oxybuttersäure übergeht. Dieselbe schmilzt bei  $118^\circ$ , giebt ein Oxim und reducirt nach Art vieler  $\alpha$ -Ketoalkohole Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalisches Silber schon in der Kälte. Sie unterscheidet sich dadurch sowie durch ihren Schmelzpunkt von unserer Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur die genannten Lösungen nicht reducirt. Beim Kochen wird allerdings Fehling'sche Lösung reducirt, wahrscheinlich in Folge der Spaltung in Acetophenon und Glyoxylsäure. Daher reducirt auch Chloralacetophenon bei längerem Kochen Fehling'sche Lösung.

Die aus Chloralacetophenon entstehende Säure muss ihrer Bildung nach die Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CO_2H$  besitzen und damit steht auch die Ueberführung in  $\beta$ -Benzoylacrylsäure in bestem Einklang. Der isomeren Säure von Fischer und Stewart muss demnach die Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CO_2H$  zukommen. Wahrscheinlich wird dieselbe beim Kochen mit Alkalien kein Acetophenon abspalten, was bei unserer Säure ja sehr leicht geschieht.

$\beta$ -Benzoylacrylsäure,  $CO_2H \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Man löst 0.5 g Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure in 4 ccm reiner Schwefelsäure und lässt die Lösung unter Köhlen mit Eiswasser 4 Stunden lang stehen. Selbst gelindes Erwärmen ist hierbei zu vermeiden, weil sonst die Lösung intensive Fluorescenz annimmt und nicht mehr krystallisierende Producte liefert.

Die kalt gehaltene Flüssigkeit wird allmählich unter Köhlen in Wasser eingegossen, in welchem sich das Product grösstenteils löst. Dasselbe wird ausgeäthert und hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers als dicker Syrup, der allmählich erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wurden glänzende gelbe Nadeln erhalten. Die im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknete Säure besass die Zusammensetzung der Benzoylacrylsäure.

Analyse: Gef. Proc.: C 68.27, H 4.80; ber. für  $C_{10}H_8O_3$  Proc.: C 68.18, H 4.54.

Die Säure löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Benzol sowie in Soda. Beim Kochen mit Natronlauge bildet sich Acetophenon und Oxalsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2561.

In Löslichkeit und Reactionen zeigt die Säure völlige Uebereinstimmung mit der Benzoylacrylsäure, welche v. Pechmann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium dargestellt hat. Eine Probe unserer aus heissem Wasser umkrystallisirten Säure schmolz genau gleichzeitig — bei 64° — mit einem Präparat, welches wir der Freundlichkeit des Herrn Prof. v. Pechmann verdanken. Ferner konnten wir aus unserer Säure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dass von v. Pechmann (l. c.) beschriebene sehr charakteristische Condensationsproduct darstellen.

Butylchloral-Acetophenon,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

Man kocht 20 g Acetophenon und 29.2 g Butylchloral mit 120 g Eisessig 15—20 Stunden am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene dunkelgelbe Oel wiederholt mit Wasser ausgekocht, um unverändertes Butylchloral zu entfernen. Darauf wird das Oel in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Potasche getrocknet und der Aetherrückstand mit Ligroin versetzt, in welchem sich fast Alles auflöst. Beim Stehen scheidet sich dann das Condensationsproduct in schönen weissen Prismen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus 60procentigem Alkohol bei 108—110° schmelzen. Die Ausbeute beträgt nur ca. 5 g.

Analyse: Gef. Proc.: C 48.55, H 4.75, Cl 35.92; ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_2$   
 Proc.: C 48.73, H 4.39, Cl 36.04.

Das Butylchloralacetophenon ist mit Wasserdampf flüchtig. Es löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Ligroin.

Trichlorbutylyden-Acetophenon,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

Man löst 1 g Butylchloralacetophenon in 3 ccm reiner Schwefelsäure und lässt die Lösung, welche eine grüne Farbe besitzt, etwa 4 Stunden stehn. Dann giesst man dieselbe allmählich unter Kühlen in Wasser. Die neue Verbindung scheidet sich zunächst ölig aus, erstarrt aber bald. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man weisse Täfelchen vom Schmelzpunkt 45—47°.

Analyse: Gef. Proc.: C 51.94, H 3.92, Cl 38.14; ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}$   
 Proc.: C 51.89, H 3.96, Cl 38.37.

Das Trichlorbutylydenacetophenon geht mit Wasserdämpfen über; es löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Ligroin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 885.

109. R. Anschütz: Ueber das Glycolid von Heintz<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. März.)

Vor einiger Zeit habe ich darauf hingewiesen<sup>2)</sup>, dass das bei 220° schmelzende, in Wasser unlösliche Glycolid, welches Dessaignes<sup>3)</sup> aus Tartronsäure, Kekulé<sup>4)</sup> aus Natriummonochloracetat erhielten, nicht dem Lactid entspricht, sondern als Polyglycolid aufgefasst werden muss. Es war nunmehr eine verlockende Aufgabe, das dem Lactid entsprechende Glycolid oder das Diglycolid, das wahre Isomere des Diglycolsäureanhydrides darzustellen. Nachdem ich gezeigt hatte, dass das Lactid sich in Chloroform löst, durfte man erwarten, dass das gesuchte Glycolid sich ebenfalls in Chloroform lösen und sich so leicht von etwa neben ihm entstandenem, in Chloroform unlöslichem Polyglycolid würde trennen lassen. Auch über seine Moleculargrösse konnte man erwarten bequem Aufschluss zu erhalten, nachdem ich gezeigt hatte, dass für die Moleculargrösse des Lactids durch die Schmelzpunktserniedrigung seiner Phenollösung derselbe Werth ermittelt wird, den Henry<sup>5)</sup> bei der Dampfdichtebestimmung des Lactids fand. Sogar über einen Weg zum Ziel liess die Durchsicht einer alten Angabe über Glycolidbildung kaum mehr im Zweifel; ich gehe weiter, das gesuchte Glycolid ist schon vor über 30 Jahren von Heintz dargestellt worden. Die Angabe, die ich im Auge habe, findet sich in der mustergültigen Arbeit von Heintz »Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren« und ich halte es für zweckmässig, Heintz selbst seine Beobachtungen erzählen zu lassen<sup>6)</sup>, der seine Erfahrungen bei der Zersetzung der Glycolsäure oder Oxacetsäure durch Hitze folgendermaassen schildert:

»Von dieser festen Oxacetsäure brachte ich etwas in ein Platinschiffchen und mit diesem sofort in ein durch ein Luftbad bis 210° C. erhitztes Glasrohr, durch welches ein langsamer Strom trockner Kohlensäure geleitet wurde. In dem kälteren Ende desselben setzten sich sofort Flüssigkeitströpfchen ab, die sauer reagirten und schmeckten, aber beim Erkalten nicht fest wurden. Nachdem diese Erhitzung mehrere Stunden gedauert hatte und nicht mehr merkliche Mengen

<sup>1)</sup> Die Veröffentlichung dieses Aufsatzes vor Abschluss meiner Arbeiten über die Glycolide wurde veranlasst durch eine im letzten Hefte (2) dieser Berichte Seite 262 erschienene Abhandlung der Hrn. Bischoff und Walden, die theilweise denselben Gegenstand betrifft.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3506, 3511.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 89, 3.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 105, 288.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 7, 753.

<sup>6)</sup> Beilstein, II. Auflage 1, 505; Pogg. Ann. (1860) 109, 484.

eines Destillates sichtlich waren, wurde der Process unterbrochen. Das Schiffchen enthielt eine feste unkrystallinische, gummiartige, etwas geschwärzte Substanz, während in der Umgebung desselben an den Glaswänden sich ein dünner, blumig krystallinischer Ueberzug zeigte. Das Rohr liess ich an der Luft liegen, wobei die feste Substanz nicht merklich Wasser anzog, das Schiffchen aber brachte ich in ein neues Rohr, worin ich es ebenfalls im Kohlensäurestrom längere Zeit bis 250—280° C. erhitze. Dabei destillirte eine an kühleren Stellen erstarrende, gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche nach dem Erkalten des Rohres fast ihrer ganzen Masse nach fest wurde. Dieser Körper bildet grosse blättrige Krystalle, die sich in kaltem Wasser nicht gerade schnell, aber doch in ziemlicher Menge lösen. Alkohol dagegen, sowie Aether, lösten sie noch viel langsamer und endlich bleibt stets ein kleiner, darin nicht löslicher Rückstand. Durch Kochen wird die Lösung des in diesen Flüssigkeiten löslichen Theils beschleunigt. Noch habe ich die Zusammensetzung dieses festen Körpers (wahrscheinlich Glycolid,  $C_4H_2O_4$ ) nicht ermittelt, was in Bälde geschehen soll.

»In dem Schiffchen blieb eine bedeutende Menge kohligter Substanz zurück, die jedoch bei stärkerer Hitze noch ferner Destillationsproducte lieferte.

»Aus den Resultaten dieses Versuchs geht hervor, dass die Oxacet säure, die, wie ich früher nachgewiesen habe, mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, doch nicht, wenn kein Wasser zugegen ist, ohne Zersetzung destillirt werden kann, selbst wenn man die Erhitzung mit grösster Vorsicht einleitet und den Zutritt des Sauerstoffs dabei vollkommen vermeidet. Sie verhält sich in diesem Punkt der Milchsäure ganz analog.«

Heintz ist in seinen späteren Arbeiten meines Wissens auf diesen Gegenstand nicht wieder zurückgekommen, aber er hatte ganz Recht mit seiner Annahme, dass sich die Glycolsäure durch Hitze ganz ähnlich zersetzen lasse wie die Milchsäure, er hatte das dem Lactid entsprechende Glycolid in der That unter Händen. Er verfolgte seine Entdeckung wohl deshalb nicht weiter, weil er später feststellte<sup>1)</sup>, dass die Glycolsäure beim Erhitzen auf 200—240° in das bekannte Glycolid (Schmp. 220°) übergeht, in welchem er dann, wie die anderen Chemiker, den dem Lactid entsprechenden Glycolsäureabkömmling sah. Damit aber fiel für ihn der Grund nach einem anderen Glycolid zu suchen weg.

Gemeinschaftlich mit Herrn Günther habe ich den Versuch von Heintz wiederholt und zwar meist, wie ich dies mit Vortheil auch bei der Destillation der Milchsäure gethan, mit der Abänderung, die Zersetzung

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. (1862) 115, 461.

unter vermindertem Druck auszuführen. Das gelbliche Destillat erstarrte zu einer blättrigen Krystallmasse und besass alle Eigenschaften, die Heintz bereits beschrieb, war also mit dem nach Norton und Tscherniac's Methode so bequem darzustellenden Polyglycolid nicht zu verwechseln. Es löste sich im Gegensatz zu dem Polyglycolid leicht in Chloroform, aus dem es sich beim Erkalten in grossen blättrigen Krystallen abschied, die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei  $82 - 83^{\circ}$  schmolzen. Beim erneuten Erhitzen unter vermindertem Druck zum Zweck der Siedepunktsbestimmung polymerisirt sich das Diglycolid, wie es scheint, grösstentheils, während das Dilactid (Lactid) unter 12 mm Druck bei  $134 - 135^{\circ}$  (Bad  $160^{\circ}$ ) unverändert übergeht.

Eine Elementaranalyse des Diglycolids gab folgende auf die Formel  $C_2 H_2 O_2$  stimmende Werthe: 0.1780 g Substanz lieferten 0.2685 Kohlensäure (41.14 pCt. C: ber. 41.37) und 0.0600 Wasser (3.74 pCt. H: ber. 3.43).

Bonn, Februar 1893.

—  
Berichtigungen:

Jahrgang 26, Heft 1, S. 64, Z. 3 v. u. lies »hielte« statt »halte«.

«   «   »   «   «   «   «   19 v. o. lies » $C_{24}H_{18}$ « statt » $C_{24}H_{18}O$ «.

«   «   «   «   «   «   «   24 v. o. lies » $C_{24}H_{20}O_2$ « statt » $C_{24}H_{20}O$ «.

Sitzung vom 13. März 1893.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. E. Lellmann aus Giessen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Strauss, R.,  
Münch, G.,  
Stepjan, M. A.,  
Rubenbauer, Jak.,  
Schneefuss, Aug.,  
Gerlings, H. J., Leiden, Holland;  
Martz, E., Stuttgart;  
Eschke, R.,  
Macdonald, J.,  
Waterhouse, R.,  
Rabe, P.,  
Haip, Fr.,  
Stohr, Dr. A., Wien;  
Aberda van Ekenstein, W., Amsterdam;  
Caim, John, {  
Wild, John, { Tübingen;  
Tuttle, F. E., Göttingen;  
Blalock, T. L.,  
Griffin, J. J., { Baltimore;  
Suter, F.,  
Julius, Dr. P., Ludwigshafen;  
Ullner, Fr., Berlin;  
Reubold, Friedr.,  
Hauberrisser, G.,  
Escherich, Ferd.,  
Scholl, H.,  
Schryver, S. B., { München;  
Pott, Fr. Herm., Berlin. { Leipzig;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Lerch, Dr. Josef, Apothekenbesitzer, Prag-Smichow (durch W. Gintl und G. Lemme);

- Reich, Gustav, Flensburgerstr. 45, Berlin NW. (durch H. Landolt und Joh. Pinnow);
- Münch, A., Univers.-Labor., Heidelberg } durch L. Gattermann und P. Jacobson);
- Marsden, Dr. Fred., Univers. College, Bangor, North-Wales }
- Fay, Henry, Altona, Pennsylvanien (durch E. Renouf und W. W. Randall);
- Haupt, Dr. Herm., Südanlage 15, Giessen (durch A. Naumann und H. Finger);
- Billings, E. F., 165 Highstr., Boston, Mass. } (durch H. B. Hill und C. L. Jackson);
- Nash, Howard P., 44 College House, Cambridge, Mass. }
- Wildtoe, J. A., 46 Russellstr., } Cambridge, Mass. }
- Rogers, E. J., Labor., Harvard College, } }
- Dunlap, F. L., 159 Auburnstr., }
- Bödtker, Dr. Eyvind, Chem. Labor., Christiania (durch R. Behrend und M. Guthzeit);
- Ulzer, Ferd., Währingerstr. 59, Wien III (durch Fr. Blau und H. Strache);
- Griner, Georges, 3 rue Michelet, Paris (durch A. Combes und F. Tiemann);
- Josephi, Dr. Walter, Leutbach bei Klopschen } (durch M. Freund und L. Spiegel);
- Irmgart, Hans, Gartenstr. 22, Berlin } Laborat. d. Polytechnikum Zürich (durch H. Goldschmidt und Fr. Feist);
- Rietscholen, W. H. van, } Weiss, Gustav, } schmidt und Fr. Feist);
- Freund, Stephan, }
- Chierichetti, Guido, Lindenstr. 71, Berlin SW. (durch F. Tiemann und G. Lemme).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

707. Baumert, Georg. Lehrbuch der gerichtlichen Chemie mit Berücksichtigung sanitätspolizeilicher und medicinisch-chemischer Untersuchungen. Braunschweig 1893.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

110. P. Rudert: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf einige aromatische Amine.

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

(Eingegangen am 11. Februar.)

Von Derivaten aromatischer Amine, in denen ein Wasserstoffatom des Aminrestes durch die äquivalente Menge des Restes einer anorganischen Säure ersetzt ist, sind bis jetzt nur wenige bekannt. So ist von Jackson und Menke<sup>1)</sup> das Phosphorigsäureanilid  $\text{POH}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ , von Schiff<sup>2)</sup> das Phosphorsäureanilid  $\text{PO}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ , von Schiff<sup>3)</sup> und Chevrier<sup>4)</sup> das Sulfophosphorsäureanilid  $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$  erhalten worden, welche letztere beiden von Michaelis und v. Soden<sup>5)</sup> einerseits, von Knop<sup>6)</sup> andererseits genauer untersucht wurden. Ausserdem ist von Béchamp<sup>7)</sup> noch ein Arsensäureanilid,  $\text{AsO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$  dargestellt worden<sup>8)</sup>.

Zur Erweiterung der Kenntniss der anorganischen Säurederivate aromatischer Amine habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Michaelis die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf die isomeren Toluidine und Naphtylamine untersucht<sup>9)</sup>.

1. Phosphoroxychlorid und Orthotoluidin.

*o*-Phosphorsäure-*o*-toluid,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)_2$ .

Diese Verbindung wurde ganz analog dem Phosphorsäureanilid nach den Angaben von Michaelis und v. Soden dargestellt, indem 16.6 g (1 Mol.) Phosphoroxychlorid zu 70 g *o*-Toluidin (6 Mol.), die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befanden, hinzugegossen wurden. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, nahm eine dunkelbraune Farbe an und erstarrte beim Erkalten. Der Kolben wurde alsdann erhitzt und der wiedergeschmolzene Inhalt desselben kurze Zeit im Sieden erhalten. Noch flüssig wurde die Masse in mit

<sup>1)</sup> Jackson und Menke, Amer. Chem. Journ. 6, 89.

<sup>2)</sup> H. Schiff, Ann. d. Chem. 101, 302.

<sup>3)</sup> H. Schiff, Ann. d. Chem. 101, 303.

<sup>4)</sup> Chevrier, Zeitschr. f. Chem. 11, 539.

<sup>5)</sup> Michaelis, und v. Soden, Ann. d. Chem. 229, 334.

<sup>6)</sup> Knop, Ueber das Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Anilin, Inaug.-Dissert.; Giessen 1888.

<sup>7)</sup> Béchamp, Jahresber. f. Chem. 1863, 414.

<sup>8)</sup> Ich habe dieses Anilid nach der Methode von Béchamp nicht zu erhalten vermocht.

<sup>9)</sup> P. Rudert, Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf einige aromatische Amine, Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

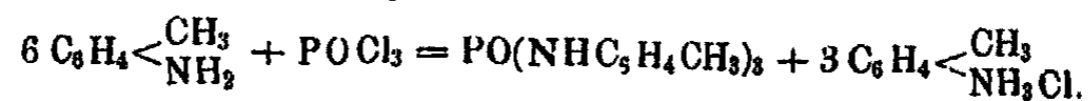


Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, nach dem Erstarren zu Pulver zerrieben und dieses anhaltend mit Wasser ausgewaschen. Es hinterblieb ein hellviolett Pulver, das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

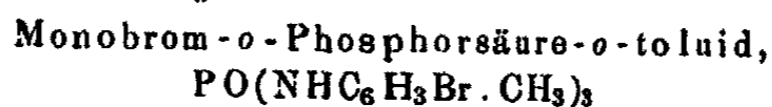
Analyse: Ber. Proc.: C 69.04, H 6.58, N 11.50; gef. Proc.: C 68.80, 68.96, H 6.92, 6.86, N 11.62, 11.73.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich und muss daher mit Bleichromat (3 Theile) unter Zusatz von Kaliumdichromat (1 Theil) verbrannt werden.

Das *o*-Phosphorsäure-*o*-toluid bildet farblose oder schwach röthlich gefärbte Nadeln oder Blättchen, je nach der Concentration der Lösung, die bei 225° schmelzen und in Wasser, verdünnter Natronlauge oder verdünnter Salzsäure nicht, in Aether und Benzol kaum, in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton leicht löslich sind. Es wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Natronlauge zum Theil, beim Schmelzen mit Aetzkali völlig zersetzt. Durch oxydirende Substanzen wird es leichter zerstört. Die Bildung des Toluids erfolgt nach der Gleichung.



Brom-*o*-Phosphorsäure-*o*-toluide. Versetzt man eine Lösung von 5 g Phosphorsäure-*o*-toluid in ca. 30 g Eisessig mit so viel Brom, dass die Farbe desselben nicht mehr verschwindet und erwärmt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei höchst feiner Nadeln, welche aus mehr Eisessig umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so lange hellrothe glänzende Nadeln, welche bei einer Brombestimmung 69.66 und 69.27 pCt. Brom ergaben, während ein Tribromid,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}_3 \cdot \text{CH}_3)_3$  66.81, ein Tetrabromid,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$  73.1 pCt. Brom verlangt. Es lag also wahrscheinlich ein Gemenge gleicher Theile dieser beiden Bromide vor. Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol und Chloroform, etwas leichter, jedoch auch noch schwerer in kochendem Eisessig oder Aceton. Beim Umkrystallisiren aus ersterem Lösungsmittel wurde stets eine bromärmere Verbindung erhalten, welche 45.04 pCt. Brom enthielt, während das Dibromid 56.30 pCt., das Monobromid 39.66 pCt. Brom verlangt. Durch längeres Kochen mit Eisessig wurde schliesslich letztere Verbindung, das



rein erhalten.

Analyse: Ber. Proc.: Br 39.66; gef.: 39.28.

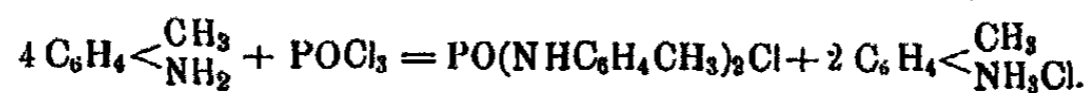
Dasselbe krystallisirt in feinen verfilzten, fast farblosen Nadeln, die bei 253° schmelzen und die oben angeführten Löslichkeitsverhältnisse zeigen.

Die Verbindung wird auch rein erhalten, indem man das gepulverte Phosphorsäuretoluid mit Wasser angerieben in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Brom im Ueberschuss erhitzt, bis das Wasser farblos, also alles überschüssige Brom vertrieben ist. Da sich das Toluid beim Kochen zusammenballt, wurde es von Neuem zerrieben und noch einmal in gleicher Weise mit Brom behandelt. Die schliesslich erhaltene braunrothe Masse wurde abfiltrirt und so lange mit Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand fast farblos war. Sodann löste ich das Bromid in kochendem Eisessig, aus welchem es beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln vom oben angegebenen Schmelzpunkt auskrystallisirte.

Nitro-*o*-Phosphorsäure-*o*-toluid,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{CH}_3)_3$ .  
Trägt man Phosphorsäure-*o*-toluid in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so wird dasselbe sofort in Nitrotoluidin und Phosphorsäure gespalten. Setzt man dagegen zu einer Lösung des Toluids in Eisessig das gleiche Volum concentrirte Salpetersäure und erwärmt vorsichtig, so gelingt es, das Toluid zu nitriren, doch wurde die Nitroverbindung nicht ganz rein erhalten. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich ein bräunlicher Körper aus, der aus Eisessig umkrystallisirt in ein hellgelbes Krystallpulver übergang, das beim Erhitzen verpuffte. Eine Stickstoffbestimmung ergab 14.17 pCt. N, während die Formel  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{CH}_3)_3$  16.8 pCt. verlangt. Es gelang nicht, die Verbindung durch Umkrystallisiren rein zu erhalten.

Di-*o*-Toluidophosphorsäure,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{OH}$ .

Lässt man einen Ueberschuss von Phosphoroxchlorid auf *o*-Toluidin einwirken, so entsteht neben dem Phosphorsäuretoluid das Chlorid der Ditoluidophosphorsäure:



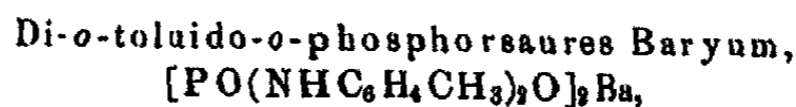
Dieses Chlorid geht beim Behandeln mit Wasser oder Alkali leicht in die Säure bzw. ein Salz derselben über. Indem ich mich im Wesentlichen an die Angaben von Michaelis und v. Soden<sup>1)</sup> zur Darstellung der Dianilidoorthophosphorsäure hielt, verfuhr ich folgendermaassen:

Aus einem Scheidetrichter liess ich 25.0 g Phosphoroxchlorid (1 Mol.) in 50.0 g Orthotoluidin (4 Mol.) eintropfen, erhitze die festgewordene Masse zum völligen Schmelzen am Rückflusskühler und goss sie noch flüssig in Wasser, worin sie zu hellvioletten, anfangs glasigen, bald darauf undurchsichtigen Klumpen erstarrte. Dieselben wurden zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und darauf mit ver-

<sup>1)</sup> Michaelis und v. Soden, Ann. de Chem. 229, 333.

dünnter Natronlauge digerirt, wodurch die Säure als Natriumsalz in Lösung ging. Aus dem Filtrat wurde die freie Säure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Die Di-*o*-Toluido-*o*-phosphorsäure bildet so erhalten ein farbloses krystallinisches Pulver, das bei 95° schmilzt, in alkalischen Flüssigkeiten leicht, in Aether und Chloroform wenig, in kaltem Wasser, Benzol und Petroleumäther unlöslich ist. Concentrirte Salzsäure spaltet die Verbindung beim Erhitzen sofort in Toluidin und Phosphorsäure. Aus der concentrirten Lösung derselben in Natronlauge, krystallisirt das Natriumsalz in farblosen Nadeln. Am leichtesten lässt sich das Baryumsalz im analysenreinen Zustande erhalten; vermittelst desselben wurde auch die Zusammensetzung der Säure festgestellt.



wird leicht durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure als weisser voluminöser Niederschlag erhalten und bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt sehr schöne farblose, glänzende Nadeln.

Analyse: Ber. Proc.: Ba 19.94; gef. Proc.: Ba 20.02.

Das Silbersalz der Säure, welches aus einer neutralisirten Lösung derselben in Ammoniak durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber erhalten wurde, bildet feine weisse Nadeln.

## 2. Phosphorsulfochlorid und Orthotoluidin.

Schon von H. Schiff und von Chevrier war (wie schon oben angeführt) die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Anilin untersucht worden und auf diese Weise eine von letzterem Autor »Phenylsulfotriphosphamid« genannte amorphe Verbindung dargestellt. A. Naumann erhielt die gleiche Verbindung durch Erhitzen von Phosphorpentasulfid mit Anilin und liess sie durch A. Knop<sup>1)</sup> näher untersuchen. Dieser stellte sie zuerst in völlig reinem Zustande dar, in welchem sie je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie sich ausgeschieden, farblose monokline oder trikline bei 153.5° schmelzende Krystalle bildet. Knop giebt der von ihm erhaltenen Verbindung die Constitutionsformel  $\text{PS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ , nimmt also an, dass nicht der Stickstoff, sondern der Kohlenstoff an den Phosphor gebunden ist. Trotz aller von A. Knop für diese Auffassung angeführten Gründe ist dieselbe doch zweifellos unrichtig, denn eine Verbindung von der angegebenen Constitution müsste ebenso wie die entsprechende von A. Michaelis und v. Soden<sup>2)</sup> dargestellte Sauerstoffverbindung

<sup>1)</sup> A. Knop, Ueber das Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Anilin, Inauguraldissertation Giessen 1888.

<sup>2)</sup> A. Michaelis und v. Soden, Ann. de Chem. 220, 327.

$\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$  eine Base sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern die Verbindung ist eine in Säuren unlösliche, vollkommen indifferente Substanz und danach unzweifelhaft als Anilid der Sulfophosphorsäure,  $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$ , aufzufassen.

#### Orthosulfophosphorsäuretoluid $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ .

Um zu einem der eben beschriebenen Phenylverbindung analogen Toluid der Orthosulfophosphorsäure zu gelangen, ging ich, wie Chevrier, vom Phosphorsulfochlorid aus, indem ich 17 g desselben (1 Mol.) unter Umschwenken zu 64 g (6 Mol.) *o*-Toluidin hinzutropfen liess. Anfangs trat hierbei lebhaftere Erwärmung ein, jedoch bald erstarrte die Masse, so dass sie noch während des Zutropfens des Phosphorsulfochlorides durch Erhitzen in flüssigem Zustande erhalten werden musste. Nachdem nach beendeter Reaction das Erhitzen noch eine Zeit lang fortgesetzt war, wurde die Masse mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen um das gebildete salzsaure Toluidin zu entfernen. Es trat hierbei ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der ungelöst gebliebene feste gelbe Körper wurde nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und in heissem Alkohol gelöst.

Beim Erkalten schied sich ein dickes Oel aus, welches in der Kälte erstarrte, jedoch nicht deutlich krystallisirte. Auch durch Lösen in Eisessig konnten keine Krystalle erhalten werden. Es wurde deshalb die Lösung eingedampft und die syrupdicke Masse mit Aether angerührt. Dieser löste die harzigen Bestandtheile, während ein weisses Krystallmehl zurückblieb. Dasselbe wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bis es einen constanten Schmelzpunkt  $134.5^\circ$  zeigte.

Analyse: Ber. Proc.: C 66.14, H 6.29, N 11.02, S 8.39; gef. Proc.: C 65.92, H 6.52, N 11.23, S 8.59.

Das Orthosulfophosphorsäure-*o*-toluid bildet farblose, spiessförmige Nadeln, welche in Drusen anschiessen und sich fettig anfühlen. Sie lösen sich leicht in heissem Eisessig, heissem Alkohol und Aceton, sind schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser, verdünnter Säure und verdünntem Alkali. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird die Verbindung theilweise zersetzt, indem Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure und salzsaures Toluidin entstehen. Salpetersäure und Brom wirken zersetzend, so dass sich weder eine Nitroverbindung, noch ein Bromid erhalten lässt.

### 3. Phosphoroxychlorid und Paratoluidin.

#### *o*-Phosphorsäure-*p*-toluid, $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ .

Diese Verbindung wurde, wie beim Phosphorsäure-*o*-toluid beschrieben, unter Anwendung von 100 g völlig trockenem Paratoluidin und 23.5 g Phosphoroxychlorid dargestellt, indem das Paratoluidin

von vornherein zum Schmelzen erhitzt wurde. Die erhaltene, durch angesäuertes Wasser vom Toluidinsalz befreite Masse wird so oft aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bis die anfangs gelben Krystalle farblos sind und der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Die Analyse führte zu der oben angegebenen Formel  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 69.04, H 6.58, N 11.50, P 8.49; gef. Proc.: C 68.77, 68.80, H 6.70, 6.73, N 11.83, 11.71, P 8.67.

Das *o*-Phosphorsäure-*p*-toluid krystallisiert in farblosen Säulchen, die bei  $192^\circ$  schmelzen. Hr. Dr. F. Rothe war so freundlich, die Krystalle desselben unter Anleitung von Prof. Geinitz zu messen und machte mir folgende Angaben: »Das Phosphorsäure-*p*-toluid krystallisiert in triklinem System, wie sein Verhalten im Polarisationsmikroskop bewies. Die Krystalle stellen von den drei Pinakoiden begrenzte Säulchen dar, jedoch spiegelten die Flächen durch Blindwerden an der Luft zu wenig, um eine genaue Winkelmessung zu ermöglichen. Annähernd ergab sich der Winkel  $\alpha = 110^\circ$ ,  $\beta = 117^\circ$ ,  $\gamma = 97^\circ$ .

Die Krystalle des Toluids zeigen nach kurzer Zeit eine milchige Trübung, ein Verhalten, das jedoch nicht auf einer Abgabe von Krystallwasser beruht, da weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur eine Gewichtsabnahme stattfindet, sondern wahrscheinlich von einer Aenderung der Krystallform herrührt, ebenso wie dies bei dem Phosphorsäureanilid der Fall ist.<sup>1)</sup>

Das *o*-Phosphorsäure-*p*-toluid ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure und conc. Kalilauge wird es nur wenig verändert und auch oxydirende Agentien wirken im Gegensatz zum Orthotoluid nur wenig darauf ein.

**Tribromorthophosphorsäure-*p*-toluid,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}_3\text{CH}_3)_3$ .**

Zur Bromirung des Phosphorsäureparatoluids wurde dasselbe in Eisessig gelöst, so viel Brom hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bräunlich gefärbt war und dann bis zum Verschwinden dieser Färbung erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Geflecht von weissen, glänzenden, verfilzten Nadeln, die auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol abgewaschen wurden.

Die Analyse führte zu der Formel eines Tribromtoluids.

Analyse: Ber. Proc.: Br 66.81; gef. Proc.: Br 66.75.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, leichter in heissem Eisessig und Aceton. Beim Erhitzen bräunt sie sich bei  $100^\circ$ , nimmt eine immer dunklere Färbung an und schmilzt unter längerem Erweichen bei ungefähr  $180^\circ$ .

<sup>1)</sup> Michaelis und v. Soden, Ann. d. Chem. 229, 335.

Monobromorthophosphorsäure-*p*-toluid,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{BrCH}_3)_2$ .

Das Tribromtoluid verliert beim Umkrystallisiren aus Eisessig allmählich Brom und beim fortgesetzten Kochen der Eisessiglösung resultirt zuletzt das Monobromtoluid:

Analyse: Ber. Proc.: Br 40.10; gef. Proc.: Br 39.66.

Dieses Bromid wird auch direct erhalten, wenn man das gepulverte Paratoluid mit Wasser zusammenreibt, einen Ueberschuss von Brom hinzufügt, erwärmt, bis das überschüssige Brom verdampft ist und diese Operationen noch einmal wiederholt. Der entstandene braunrothe Körper wurde auf dem Filter mit kaltem Alkohol so lange gewaschen, bis er farblos abließ und das zurückbleibende weisse Pulver aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.: Br 39.66; gef. Proc.: Br 39.89.

Das Monobromphosphorsäure-*p*-toluid bildet sehr feine, farblose Nadeln, die bei  $221^\circ$  schmelzen und die Löslichkeitsverhältnisse der Tribromverbindung zeigen. Es wird von Salpetersäure zersetzt und lässt sich daher nicht nitriren.

Mononitroorthophosphorsäure-*p*-toluid,  
 $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_3)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Paratoluidin in Eisessig und giebt ein gleiches Volum conc. Salpetersäure hinzu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Einwirkung langsam vor sich, indem sich die Flüssigkeit erst gelb, dann bräunlich färbt; zuletzt wird die Reaction durch sehr vorsichtiges Erwärmen zu Ende geführt. Zu starkes Erhitzen würde unter Aufschäumen eine weitgehende Zersetzung bewirken. Beim Erkalten der vorsichtig erwärmten Flüssigkeit scheiden sich allmählich gelbe nadelförmige Krystalle aus. Reichlicher gewinnt man diese, wenn man die warme Lösung in Wasser giesst, wobei sich die gesammte Verbindung als gelbes Krystallpulver ausscheidet, das mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt wird. Die Analyse führt zu der Formel des Mononitrotoluids.

Analyse: Ber. Proc.: N 16.80, P 6.20; gef. Proc.: N 17.16, P 6.41.

Die Verbindung krystallisirt in kleinen citronengelben Nadeln, die bei  $247^\circ$  schmelzen und beim stärkeren Erhitzen verpuffen. Sie ist kaum löslich in Aether, schwer löslich in Benzol und Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Aceton und Chloroform.

Di-*p*-Toluidophosphorsäure,  $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ .

Diese noch einbasische Säure wurde ganz wie die Orthoverbindung durch Einwirkung von 30 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf 60 g geschmolzenes Paratoluidin (4 Mol.) erhalten und durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Di-*p*-Toluidophosphorsäure bildet ein weisses, bei  $124^\circ$  schmel-

zendes Pulver, das sich ganz ähnlich wie die Orthoverbindung verhält.

**Di-*p*-toluidophosphorsaures Baryum,  $[\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Ba}$ .**

Das Salz wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu der ammoniakalischen Lösung der Säure, Erhitzen bis zur Lösung des ausgeschiedenen Niederschlages und Einleiten von Kohlensäure erhalten. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Salz beim Erkalten im reinen Zustande aus.

Analyse: Ber. Proc.: Ba 19.94; gef. Proc.: Ba 19.79.

Das di-*p*-toluidophosphorsaure Baryum bildet weisse glänzende Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen.

Das Silbersalz krystallisirt aus einer neutralisirten Lösung Säure in Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat in kleinen weissen Nadeln aus.

**4. Phosphorsulfochlorid und Paratoluidin.**

Orthosulphosphorsäure-*p*-toluid,  $\text{PS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ . Die Verbindung wird ganz entsprechend dem Sulphosphorsäure-*o*-toluid durch Einwirkung von 17 g (1 Mol.)  $\text{PSCl}_3$  auf 64 g (6 Mol.) Paratoluidin, das gleich zu Anfang bis zum Schmelzen erhitzt wird, dargestellt.

Die Analyse desselben ergab:

Analyse: Berechnet Proc.: C 66.14, H 6.58, N 11.02, S 8.39; gefunden Proc.: C 65.95, H 6.58, N 11.23, S 8.17.

Das Sulphosphorsäure-*p*-toluid krystallisirt in anfangs gelblichen, nach wiederholtem Umkrystallisiren in farblosen Nadeln, die bei 185° schmelzen. Es ist in verdünnten Säuren und verdünnter Natronlauge unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton. Versuche, die Verbindung zu nitriren und zu bromiren, ergaben, dass hierbei stets die vorhin beschriebenen Nitro- und Bromderivate des Phosphorsäure-*p*-toluids entstehen; es wird also bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Brom stets der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt.

**5. Phosphoroxychlorid und die isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamine.**

Orthophosphorsäure- $\alpha$ -naphthalid,  $\alpha\text{-PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_2$ . Schon im Jahre 1857 erhielt H. Schiff<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Naphtylamin und Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° eine Verbindung, die er mit den Namen »Trinaphtylphosphamid« bezeichnete. Da Schiff diese Verbindung jedoch nicht weiter charakterisirt hat, so schien es mir in Zusammenhang mit den vorher beschriebenen Toluiden nicht uninteressant, dieselbe näher zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 101, 303.

Zur Darstellung erhitze ich 57.0 g  $\alpha$ -Naphthylamin im Erlenmeyer'schen Kolben zum Schmelzen und liess am Rückflusskühler 10 g (1 Mol.) Phosphoroxychlorid binzuffliessen, wobei ein stetiges Erhitzen zuletzt bis zum Sieden des Kolbeninhaltes nöthig ist. Die erkaltete feste Masse wurde in Eisessig gelöst, in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis in dem Waschwasser in der Kälte keine Abscheidung des schwer löslichen, salzsauren Naphthylamins erfolgte. Die ungelöst bleibende Masse bildete unter heissem Wasser ein zähes Oel, das in der Kälte leicht erstarrte und nach dem Zerreiben und Trocknen in Eisessig gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisirte das *o*-Phosphorsäurenaphthalid in anfangs hellvioletten beim weiteren Umkrystallisiren in farblos werdenden Nadeln, die in strahligen Büscheln anschossen.

Die Analyse gab auf oben angegebene Formel stimmende Zahlen:

Analyse: Berechnet Proc.: C 76.11, H 5.07, N 8.87; gefunden Proc.: C 76.02, H 5.18, N 8.86.

Das *o*-Phosphorsäurenaphthalid schmilzt bei 216°, ist schwer löslich in Aether und Alkohol, leichter in heissem Eisessig, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Von concentrirter Salzsäure wird es beim Erhitzen allmählich in salzsaures Naphthylamin und Phosphorsäure gespalten.

Wendet man bei der Darstellung des Phosphorsäurenaphthalids einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid an, so kann man, wie bei den Toluiden angegeben, durch Alkali eine Dinaphthylamido-*o*-phosphorsäure  $\text{PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_2\text{OH}$  isoliren, welche ein bräunliches krystallinisches Pulver bildet, das bei 197° schmilzt. Die Ausbeute ist jedoch nur gering.

Orthophosphorsäure- $\beta$ -naphthalid,  $\beta$ - $\text{PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_3$ . Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf  $\beta$ -Naphthylamin, in der beim Phosphorsäure- $\alpha$ -naphthalid angegebenen Weise, erhält man das  $\beta$ -Naphthalid  $\text{PO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)$ , indem die Eisessiglösung zu einem aus feinen weissen, baumförmig vereinigten Blättchen bestehenden Krystallbrei geseht.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Analyse: Berechnet Proc.: C 76.11, H 5.07, N 8.87; gefunden Proc.: C 75.94, H 5.20, N 8.56.

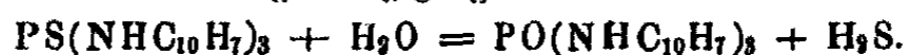
Das *o*-Phosphorsäure- $\beta$ -naphthalid bildet weisse, sehr lockere Blättchen, die bei 170° schmelzen und in Aether und Alkohol schwer, in heissem Eisessig leichter löslich sind.

Auch hier lässt sich bei Anwendung von überschüssigem Phosphoroxychlorid eine Di- $\beta$ -naphthalido-*o*-phosphorsäure erhalten, welche ein hellorangefarbenes, bei 150° schmelzendes Pulver bildet.



## 6. Phosphorsulfochlorid und die isomeren $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthylamine.

Die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin wurde, wie bei den Toluidinen angegeben, ausgeführt. Beim Ausziehen des Reaktionsproductes mit Wasser und Salzsäure entwickelte sich hier eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff, während diese bei der Darstellung der Sulfophosphorsäuretoluide nur gering gewesen war. Beim Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Eisessig wurden bei Anwendung von  $\alpha$ -Naphthylamin durchsichtige Nadeln erhalten, welche anfangs schwefelhaltig waren, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber keine Spur von Schwefel mehr enthielten und das reine, bei  $216^\circ$  schmelzende *o*-Phosphorsäure- $\alpha$ -naphthalid darstellte. Es war also wohl das Sulfophosphorsäure- $\alpha$ -naphthalid entstanden, dies aber durch Wasser, bezw. verdünnte Säuren völlig in die Sauerstoffverbindung übergegangen.



Ganz das gleiche Verhalten zeigt das  $\beta$ -Naphthylamin; es wurde auch hier unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff das *o*-Phosphorsäure- $\beta$ -naphthalid erhalten.

Die Festigkeit, mit welcher der Schwefel in organischen Verbindungen des Radicales PS gebunden ist, wird also wesentlich durch den mit diesem Radical verbundenen organischen Rest beeinflusst.

## 7. Phosphoroxychlorid und Monoäthylanilin.

Orthophosphorsäureäthylanilid,  $\text{PO}(\text{NC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Es schien mir nicht uninteressant, festzustellen, ob auch secundäre aromatische Amine mit anorganischen Säuren Anilide bilden würden. Zu diesem Zwecke vermischte ich 50 g Monoäthylanilin (6 Molekül) mit 10.2 g (1 Molekül) Phosphoroxychlorid, wobei eine Erwärmung der Flüssigkeit eintrat, und erhielt sodann das Gemisch 2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden. Nach dieser Zeit hatte die erkaltete, bräunliche Masse die Consistenz eines dicken Syrups. Giesst man die durch Alkohol etwas flüssiger gemachte Substanz in Wasser, so scheidet sich ein gelblicher, sehr voluminöser Körper aus, der aber, wie wiederholte Versuche ergaben, keine einheitliche Substanz darstellt. Auch konnte aus ihm auf keine Weise ein krystallisirendes Produkt erhalten werden.

Bei einem zweiten Versuch schieden sich nach 5 Tagen aus dem bei Seite gestellten Einwirkungsproduct direct Krystalle aus. Dieselben wurden mit Alkohol und Aether abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab, dass in denselben in der That ein Orthophosphorsäureäthylanilid von oben angegebener Formel vorlag:

Analyse: Ber. Proc.: C 70.76, H 7.37; gef. Proc.: C 70.56, H 7.40.

Die Verbindung bildet weisse, feine Nadeln, die bei 149° schmelzen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in Benzol unlöslich, in Aether und Chloroform schwer löslich und in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich sind.

Die Ausbeute an diesem Anilid war nur eine sehr geringe, auch scheint die Bildung desselben an ganz bestimmte, nicht zu controlirende Bedingungen geknüpft zu sein; wenigstens schieden sich bei einem anderen Versuche erst nach 6 Monaten Krystalle aus.

Bei Anwendung von Monomethylanilin, welches sich im Uebrigen bei der Einwirkung auf Phosphoroxchlorid ganz wie die Aethylverbindung verhielt, vermochte ich unter gleichen Bedingungen keine krystallisirte Verbindung zu erhalten.

Rostock, im Januar 1893.

### III. C. Schraube und E. Romig: Zur Kenntniss des Iso-*p*-tolylrosindulins.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Im Jahre 1882 wurden von dem Einen von uns im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik Versuche zur Darstellung von Indulinen der Naphtalinreihe unternommen, welche zur Auffindung des später unter dem Namen Azocarmin zu grosser Bedeutung gelangten Farbstoffs führten; die Darstellung des basischen Körpers, dessen Sulfosäuren das genannte Handelsproduct bilden, geschah durch Verschmelzen von Benzolazo- $\alpha$ -naphtylaminchlorhydrat mit Anilin und salzsaurem Anilin. Die werthvollen Eigenschaften der Farbstoffsulfosäuren veranlassten schon damals eine eingehende Bearbeitung des Gegenstandes, jedoch ergaben sich bei der Ausführung in grösserem Maassstabe Schwierigkeiten, welche zur Folge hatten, dass das Thema vorläufig zurückgestellt wurde. Zu Anfang des Jahres 1888 brachte Chr. Brömme<sup>1)</sup> eine Mittheilung über die Einwirkung von Monaminen auf die Naphtochinonoxime, in welcher er einen aus der Mutterlauge des Anilidonaphtochinonanilids abgeschiedenen, nur in sehr geringer Ausbeute und schwer rein zu erhaltenden Körper erwähnte, dessen Schmelzpunkt bei 260° lag. In concentrirter Schwefelsäure löste sich diese Substanz mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth überging. Diese Reactionen stimmen insoweit mit denen des obengenannten rothen basischen Farbstoffs überein, dass unter Berücksichtigung der Art der Entstehung kein Zweifel über die Identität der beiden Körper herrschen konnte. Die darauf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 394.

hin wieder aufgenommenen Versuche lehrten die Eigenschaften der Monosulfosäure des Farbstoffs für die technische Gewinnung des Azocarmins verwerthen, die Farbbase (Schmp. 234°) wurde analysirt und ergab Zahlen, welche zu der Formel  $C_{28}H_{21}N_3$  führten und somit erkennen liessen, dass der Körper aus einem Naphtalin- und drei Benzolresten zusammengesetzt war; endlich wurde eine grosse Anzahl von Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Farbstoffs geeignet gefunden<sup>1)</sup>. In unmittelbarem Anschluss an diese Bearbeitung wurde auch versucht, zu Homologen des Farbstoffs zu gelangen, und wurde zu diesem Zweck unter anderem auch das Benzolazo-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen; trotz vielfach wiederholter Versuche gelang es jedoch nicht, beim Verschmelzen dieses Körpers mit Anilin und salzsaurem Anilin aus den Reactionsproducten einen anderen als den oben beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 234° abzuscheiden.

Im August 1888 veröffentlichten nun O. Fischer und E. Hepp<sup>2)</sup> ihre erste Mittheilung über den von ihnen gleichfalls aufgefundenen, mit »Rosindulin« (später Phenylrosindulin) bezeichneten rothen basischen Farbstoff<sup>3)</sup> und fanden im weiteren Verlauf ihrer für die Frage der Constitution der Induline grundlegenden Arbeiten eine Reihe anderer dem Phenylrosindulin nahestehender Körper, unter diesen auch ein als Iso-*p*-tolylrosindulin beschriebenes Homologes des Phenylrosindulins, welches sie durch Erhitzen von Benzolazo-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck erhielten<sup>4)</sup>.

Da dieses Ergebniss im Widerspruch stand mit den oben erwähnten diesbezüglichen Versuchen, so wurden dieselben wieder aufgenommen, ohne dass jedoch das Resultat sich änderte, es erschien im Gegentheil die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines Homologen des Phenylrosindulins auf dem angegebenen Wege um so zweifelhafter, als es gelang, aus den Reactionsproducten der Einwirkung von Anilin auf Benzolazo-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin in alkoholischer Lösung unter Druck *p*-Toluidin zu isoliren.

Um diesen Widerspruch zu lösen, sowie auch aus anderen Gründen, deren Erörterung hier zu weit führen würde, erschien es erforderlich, das Iso-*p*-tolylrosindulin auf einem synthetischen Wege, der über die Constitution des entstandenen Körpers keinen Zweifel bestehen liess, darzustellen. Es musste so zu constatiren sein, ob O. Fischer

<sup>1)</sup> Vergl. D. R.-P. No. 45370, Anmeldung eingereicht am 5. Mai 1888, ausgelegt am 2. Juli 1888.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2621.

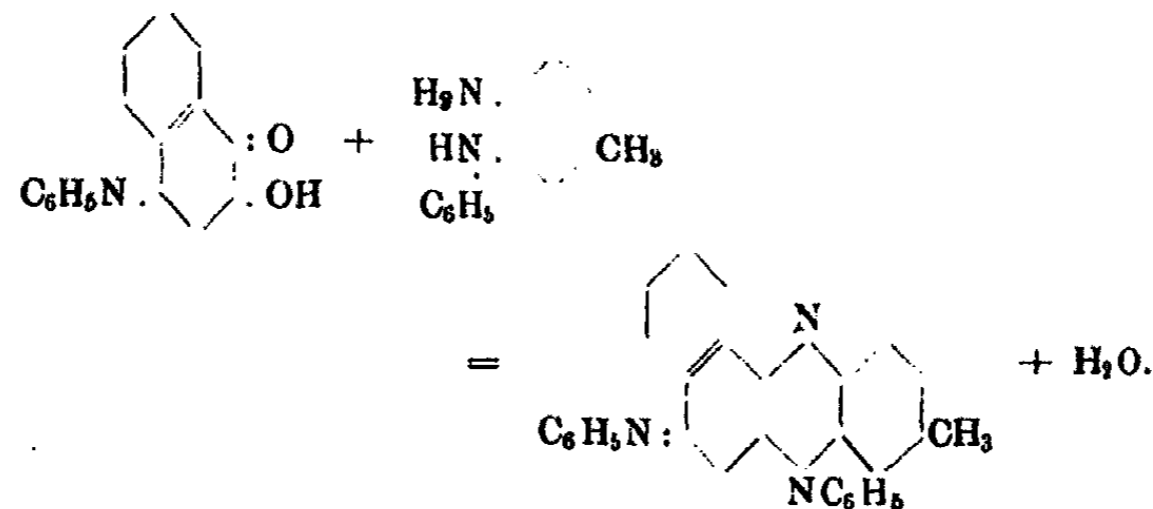
<sup>3)</sup> O. Fischer und E. Hepp fanden die für die Formel  $C_{28}H_{19}N_3$  stimmenden Zahlen.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 256, 243.

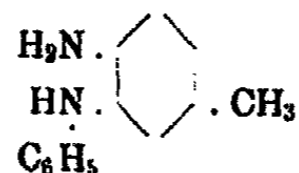
und E. Hepp wirklich Iso-*p*-tolylrosindulin auf dem von ihnen angegebenen Wege erhalten, oder ob sie vielmehr ein noch nicht ganz reines Phenylrosindulin für den homologen Körper angesehen hatten.

#### Theoretischer Theil.

Es war von uns die Beobachtung gemacht worden, dass in ähnlicher Weise wie  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthochinon nach der schönen Methode von Kehrman und Messinger<sup>1)</sup> sich mit monosubstituirten Orthodiaminen zu Rosindon und rosindonähnlichen Körpern condensiren lässt, so  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthochinonanil sich mit phenylirten Orthodiaminen zu Derivaten des Phenylrosindulins vereinigt. Damit war ein Weg zum synthetischen Aufbau des Iso-*p*-tolylrosindulins im Sinne der nachstehenden Gleichung geboten:

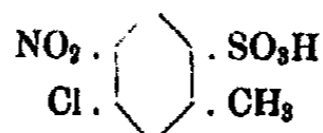


Zur Darstellung des zur Synthese des Iso-*p*-tolylrosindulins benötigten Phenyl-*o*-tolylendiamins der Constitution:



bezw. des der Base entsprechenden Nitrokörpers wurde der von Paul Fischer<sup>2)</sup> für die Darstellung des *o*-Nitrodiphenylamins benutzte Weg, in entsprechender Weise modificirt, zur Anwendung gebracht.

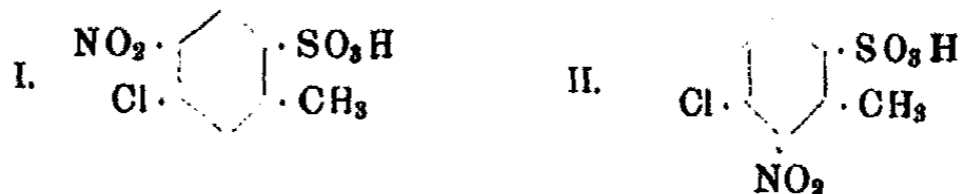
Als Ausgangsmaterial diente das nach bekannten Methoden dargestellte *m*-Chlortoluol. Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf dasselbe entsteht eine in der Schwefelsäure gelöst bleibende Sulfosäure, welche, durch Zulauf der berechneten Menge Salpetersäure nitriert, eine Chlornitrotoluolsulfosäure bildet, deren Constitution, wie aus den folgenden Erwägungen hervorgeht, durch nachstehende Formel zu bezeichnen ist:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 584, 2167.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3186, 3785.

Bekanntlich tauschen solche Halogendinitrobenzole, welche die Nitrogruppen in *o*- und *p*-Stellung zum Halogen enthalten, ihr Halogen mit Leichtigkeit gegen den Anilinrest aus, eine oder auch beide Nitrogruppen können dabei, wie M. Schöpff und seine Mitarbeiter nachgewiesen<sup>1)</sup>, durch eine andere negative Gruppe ersetzt sein. Da nun die aus dem *m*-Chlortoluol erhaltene Chlornitrotoluolsulfosäure ihr Chloratom mit Leichtigkeit gegen den Anilinrest eintauscht, so ist für einen der beiden Substituenten eine der beiden Orthostellungen, für den anderen die Parastellung zum Chloratom erforderlich. Die *o*-Stellung zum Chloratom kann nur durch die Nitrogruppe besetzt sein, da das nach Ersatz des Chloratoms durch den Anilinrest, Abspaltung der Sulfogruppe und Reduction des restirenden Nitrokörpers erhaltene Phenyltoluylendiamin die Reactionen eines monophenylirten Orthodiamins zeigt. Für die Sulfogruppe, deren Stellung übrigens ohne wesentliche Bedeutung ist, da sie in einem späteren Process wieder abgespalten wird, bleibt sonach nur die Parastellung zum Chloratom übrig.

Die aus *m*-Chlortoluol erhaltene Chlornitrotoluolsulfosäure muss daher einem der folgenden Formelbilder entsprechend constituirt sein:



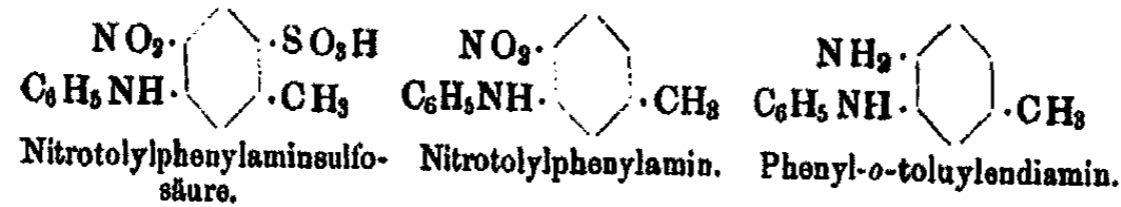
Zwischen diesen Formeln war das Verhalten des daraus durch Reduction der Nitrogruppe und Abspaltung der Sulfogruppe entstehenden Chlortoluidins entscheidend. Dieses Chlortoluidin musste sich den obigen Formeln I und II entsprechend wie ein chlorirtes Orthotoluidin oder wie ein chlorirtes Paratoluidin verhalten. Die auf dem ange deuteten Wege dargestellte Base hat nun durch ihr Verhalten gegen *p*-Nitrodiazobenzol, mit welchem dieselbe nur eine Diazoamido Verbindung — keinen Amidoazokörper — bildet, sich als ein gechlortes *p*-Toluidin erwiesen. Durch besondere Versuche mit *o*-Chloranilin wurde constatirt, dass ein der Amidogruppe benachbartes Chloratom die Bildung des Amidoazokörpers nicht verhindert.

Damit ist der Beweis geliefert, dass der durch Sulfuriren und Nitriren des *m*-Chlortoluols entstehenden Chlornitrotoluolsulfosäure die durch obige Formel I ausgedrückte Constitution zukommt.

Beim Verschmelzen mit Anilin tauscht die Chlornitrotoluolsulfosäure ihr Chloratom gegen den Anilinrest ein und es entsteht eine Nitrotolylphenylaminsulfosäure, deren Sulfogruppe beim Erhitzen mit

<sup>1)</sup> M. Schöpff, diese Berichte 22, 3281; 23, 3440; 24, 3771; P. Fischer, diese Berichte 24, 3785; A. Grohmann, diese Berichte 23, 3445; 24, 3808.

verdünnter Schwefelsäure unter Druck abgespalten wird. Das so erhaltene Nitrotolylphenylamin endlich liefert bei der Reduction das gesuchte Phenyl-*o*-tolylendiamin.



#### Experimenteller Theil.

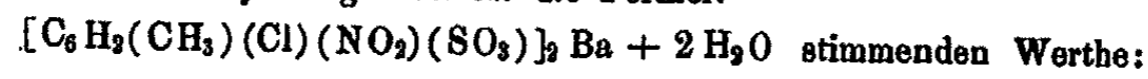
Auf die Reindarstellung der zur Gewinnung des *m*-Chlortoluols dienenden Ausgangsmaterialien wurde in Rücksicht auf den Zweck der Arbeit ganz besonderer Werth gelegt. Dabei wurden einige kleine Abweichungen von den Angaben der Literatur betreffend Schmelz- und Siedepunkte constatirt. Die zur Verwendung kommenden Materialien waren folgende:

- Nitroacet-*p*-toluid [ $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NHCOCH}_3$ ] Schmelzpunkt  $95^\circ$ ;  
 Nitrotoluidin [ $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ] Schmelzpunkt  $116\text{--}117^\circ$ ;  
*m*-Nitrotoluol, *m*-Toluidin, Siedepunkt  $199\text{--}199.5^\circ$ , bei 760 mm Barometerstand;  
*m*-Chlortoluol, Siedepunkt  $160\text{--}162^\circ$ .

#### Chlornitrotoluolsulfosäure.

100 Gewichtstheile *m*-Chlortoluol wurden unter Kühlung durch Eiswasser in 300 Theile Schwefelsäure von 23 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, wobei die Temperatur der entstandenen Lösung nicht über  $10^\circ$  stieg. Nachdem das Chlortoluol eingelaufen war, wurde auf  $50^\circ$  erwärmt, bis eine Probe der Lösung sich klar in Wasser löste. Nachdem nun wieder abgekühlt, liefen 75.4 Theile Salpetersäure spec. Gew. 1.442, gemischt mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei  $20\text{--}25^\circ$  zu. Nach weiterem 24stündigem Rühren wurde die gelbgefärbte, durch theilweise Krystallisation der gebildeten Nitrochlortoluolsulfosäure dick gewordene Lösung in Eiswasser eingetragen, die erhaltene Lösung wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Baryumsalz der *m*-Chlor-*p*-nitrotoluolsulfosäure krystallisirt je nach Concentration der Lösung in schwach gelbbraun gefärbten Blättchen oder Nadeln. Zur Reinigung wurde es mehrfach aus heissem Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Die Analyse ergab die für die Formel:



Analyse: Ber. Procente:  $2\text{H}_2\text{O}$  5.4, Ba 20.33, S 9.5.  
 Gef. » » 5.1, » 20.6, » 9.85.

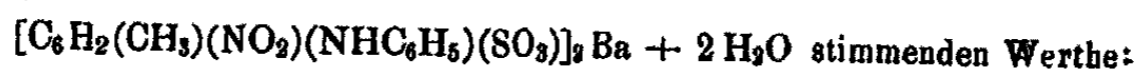
Zur Aufklärung der Constitution der so erhaltenen Sulfosäure, insbesondere zum Nachweis der Stellung von Nitrogruppe zu Chlor und Methyl, wurde das Baryumsalz der Sulfosäure in siedender, wässriger Lösung durch Zinkstaub reducirt und aus dem farblosen Filtrat die Amidochlortoluolsulfosäure durch Salzsäure in farblosen Nadeln abgeschieden. Zur Abspaltung der Sulfogruppe aus dieser Verbindung wurde dieselbe mit einer bei 215° siedenden, verdünnten Schwefelsäure so lange gekocht, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Niederschlag mehr entstand. Die schwefelsaure Lösung wurde auf Eis gegossen, mit Natronlauge übersättigt, die gefällte Base in Aether aufgenommen und aus der ätherischen Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der salzsauren Lösung krystallisirt das Chlorhydrat der Base in farblosen flachen Nadeln. Diese Base erwies sich, wie bereits oben erwähnt, durch ihr Verhalten gegen *p*-Nitrodiazobenzol, mit welchem sie nur eine Diazoamidoverbindung, keinen Amidoazokörper, bildet, als ein Derivat des Paratoluidins.

#### Nitrotolylphenylaminsulfosäure.

Das Baryumsalz der Chlornitrotoluolsulfosäure wurde in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Anilins versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Anilinsalz der Chlornitrotoluolsulfosäure in schwach gelb gefärbten, langen Nadeln aus.

100 Gewichtstheile des so erhaltenen Anilinsalzes wurden mit 500 Theilen Anilin 2—3 Stunden lang auf 160° erhitzt, wobei die anfangs hellgelbe Lösung sich nach und nach braunroth färbte. Wird nun das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben, so scheidet sich schon in der Hitze das in Wasser sehr schwer lösliche Anilinsalz der Nitrotolylphenylaminsulfosäure in braungelben Nadelchen ab. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser wurde das Anilinsalz durch Sodalösung zersetzt und die nach Abtreiben des Anilins hinterbleibende Lösung des Natriumsalzes zur Krystallisation eingedampft. Das nitrotolylphenylaminsulfosaure Natrium scheidet sich in Form goldgelber Blättchen ab, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Zur Reinigung wurde das aus Wasser umkrystallisirte Natriumsalz in viel siedendem Wasser gelöst und mit Chlorbaryumlösung als Baryumsalz gefällt. Letzteres ist auch in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt in gelben Blättchen.

Das aus Wasser umkrystallisirte Baryumsalz ergab bei der Analyse die für die Formel:



Analyse: Ber. Procente: Ba 17.4, S 8.13.

Gef. » » 17.4, » 8.74.

Der Wassergehalt konnte nicht bestimmt werden, da sich die Substanz beim Trocknen über 100° zersetzt.

#### Nitrotolylphenylamin.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe der Nitrotolylphenylaminsulfosäure wurden 100 Theile des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in eine Lösung der freien Sulfosäure übergeführt und letztere mit soviel Wasser und Schwefelsäure versetzt, dass 1000 Theile einer Lösung, enthaltend 25 pCt. Schwefelsäure, resultirten. Diese Lösung wurde im geschlossenen Gefäss 4 Stunden lang auf 145° erhitzt. Das als feste, dunkel gefärbte Masse mit gelbem Bruch abgeschiedene Reactionsproduct wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das Nitrotolylphenylamin löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels in breiten gelbrothen Blättern. Aus Ligroïn, worin der Körper schwer löslich ist, krystallisirt er in sechseckigen Täfelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Stickstoffbestimmung ergab den für die Formel  $C_6H_5(CH_2)(NO_2)(NHC_6H_5)$  stimmenden Werth:

Ber. Procente: N 12.28.  
Gef. » » 12.56, 12.6.

#### Phenyl-*o*-toluylendiamin.

Das Nitrotolylphenylamin liess sich in alkoholischer Lösung durch Ammoniak-Zinkstaub leicht und glatt reduciren. Die farblose Lösung wurde in Wasser gegossen und das Reductionsproduct mit Benzol ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Benzols beim Erkalten zu langen farblosen Nadeln erstarrte Rückstand krystallisirte aus Ligroïn in feinen, wolligen, weissen Nadeln. Die Base ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, schwer löslich in kaltem Ligroïn. Sie schmilzt zwischen 87 und 88°.

#### Iso-*p*-tolylrosindulin.

100 Gewichtstheile Phenyl-*o*-toluylendiamin, 130 Gewichtstheile  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinonanil, 50 Gewichtstheile Salzsäure, 37 pCt. HCl enthaltend, wurden mit 1000 Gewichtstheilen Alkohol so lange gekocht, bis alles mit tiefrother Farbe in Lösung gegangen war und sich die Intensität der Farbe nicht mehr änderte. Nach 3—4stündigem Kochen ist die Condensation beendet. Wird nun die Lösung heiss mit Ammoniak übersättigt, so krystallisirt das Iso-*p*-tolylrosindulin in feinen braunrothen Nadelchen aus. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt zwischen 224 und 225°; die Ausbeute ist sehr befriedigend. Das Iso-*p*-tolylrosindulin löst sich sehr schwer in Alkohol, leicht in heissem Benzol. Wird eine heisse Benzollösung mit 3—4 Theilen heissen Alkohols versetzt, so krystallisirt beim Erkalten das Iso-*p*-tolylrosindulin in



glänzenden dunkelbraunen, im durchfallenden Licht roth erscheinenden, compacten Kryställchen aus, deren Flächen und Kanten gut ausgebildet sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe auf. Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisirten Körpers liegt bei 224.5°. Die Analyse ergab die für die Formel  $C_{29}H_{21}N_3$  stimmenden Werthe:

Ber. Procente: C 84.67, H 5.11, N 10.2.  
Gef. » » 84.80, » 5.60, » 9.87, 10.1.

O. Fischer und E. Hepp finden für ihr »Iso-*p*-tolylrosindulin« den Schmp. 231—232°, nach ihrer Beschreibung soll der Körper dem Rosindulin (Phenylrosindulin) sehr nahe stehen.

Die Unterschiede zwischen dem wahren Iso-*p*-tolylrosindulin und Phenylrosindulin ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

Substanz	Schmelzpunkt	Krystallform	Nuance der Ausfärbung auf tannirter Baumwolle
Phenylrosindulin	234°	Blättchen aus Alkohol, wie aus Benzolalkohol.	roth mit Blaustich
Iso- <i>p</i> -tolylrosindulin	224.5°	Nadeln aus Alkohol, compacte Krystalle aus Benzolalkohol.	roth mit Gelbstich

Nach den vorstehenden Ausführungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass O. Fischer und E. Hepp das Iso-*p*-tolylrosindulin nicht in den Händen gehabt haben. Berücksichtigt man nun, dass die von uns ausgeführten Versuche, dasselbe darzustellen, nur Phenylrosindulin ergeben haben, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass die Genannten ein noch nicht ganz reines Phenylrosindulin für Iso-*p*-tolylrosindulin gehalten haben. Es erklärt sich dieser Irrthum, wenn man bedenkt, dass es O. Fischer und E. Hepp gelang, beim Erhitzen von Benzolazo- $\alpha$ -dinaphtylaminchlorhydrat mit Anilin das Isonaphtylrosindulin zu erhalten, welches sie als ein Naphtazinderivat erkannten; bei analogem Verlauf der Schmelze wäre sonach aus Benzolazo-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphtylamin die Entstehung von Iso-*p*-tolylrosindulin zu erwarten gewesen.

Ludwigshafen a/Rh., Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

112. St. J. Thugutt: Ueber die Abweichungen von den Gasesetzen der Lösungen.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In seiner berühmten Abhandlung über die Rolle des osmotischen Druckes hat van't Hoff auf die Analogie zwischen den verdünnten Lösungen und den Gasen hingewiesen und, was noch mehr, dieser Analogie eine quantitative Form gegeben. Die Sätze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro, bisher nur für Gase aufgestellt, haben sich nunmehr für ideale Lösungen als gültig erwiesen.

Wie gross auch die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe bei vielen organischen Stoffen war, so zeigte es sich doch, dass fast alle Salze, Säuren und Basen Abweichungen aufwiesen, die nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen waren. Die Ursache dieser Abweichungen wurde bald darauf durch Planck und namentlich durch Arrhenius in der elektrolytischen Dissociation der Salzmolekeln gefunden.

Dank dieser glücklichen Idee waren nun die Schwierigkeiten, die sich der Annahme der van't Hoff'schen Theorie in den Weg stellten, mit einem Schlage gehoben. Zwar traten hie und da kleine Unregelmässigkeiten auf, diese hielt man jedoch auf dem Continente für unwesentlich, in England aber für gross genug, um die neue Theorie der Lösungen zurückzuweisen. S. U. Pickering<sup>1)</sup> stellte sogar seine Hydrattheorie auf, für welche Ausnahmen nicht mehr existiren; und um die physikalische Natur der Lösungen zu erklären, verknüpfte er dieselbe mit der wohl sehr weit gehenden Theorie von der chemischen Residualaffinität. Entgegnungen liessen nicht lange auf sich warten, und der so manches Mal nicht ohne Leidenschaft und Erbitterung geführte Streit hat eine Fülle von Thatsachen zu Tage gefördert, die im Grossen und Ganzen die van't Hoff'sche Theorie auf's Glänzendste bestätigten, in einzelnen Fällen aber kleine Abweichungen mit einer gewissen Hartnäckigkeit wiederkehren liessen. Die folgenden Zeilen sind der Deutung dieser Abweichungen gewidmet.

Wenden wir uns zunächst zu den sehr stark verdünnten wässrigen Lösungen. So zeigte schon Arrhenius<sup>2)</sup> in seinen kryoskopischen Untersuchungen, dass die Elektrolyte: Magnesiumchlorid, Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Calciumnitrat und Kupferchlorid bei äusserster Verdünnung zu grosse Werthe ergeben, und zwar am grössten bei Magnesiumchlorid. Ein Anwachsen der Depression über den theoretischen Werth hinaus beobachtete ferner

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3629—3647.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 497 (1888).

Pickering<sup>1)</sup>. Auch v. Sonnenthal<sup>2)</sup> stellte fest, dass die anfangs abnehmenden specifischen Drehungen der Tartrate bei weiterer Verdünnung langsam und regelmässig zu steigen beginnen.

Aus den schönen Untersuchungen von H. Rose<sup>3)</sup>, G. Wiedemann<sup>4)</sup>, Kunheim<sup>5)</sup> und Anderen wissen wir, dass das Wasser kein so unschuldiges Agens ist, dass es die Bildung basischer Salze veranlasst, Salze in Säuren und Basen spaltet, mit einem Worte, wir sind genöthigt, in vielen Fällen neben der elektrolytischen noch hydrolytische Zersetzungen von Salzen anzunehmen.

Es ist selbstverständlich, dass, wenn beispielsweise Lithiumchlorid in stark verdünnter Lösung in Lithiumhydroxyd und Chlorwasserstoff zerfällt, die Zahl der freien Ionen dadurch vergrössert wird. Wir haben dann in der Lösung, ausser Lithium- und Chlor-, noch Hydroxyl- und Wasserstoffionen als Producte der elektrolytischen Dissociation der neugebildeten Salzsäure und des Lithiumhydroxyds. War das Salz bei gewisser Verdünnung schon vollständig elektrolytisch dissociirt, so muss, falls beim weiteren Verdünnen mit Wasser noch eine hydrolytische Zersetzung stattfindet, die moleculare Leitfähigkeit resp. die Depression den berechneten Werth übersteigen. Das Magnesiumchlorid, welches sich bekanntlich schon auf dem Dampfbade in Folge der Hydrolyse unter Salzsäureentbindung zersetzt, zeigt auch bei den kryoskopischen Untersuchungen von Arrhenius (l. c.) die grösste Abweichung.

Im Allgemeinen sind die Abweichungen entschieden viel zahlreicher und bedeutender, als man bislang geneigt war anzunehmen, sie werden aber, namentlich bei schwachen Elektrolyten, durch die unvollständig vor sich gehende elektrolytische Dissociation verdeckt, was aus der folgenden Betrachtung deutlich hervortritt.

1. Nehmen wir an, dass das betreffende Salz ein guter Elektrolyt ist, die elektrolytische Dissociation sei bei starker Verdünnung vollständig, die hydrolytische Dissociation komme garnicht zu Stande, dann ist die Uebereinstimmung mit der van't Hoff-Arrhenius'schen Theorie vollkommen, wie z. B. beim Chlorkalium<sup>6)</sup> und überhaupt bei Salzen der starken Säuren mit starken Basen.

2. Das betreffende Salz sei ein guter Elektrolyt, es tritt aber bei grosser Verdünnung die Hydrolyse ein, und zwar entweder nach vollendeter elektrolytischer Dissociation oder noch vor dem Ablaufe der letzteren; in diesem Fall zeigt das Salz eine geringe positive Abweichung von dem van't Hoff-Arrhenius'schen Gesetz, wie z. B.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3318.    <sup>2)</sup> Z. f. physik. Chem. 9, 656 (1892).

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 55, 415—437; 534—557 (1842), auch a. a. O.

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 5, 45—83 (1878).

<sup>5)</sup> Jahresber. 1861, 149.    <sup>6)</sup> Arrhenius l. c.

beim Magnesiumchlorid und überhaupt bei Salzen der alkalischen Erden mit starken Säuren.

3. Das betreffende Salz sei kein guter Elektrolyt, eine vollkommene elektrolytische Dissociation wird nicht erreicht, die hydrolytische Zersetzung ist dagegen stark und äussert sich schon in concentrirter Lösung; dann sind die Abweichungen von dem van't Hoff-Arrhenius'schen Gesetz mit Hilfe der physikalischen Methoden, die uns nur die Zahl der Ionen anzeigen, nicht zu erkennen, wie z. B. beim Eisenchlorid und überhaupt bei Salzen der starken Säuren mit schwachen Basen oder bei Salzen der starken Basen mit schwachen Säuren.

4. Das betreffende Salz sei vollkommen hydrolysiert, es verhält sich dann wie freie Säure, wie z. B. das Zinn- oder Titanchlorid <sup>1)</sup>.

Bis jetzt wurden die Elektrolyte und speciell die Salze der Betrachtung unterzogen, die Massenwirkung des Wassers und die durch dieselbe bedingten Zersetzungen sind aber auch bei Nichtelektrolyten zu erwarten und darauf sind gewiss die von Arrhenius <sup>2)</sup> bei Anilin, Acetamid und Harnstoff, auch von Pickering <sup>3)</sup> bei Harnstoff und von Traube <sup>4)</sup> bei Acetamid beobachteten Abweichungen zurückzuführen.

Auf das Zustandekommen hydrolytischer Dissociationen neben den elektrolytischen wurde zwar vereinzelt, so z. B. von J. Walker <sup>5)</sup> und von Ostwald <sup>6)</sup> hingewiesen, ja Walker konnte sogar mit Hilfe der aus der Leitfähigkeit sich ergebenden hydrolytischen Zersetzung schwacher salzsaurer resp. schwefelsaurer Basen die Affinitätscoefficienten der letzteren bestimmen. Im Allgemeinen aber wurde die hydrolytische Dissociation der elektrolytischen entgegengestellt, so z. B. von Sohneke <sup>7)</sup>, oder als nicht genügend, um die Abweichungen von den Gasgesetzen zu erklären, ganz verworfen, wie z. B. von van't Hoff <sup>8)</sup> Ostwald und Nernst <sup>9)</sup>, van der Waals <sup>10)</sup>, Walker <sup>11)</sup>; während, wie oben ausgeführt, beide Dissociationsarten einander parallel laufen und beide gemeinschaftlich die Nichtübereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung bedingen.

<sup>1)</sup> Ostwald, Allgem. Chem. 2, 350, (1892).

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 2, 495, (1888).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, (1865).      <sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 737-745.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 4, 334, (1889).

<sup>6)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 3, 593, (1889) und 7, 412 (1891).

<sup>7)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 3, 10, (1889).

<sup>8)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 1, 501, (1887).

<sup>9)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 3, 130, (1889).

<sup>10)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 8, 199, (1891).

<sup>11)</sup> Phil. Mag. 5. Ser. 32, 363, (1891).

Wie ist nun die hydrolytische Dissociation von der elektrolytischen zu unterscheiden? Gibt es ein physikalisches Merkmal, das, charakteristisch für die eine, der anderen abgeht? Wenn ja, wie ist es zur quantitativen Bestimmung des Grades der einen Dissociation bei gleichzeitigem Zustandekommen der Anderen zu verwerthen? Die Antwort ist einfach: Man braucht nur die Wärmetönung zu bestimmen, die in der gegebenen wässrigen Lösung durch einen weiteren Wasserzusatz hervorgebracht wird. Wird z. B. in einer elektrolytisch vollständig dissociirten Lithiumchloridlösung bei weiterer Verdünnung in Folge der Hydrolyse ein thermischer Effect erzielt, so ist derselbe negativ und zwar gleich derjenigen Wärmemenge, die verbraucht wird, um das Wasser in Hydroxyl und Wasserstoff zu zerlegen. Der Vorgang der Hydrolyse ist gerade entgegengesetzt demjenigen der Neutralisation, welcher letztere, wie Ostwald <sup>1)</sup> gezeigt, in der Wasserbildung besteht. Da nun die Bildungs- resp. Zersetzungswärme des Wassers in Hydroxyl und Wasserstoff bekannt ist, so ist uns in einer einzigen calorimetrischen Bestimmung ein Mittel gegeben, in einer verdünnten Salzlösung den Grad der hydrolytischen Dissociation zu ermitteln. Freilich wird hierbei eine Voraussetzung gemacht, nämlich die, dass die Chlor- und Lithiumionen keine Zustandsänderung erleiden, dass also keine positive Wärmetönung, wie die Verbindungswärme von Wasserstoff und Chlor oder von Lithium und Hydroxyl, entgegenwirkt.

Der Gedanke, die Thermochemie bei derartigen Fragen zur Hülfe zu rufen, ist übrigens nicht neu. So hat Ostwald <sup>2)</sup> aus der Neutralisationswärme der schwachen Säuren und Basen auf den hydrolytisch dissociirten Antheil der gebildeten Salze geschlossen. Ostwald faast z. B. die wässrige Zinnchloridlösung als ein Gemenge von Zinnsäure und Salzsäure auf, da dieselbe mit Natronlauge fast dieselbe Wärmetönung giebt, wie freie Salzsäure für sich.

Eine allgemeine, aber nicht leicht ausführbare calorimetrische Methode zur Ermittlung des Grades der hydrolytischen Dissociation irgend einer chemischen Verbindung hat schon 1870 Pfaundler <sup>3)</sup> gegeben.

Nach Ostwald und Nernst <sup>4)</sup> wird zur Trennung der Molekeln in die Ionen keine Arbeit erfordert; auch nach Trevor <sup>5)</sup> ist die elektrolytische Dissociation im Allgemeinen von der Temperatur un-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 3, 589, (1889); vergl. auch Arrhenius, ebend. 4, 107, (1889).

<sup>2)</sup> Allgem. Chem. 2, 187, 350, (1892).

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Chem. 13. Jahrg., N. F. 6, 66—69, (1870).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 125, 128 (1889).

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 332 (1892).

abhängig<sup>1)</sup>. Hieraus folgt, dass wir den Grad der hydrolytischen Dissociation auch neben der elektrolytischen thermo-chemisch messen können, falls keine, durch Hydratation resp. Dehydratation oder überhaupt durch Spaltung complicirter Molekeln in einfachere bedingte positive resp. negative Wärmetönung den Vorgang der Hydrolyse verwascht.

Wenden wir uns nun zu den Abweichungen von den Gasgesetzen, die die stark concentrirten Lösungen aufweisen. Wenn es auch selbstverständlich ist, dass in concentrirten Lösungen, wo die Molekeln des Lösungsmittels und diejenigen des gelösten Stoffes sich gegenseitig beeinflussen, indem Hydrate entstehen, oder wo allein die Molekel des gelösten Stoffes zu Doppelmolekeln an einander treten — sich polymerisiren, dort von der Geltung der Gasgesetze nicht mehr die Rede sein kann, so muss es doch auffallen, dass in gewissen Fällen die moleculare Depression, trotz der Verminderung der Dissociation, mit der Concentration zunimmt, statt immer mehr und mehr abzunehmen, wie nach der van't Hoff-Arrhenius'schen Theorie zu erwarten wäre. Solches hat Pickering<sup>2)</sup> besonders bei Elektrolyten statuiren können, z. B. der Gefrierpunkt der 1-procentigen, wässrigen Schwefelsäure liegt bei  $-0.4^{\circ}\text{C}$ ., während derjenige der 38-procentigen bei  $-80^{\circ}\text{C}$  beobachtet wurde. Eine Zunahme der Depression zeigten auch Chlorcalcium, Calciumnitrat, Rohrzucker und Alkohol — alle in ca. 10-procentiger Lösung.

Nimmt man einmal an, dass in concentrirten Lösungen Hydrate überhaupt existenzfähig sind, so macht die Erklärung obiger That-sachen keine Schwierigkeiten. Beim Zustandekommen der Depression kommt nämlich zweierlei in Betracht: erstens die Zahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln und Ionen, dann aber die Wärme, die verbraucht wird, falls auch das Hydratwasser sich ausscheiden soll.

<sup>1)</sup> Die entgegengesetzten Resultate von Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 96 (1889)), lassen sich, namentlich bei Salzen, durch Hydrolyse erklären. Der hydrolytische Zerfall nimmt (Wiedemann l. c.) mit der Temperatur zu. Der elektrolytische Dissociationsgrad ändert sich dabei verschiedenartig, je nach der Natur des Salzes: bei Salzen der starken Säuren mit starken Basen wird derselbe zunehmen, bei Salzen der schwachen Basen mit starken Säuren ist auch eine Abnahme zu erwarten, namentlich so lange die schwachen Basen, die ja schlechte Elektrolyte sind, gelöst bleiben; bei fortgesetzter Elektrolyse fallen z. B. die Erdhydroxyde heraus, conf. Krüss Z. f. anorg. Chem. 3, 60 (1893). Die aus der Aenderung des Dissociationsgrades berechnete vermeintliche Dissociationswärme des Elektrolyten muss dann einmal positiv, einmal negativ ausfallen. Wie man die von Arrhenius beobachtete, an und für sich geringe Aenderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur bei einer Anzahl freier Säuren zu deuten hat, bleibt vorläufig ungewiss.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1475, 3322; 25, 1815; Phil. Mag. 30. 499.

Das Plus an Depression ist gleich der Trennungsarbeit, die verrichtet wird, wenn das in der Lösung befindliche Hydrat sein ganzes oder auch nur einen Theil seines Wassers, wie z. B. bei Krystallwasser haltigen Salzen, fahren lässt. Für die Leitfähigkeit machen sich die Hydrate in ganz anderem Sinne geltend. In Folge der Hydratbildung nimmt die Zahl der Lösungsmittelmolekeln und mit diesen die Zahl der freien Elektrolytionen schnell ab; die Leitfähigkeit der Lösung verringert sich, daher stimmen die aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Werthe mit den aus der Gefrierpunktniedrigung bestimmten bei sehr concentrirten Lösungen nicht überein.

Was überhaupt die Existenz der Hydrate in der Lösung anbelangt, so wurde dieselbe wiederholt bezweifelt. Für die Hydrate spricht die Contraction des Volumens, die positive Wärmelösung, die beim Vermischen von Salzen, Säuren, Basen etc. mit Wasser auftritt. (Die Wärmeabsorption bei weiterem Verdünnen deutet dagegen auf Dehydratation und überhaupt auf einen Zerfall von zusammengesetzten Molekeln in einfachere oder auch auf hydrolytische Zersetzung hin.) Dass bei der Hydratation keine sprungweisen Unterbrechungen, wie z. B. des specifischen Gewichts der Lösungen, beobachtet werden, spricht nicht gegen dieselbe. Knicke sind weder nothwendig, noch wahrscheinlich. Bei Elektrolyten treten neben Hydraten noch freie Ionen auf, bei einem Theil von Salzen macht sich noch der hydrolytische Zerfall geltend — alles bei der Bestimmung einer physikalischen Constante, z. B. des specifischen Volumens, maassgebende Momente. Für die Existenz von Hydraten sprechen auch die von Perkin<sup>1)</sup> ausgeführten Messungen der magnetischen Rotation von Lösungen. Letztere nimmt zu, wenn Elektrolyte in Ionen zerfallen, sie nimmt ab, wenn Hydrate entstehen. So vermindert z. B. die Schwefelsäure ihre Rotation in concentrirten Lösungen um 0.3; ähnlich verhält sich die Salpetersäure. Mit Unrecht meint Ostwald<sup>2)</sup>, dass bei zunehmender Verdünnung die Rotation dieser Säuren noch mehr abnehmen würde. Im Gegentheil ist zu erwarten, dass in verdünnter Lösung, wo die Hydrate nicht mehr bestehen können und wo die Zahl der freien Ionen stark zunimmt, auch die Rotation anwachsen wird.

Dafür, dass gewisse Verbindungen ihr Krystallwasser in der Lösung beibehalten, sprechen schliesslich die in letzter Zeit von Traube<sup>3)</sup> berechneten negativen, bezw. kleinen positiven Molecular-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1889, 680 u. a. a. O.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, 59; auch Allg. Chem. 1, 804 (1891).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 26 (1893). Negative Vm ergaben verdünnte Lösungen von NaOH, LiOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, während KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> kleine positive Molecularvolumina aufwiesen.

volumenwerthe, wie ferner die grosse Differenz im Molecularvolumen des festen Salzes und des Salzes in der gesättigten Lösung, welches mehr oder weniger verschwindet, sobald die bezüglichen Werthe für das krystallisirte Salz in Betracht gezogen werden.

**113. Ch. M. v. Deventer: Ueber eine wenig bekannte Reaction auf Nitrite und ihre Anwendungen.**

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

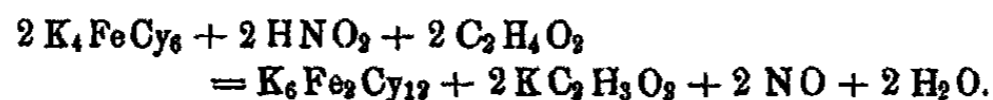
**1. Die Schäffersche Reaction.**

Wenn man zu einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung und dann ein wenig Essigsäure hinzusetzt, färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Diese Erscheinung wurde schon 1851<sup>1)</sup> von Schäffer beschrieben, und seitdem ist die Reaction in mehrere Handbücher aufgenommen, wiewohl ihre Anwendung nur äusserst beschränkt gewesen zu sein scheint.

Der Entdecker scheint die Natur der Reaction nicht erforscht zu haben, wahrscheinlich deshalb, weil er sie nur beobachtet hat bei solchem Grade der Verdünnung, dass andere Producte der Einwirkung nicht hervortraten, sonst würde er ohne Zweifel eingesehen haben, dass die Reaction eine sehr wichtige ist und zu manchem Zwecke sich verwenden lässt.

**2. Erklärung der Schäffer'schen Reaction.**

Es ist nämlich diese Reaction nicht anders als die Oxydation von gelbem zu rothem Blutlaugensalz durch salpetrige Säure, welche auch in der Kälte glatt verläuft, unter Nebenbildung von Stickoxyd, NO, nach dem Schema:



Es entspricht also eine Molekel Ferrocyankalium einer Molekel salpetriger Säure und aller Stickstoff wird in Stickoxyd übergeführt. Dass dieses Schema wirklich die Thatsachen ausdrückt, ergibt sich daraus, dass das Stickoxyd quantitativ nach der gegebenen Gleichung sich bildet (siehe weiter unten). Auch gelang es leicht, die Bildung von Ferricyanalkalium nachzuweisen, indem man eine Lösung vom gelben Salze, nachdem sie einige Zeit mit etwas Kaliumnitrit und Essigsäure geschüttelt und nachher erhitzt war, damit das gelöste Stickoxyd entweichen könnte, mit überschüssigem Eisenchlorid versetzte: den blau-

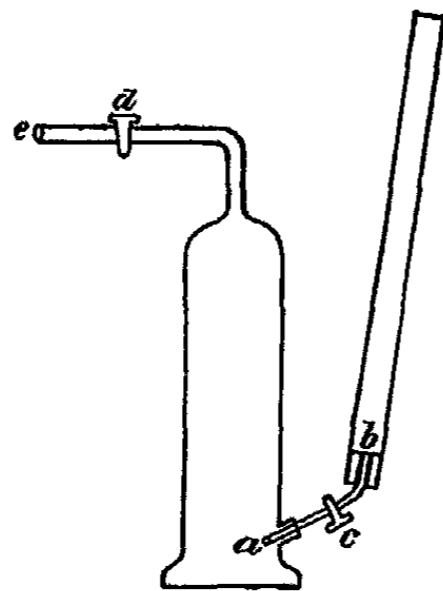
<sup>1)</sup> Jahresbericht für Chemie 1851; Ann. d. Chem. 1851.



grünen Niederschlag von colloidalem Berlinerblau liess man sich absetzen, und die überstehende Flüssigkeit wurde abgossen. Dieselbe war braun, färbte sich mit Eisenchlorid noch dunkler, lieferte aber mit Ferrosulfatlösung einen schweren reinblauen Niederschlag von Berlinerblau. — Die Bildung einer Nitroprussidverbindung konnte man dagegen nicht nachweisen.

### 3. Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur Darstellung des Stickoxyds als Präparat.

Die Leichtigkeit, womit bei dieser Reaction das Stickoxyd sich bildet, macht es möglich, in bequemer Weise eine Quantität jenes Gases darzustellen. Zu diesem Zwecke füllte ich einen kleinen Gas-



behälter mit gesättigter Chlornatrium-Lösung. Dann wurde die Röhre *ab* umgedreht und der Hahn *d* geöffnet. An *e* befestigte man einen Trichter und liess, nachdem der Hahn *d* geöffnet war, hintereinander starke Ferrocyankalium-Lösung, Essigsäure und Nitrit-Lösung in den Behälter hineinfließen. Die Menge des Nitrits wurde so gewählt, dass der Behälter nahezu mit Stickoxyd gefüllt werden konnte. Die Einwirkung tritt unmittelbar ein, und indem die reagirenden Flüssigkeiten auf der schweren Chlornatrium-Lösung schwimmen, wird letztere

allmählich vom Gase verdrängt. Mit 1 g Kaliumnitrit kann man in kurzer Zeit etwa 200 ccm eines Gases herstellen, das von Ferrosulfatlösung vollständig absorbiert wird und somit als völlig rein zu betrachten ist. Es empfiehlt sich, den Behälter während der Reaction in horizontaler Lage öfters kräftig zu schütteln.

Wenn man einen Strom von Stickoxydgas bekommen will, so kann man denselben herstellen, indem man in einen Essigsäure enthaltenden Kolben aus einem Scheidetrichter ein Gemisch von Ferrocyankalium- und Nitrit-Lösung hineinfließen lässt. Auch hier ist kräftiges Schütteln unentbehrlich, und deshalb mag in dieser Hinsicht vielleicht die Darstellungsweise, welche von Emich <sup>1)</sup> erfunden ist, der oben beschriebenen vorzuziehen sein.

### 4. Qualitative Anwendung der Schäffer'schen Reaction. Unterscheidung von salpetriger Säure und Salpetersäure in mässigen Concentrationen.

Wie gesagt, hat schon Schäffer in den fünfziger Jahren gezeigt, dass auch in äusserst verdünnter Nitrit-Lösung Ferrocyankalium und

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. 1892; 13, 73.

Essigsäure eine intensive Gelbfärbung hervorrufen. Es versteht sich, dass die Löslichkeit des Stickoxydes eine gewisse Concentration der Nitrit-Lösung erfordert, damit Gasentbindung eintritt. Diese Löslichkeit ist ziemlich gross; für reines Wasser beträgt sie etwa fünf Volumprocente<sup>1)</sup>; in der Flüssigkeit, wie die benutzten Reagentien sie erzeugen, scheint sie ein wenig grösser zu sein<sup>2)</sup>; doch ist die Gelbfärbung noch immer sehr intensiv, wenn eine Gasentbindung nicht constatirt werden kann. Nach meinen Versuchen wird noch eine momentane, wenn auch schwache Gasentwicklung beobachtet, wenn das Gesamtvolum von Nitrit-Lösung, Ferrocyankalium und Essigsäure 20 ccm beträgt und etwa 4 mg Kaliumnitrit enthält. Die halbe Quantität Kaliumnitrit offenbart sich, ausser durch die Gelbfärbung, durch Gasbläschen, welche nach einer Stunde an der Glaswand sich abgesetzt haben. Es ist also klar, dass, indem die Stickoxyd-Entwicklung nicht die salpetrige Säure anzeigen kann, wenn dieselbe nur in Spuren da ist, wie in den natürlichen Gewässern, sie ein schönes Reagens liefert für grössere Quantitäten, indem die Gegenwart von Nitraten ganz ohne Einfluss auf die Nitrit-Reaction ist. Die Stickoxydentwicklung bietet also ein sehr schönes Mittel dar, um bei nicht zu geringer Concentration die Nitrite in der Kälte neben Nitraten qualitativ nachzuweisen.

##### 5. Quantitative Anwendung der Schäffer'schen Reaction.

Es giebt eine Menge Methoden zur Bestimmung von salpetriger Säure und Nitriten, von denen ich nur die Permanganatmethode von Péan de St. Gilles hervorheben will, denn die anderen, wenn sie auch gute Resultate geben, stehen der Schäffer'schen Reaction entweder in Einfachheit der Ausführung oder der erforderlichen Reagentien nach. Die Schäffer'sche Reaction bietet nämlich ein sehr einfaches Mittel, um Nitrite in Lösungen zu bestimmen, welche nicht zu verdünnt sind, und hat noch einen Vortheil über die Permanganatmethode. Denn letztere ist zwar sehr schön, jedoch nur, wenn man, wie der Autor selbst es beschrieben hat<sup>3)</sup>, bei grosser Verdünnung arbeitet und indem man Chamäleonlösung in Ueberschuss zusetzt und mit Ferrolösung zurücktitrirt. Wenn man so arbeitet, braucht man aber zwei Titrirflüssigkeiten, und titrirt man nur mit Permanganat allein bis zur bleibenden Rosafärbung, so begegnet man dem Uebelstand, dass die letzten Tropfen so langsam verschwinden, dass man oft im Ungewissen ist, ob die Reaction beendet ist oder nicht<sup>4)</sup>.

Die Schäffer'sche Reaction gestattet ein rasches gasometrisches Verfahren, indem man das Stickoxyd misst, welches durch die Ein-

<sup>1)</sup> L. Winkler, Zeitschr. für physik. Chem. 9, 173.

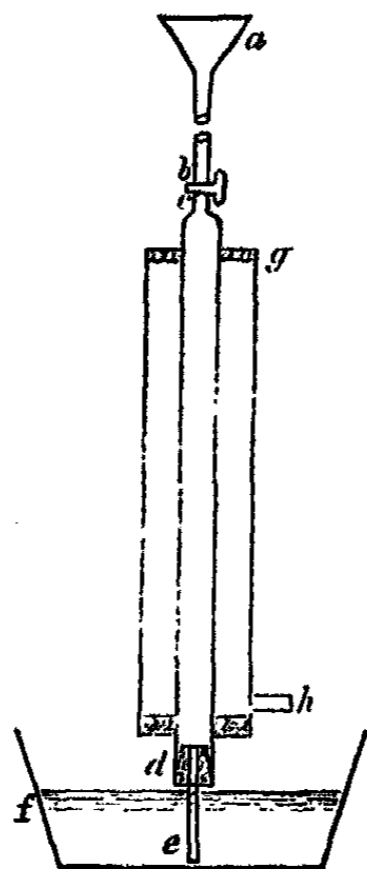
<sup>2)</sup> Wenigstens wenn das Gas in der Flüssigkeit entsteht.

<sup>3)</sup> Jahresb. f. Chem. 1853, S. 581.

<sup>4)</sup> Vergl. ebendas. S. 583. Siehe auch Kubel-Tiemann, 3. Aufl., S. 154.

wirkung von Ferrocyankalium und Essigsäure in Freiheit gesetzt wird. Es ist nicht nöthig, über Quecksilber zu arbeiten; eine starke Ferrocyankalium-Lösung genügt zu dem Zwecke.

Ich bekam gute Resultate mit folgendem Verfahren.



Ich benutze ein Eudiometer mit Glashahn, wie nebenstehende Zeichnung es vorstellt. Dieser wird geschlossen, der Theil *cde* mit der Ferrocyankaliumlösung<sup>1)</sup> angefüllt und das Ganze in eine mit derselben Flüssigkeit versehene Wanne eingestellt. Die Nitritlösung, deren Menge nach einem Vorversuche in gewünschter Grösse gewählt wird<sup>2)</sup>, lässt man durch den Trichter *a* in das Eudiometer hineinfließen; man spült mit geringen Mengen Wasser, dann mit Essigsäure und endlich mit einigen cem starker Ferrocyankaliumlösung nach. Letztere Flüssigkeit fällt durch die Lösung von Nitrit und Essigsäure hindurch und so erzielt man die Mischung der reagirenden Körper. Die reagirenden Flüssigkeiten schwimmen sämtlich auf der starken Ferrocyankaliumlösung, und jene wird von dem sofort sich entbindenden Gase nach unten

abgedrückt. Wenn die Gasentwicklung anfängt langsamer vor sich zu gehen, soll man während etwa 20 Minuten den Apparat heftig nach links und nach rechts schütteln, ohne ihn aus der Wanne zu nehmen. Wenn das Flüssigkeitsniveau nicht mehr herabsinkt, lässt man durch *a* langsam so viel Wasser hineinfließen, dass die schwere Ferrocyankaliumlösung fast vollständig aus dem Eudiometer verdrängt ist. Dann schliesst man bei *e* mit dem Daumen, nimmt den Apparat aus der Wanne, schüttelt ihn einige Zeit kräftig in verticaler Richtung, stellt ihn wieder in die Wanne, lässt Wasser durch die gläserne Hülle strömen, bestimmt seine Temperatur und liest das Stickoxydvolum nach einiger Zeit ab. Das ganze Experiment ist in weniger als einer Stunde beendet.

Wenn man so arbeitet, hat man am Ende im Eudiometer eine Flüssigkeit, welche von Wasser nicht sehr verschieden ist, und deren Löslichkeitscoefficient für Stickoxyd mit dem des reinen Wassers gleich gesetzt werden kann. Man soll das abgelesene Gasvolum corrigiren für Temperatur, Druck, Wasserdampfspannung, die Höhe der Wasser-

<sup>1)</sup> Die benutzte Lösung war ungefähr 14 pCt. stark.

<sup>2)</sup> Die Menge war so ausgewählt, dass das Stickoxyd etwa 20 cem einnahm, indem das Eudiometer circa 57 cem enthielt.

columme im Eudiometer und nach beendeter Rechnung fünf Volumprocente der am Ende im Eudiometer befindlichen Wassermenge dem Resultate der Rechnung hinzufügen.

Mehrere Versuche, in der beschriebenen Weise ausgeführt, ergaben Resultate, welche untereinander und auch mit den nach dem Verfahren von Péan de St. Gilles erzielten Ergebnissen vollkommen übereinstimmten. Ich glaube also das gasometrische Verfahren empfehlen zu können für den Fall, dass titrirte Flüssigkeiten nicht vorhanden sind.

6. Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur Untersuchung des natürlichen Wassers.

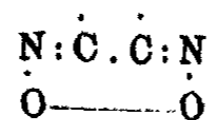
Mit dem Studium dieser Anwendung bin ich noch jetzt beschäftigt und hoffe ich bald in der Lage zu sein, über dieselbe zu berichten.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, 26. Februar 1893.

114. Angelo Angeli: Ueber die Oxydationsproducte einiger, die Gruppe  $C_7N_2O_2$  enthaltenden Substanzen.

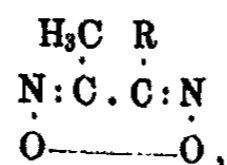
(Eingegangen am 8. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Oximhyperoxyde können als Abkömmlinge des sechsgliedrigen Ringes<sup>1)</sup>



betrachtet werden, welcher, wie ich im Nachstehenden zeigen werde, in manchen Fällen beständiger als der Benzolring sich erweist.

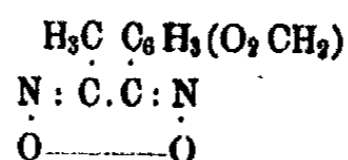
Ich habe nämlich gefunden, dass einige fettaromatische Hyperoxyde der allgemeinen Formel



wie z. B. diejenigen, welche sich von Isosafrol, Bromisafrol, Nitroisafrol, Isapiol, Nitroisapiol etc. herleiten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bald die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren liefern, bald aber, unter geeigneten Bedingungen, in eine und dieselbe Säure übergeführt werden, welche nur durch Zerstörung des aromatischen Restes gebildet werden kann.

<sup>1)</sup> Ich enthalte mich vor der Hand, einen besonderen Namen für diese Atongruppirung vorzuschlagen, da auf dem internationalen Congress zu Genf keine Beschlüsse bezüglich der Nomenclatur der gemischten Ringverbindungen gefasst worden sind.

Der leichteren Zugänglichkeit halber habe ich zu meinen Versuchen das Diisonitrosoisafrolhyperoxyd:



verwendet.

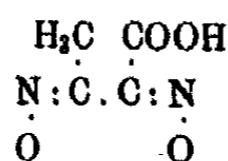
4 g dieser Verbindung, in 800 ccm siedendem alkalisch gemachtem Wasser vertheilt, werden nach und nach mit einer Lösung von 28 g Kaliumpermanganat in 1.6 l Wasser versetzt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit giebt, nach dem Einengen, beim Ansäuern und Ausäthern eine farblose Krystallmasse, welche sich aus Benzol umkrystallisiren lässt.

Der neue Körper, welcher in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther sehr leicht, in Benzol und Chloroform weniger und in Petroläther fast unlöslich ist, krystallisirt aus Wasser und Benzol in farblosen Tafeln oder flachen Nadeln, welche resp. bei 62 oder 47° schmelzen und wasser- bzw. benzolhaltig sind. Der im Vacuum getrocknete Körper schmilzt erst bei 92°.

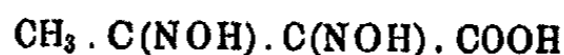
Letzterer gab bei der Analyse folgende Zahlen, welche mit der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$  übereinstimmen.

Gef. Procente: C 33.15, H 3.05, N 19.63.  
Ber. » » 33.33, » 2.77, » 19.44.

Die Constitution der neuen Verbindung kann durch die Formel:



ausgedrückt werden, weil sie, wie ich gefunden habe, auch aus der Diisonitrosobuttersäure,

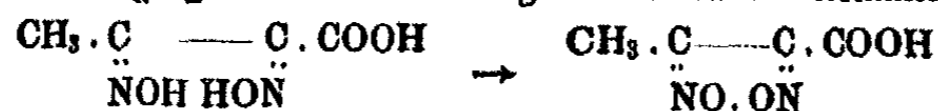


durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht.

Erstere habe ich nach Nussberger aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin durch Verseifung des erhaltenen Esters mit Aetz-soda dargestellt. Die Oxydation mit rothem Blutlaugensalz giebt schlechte Resultate, hingegen entsteht die gewünschte Verbindung beim Eintragen von Diisonitrosobuttersäure in auf 0° abgekühlte Salpetersäure ( $d = 1.45$ ). Die mit Wasser verdünnte und mit Soda zum grössten Theil abgesättigte Auflösung, giebt beim Ausäthern eine krystallinische Masse, welche nach entsprechender Reinigung der aus dem Isafrolhyperoxyd gewonnenen Säure vollkommen gleicht.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$  Procente: N 19.44.  
Gef. » » 19.68.

Der Vorgang wird durch die folgenden Formeln versinnlicht:



Durch diese Reaction erhalten ferner die von mir vorgeschlagenen Constitutionsformeln der Hyperoxyde, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Verbindungen  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  entstehen, eine neue Bestätigung.

An dieser Stelle möchte ich noch hinzufügen, dass nach meinen bisherigen Erfahrungen die Fähigkeit ungesättigter Verbindungen, salpetrige Säure zu addiren, durch das Vorhandensein zweier benachbarten Doppelbindungen,  $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}$ , begünstigt wird, wovon die eine auch einer geschlossenen Kette angehören kann.

Wie ich im vorigen Jahre gezeigt habe, geben die Propenylderivate der Benzolreihe,  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure unter Erwärmung krystallinische Verbindungen der Formeln



während bei gleicher Behandlung die entsprechenden Allylderivate sich nicht erwärmen und zum grössten Theile unverändert bleiben. Wahrscheinlich sind die Verbindungen, welche unter diesen Bedingungen entstehen könnten, sehr unbeständig, und behalte ich mir vor, weitere Versuche anzustellen, um zu sehen, ob auch Körper, die eine einzige Doppelbindung enthalten, unter besonderen Umständen salpetrige Säure addiren können.

Ich habe nämlich gefunden, dass, während Crotonsäure kein Nitrosit liefert, ein solches aus Sorbinsäure, welcher nach Fittig die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$  zukommt, leicht erhalten werden kann. Ueber diese Beziehungen werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Bologna, chemisches Laborat. d. Universität den 2. März 1893.

#### 115. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure und die Trijodessigsäure.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit habe ich durch das Studium der Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure gezeigt, dass die Anwendung dieses Reagens in der organischen Chemie zu manchem interessanten Resultate führen kann. Ich habe seitdem in dieser Hinsicht verschiedene

Einzelbeobachtungen gemacht und hoffe, dass die weitere Verfolgung derselben die Feststellung der Wirkungsart der Jodsäure auf organische Verbindungen im Allgemeinen ermöglichen wird.

In der vorliegenden Abhandlung möchte ich aber, um die Veröffentlichung der bisher erlangten Resultate nicht allzulange aufzuschieben, über das Verhalten der Malonsäure gegen Jodsäure kurz berichten.

Zur Ausführung dieses Versuches trägt man Malonsäure (5 g) in eine siedende Lösung von Jodsäure (5 g) in Wasser (20 g) ein und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Eintreten einer lebhaften Kohlensäureentwicklung. Hierauf wird die rasch abgekühlte Lösung während 2 bis 3 Tagen sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit scheiden sich daraus gelbe, glänzende Krystalle ab, welche sofort analysenrein sind. Ueber Schwefelsäure getrocknet, gaben sie Zahlen, welche mit der Formel  $C_2J_3HO_2$  übereinstimmen.

Analyse: Ber. Proc.: C 5.47, H 0.22, J 86.85.  
Gef. » » 5.44, » 0.30, » 86.64.

Es ist dieses, wie man sieht, die Formel der Trijodessigsäure, und die Eigenschaften der neuen Verbindung lassen über ihre Auffassung als solche keinen Zweifel aufkommen. Sie bildet geruchlose, hochgelbe, glänzende Blättchen, die sich bei  $100^\circ$  braun färben und bei  $150^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Alle bisher geprüften Lösungsmittel wirken zersetzend auf die neue Säure. Am schönsten gestaltet sich die Spaltung bei Anwendung von Essigsäure; beim schwachen Erwärmen damit erhält man eine durch etwas freies Jod rothgefärbte Lösung, alsbald aber beginnt eine Entwicklung von Kohlensäure, und aus der trübe gewordenen Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen in grossen Krystallblättern analysenreines Jodoform aus.

Analyse: Ber. für  $CJ_3H$  Proc.: J 96.70.  
Gef. » » 96.55.

Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Behandeln der Trijodessigsäure mit kohlen-sauren Alkalien.

Neben der Trijodessigsäure entsteht aber durch Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure auch die Dijodessigsäure, und kann man unter geeigneten Bedingungen letztere in vorherrschender Menge erhalten. Zu diesem Zwecke wird das oben erwähnte Reaktionsgemisch nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung von der ausgeschiedenen Trijodessigsäure abfiltrirt und dann weiter im Sieden erhalten. Beim Abkühlen scheiden sich hellgelbe, bei  $110^\circ$  schmelzende Nadeln von Dijodessigsäure aus.

Analyse: Ber. für  $C_2J_2O_2H_2$  Proc.: J 81.41.  
Gef. » » 81.22.

Diese Verbindung ist von Perkin und Duppa seiner Zeit aus dem Dijodacetessigester erhalten, aber nicht näher untersucht worden, sodass nicht einmal ihr Schmelzpunkt bekannt war. Sie löst sich unter Aufbrausen in den kohlen-sauren Alkalien, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Bildung der Dijod- und Trijodessigsäure aus Malonsäure lässt sich am besten unter der Annahme erklären, dass zunächst Dijodmalonsäure,  $CJ_2(COOH)_2$ , entsteht, welche im weiteren Verlaufe der Reaction, in Folge ihrer Unbeständigkeit, entweder Kohlensäure verliert oder durch fortgesetzte Einwirkung der Jodsäure in der Kälte in Trijodessigsäure verwandelt wird. Aus fertig gebildeter Dijodessigsäure lässt sich nach meinen Beobachtungen keine Trijodessigsäure erhalten.

Zum Schluss möchte ich die wichtigsten Eigenschaften der Jodessigsäuren zusammenstellen:

	Farbe	Schmelzpunkt
Monojodessigsäure . . . .	Farblos	84°.
Dijodessigsäure . . . .	Hellgelb	110°.
Trijodessigsäure . . . .	Tiefgelb	150°.

Die Trijodessigsäure ist unter allen halogenirten Derivaten der Essigsäure die wenigst beständige Verbindung und dies erklärt auch, weshalb man bisher nicht ihrer habhaft werden konnte. Ihre Auf-findung lässt daher die Entdeckung anderer interessanter Jodderivate durch die von mir angewandte Reaction vorhersehen.

Bologna, Chemisches Laboratorium der Universität, den 4. März 1893.

#### 116. Paul Fritsch: Ueber die Chlorirung des Acetons<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit gelangte Tscherniac<sup>2)</sup> zu dem Ergebnis: »dass das Monochloraceton, wie es nach Barbaglia erhalten wird, dem Verfahren, welches für die Darstellung grösserer Mengen allein in Betracht gezogen werden kann, der allgemeinen Meinung entgegen keine einheitliche Substanz, sondern ein ziemlich complicirtes Gemisch sei.«

<sup>1)</sup> Das Verfahren zur Darstellung von Monochloraceton ist zum Patent angemeldet worden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2631.



Die gleiche Beobachtung habe ich schon vor einigen Jahren gemacht. Ich verfuhr bei der Chlorirung des Acetons insofern abweichend von Barbaglia's Angaben, als ich, um der Entstehung von Dichloraceton möglichst vorzubeugen, nicht bis zur Gewichtszunahme um zwei Drittel, sondern nur bis zu einer solchen um die Hälfte vom angewandten Aceton Chlor einleitete. Die Hauptfraction von 119—120° ergab 33.72 und 34.05 pCt. Cl, während Monochloraceton 38.38 pCt. Cl erfordert.

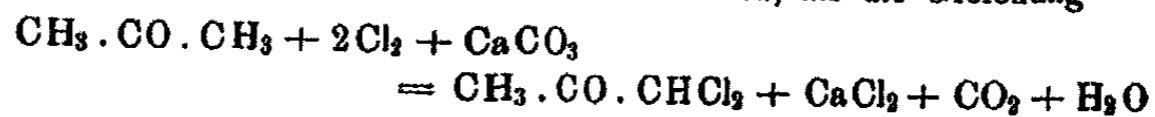
Ich halte es für zweifellos, dass das Deficit im Chlorgehalt durch eine Beimischung von Mesityloxyd bedingt ist, welches bekanntlich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Aceton entsteht.

Bereits im Sommer 1888 fand ich in Prof. Wislicenus' Laboratorium in Leipzig, dass man durch Zusatz von gepulvertem Marmor die condensirende Wirkung der Salzsäure während der Chlorirung des Acetons beseitigen kann.

Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man zu dem Aceton vor oder während der Chlorirung Marmor giebt und zwar etwa ein Drittel vom Gewicht des angewandten Acetons. Während der Chlorirung lässt man langsam Wasser zutropfen, um das entstehende Chlorcalcium in Lösung zu bringen; zur Kühlung genügt fließendes Wasser. Die Chlorirung wird unterbrochen, noch ehe aller Marmor aufgebraucht ist; dann lässt man bei mässiger Wärme noch so lange stehen, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat.

Das Chlorirungsproduct bildet zwei Schichten; die untere stellt eine wässrige Chlorcalciumlösung dar, welche den kleineren Theil des unangegriffenen Acetons enthält; die obere besteht aus Aceton und Monochloraceton. Durch fractionirte Destillation erhält man aus letzterer reines Monochloraceton, bei 118—120° siedend.

Setzt man dem Aceton soviel Marmor zu, als die Gleichung



erfordert, und leitet so lange Chlor ein, bis der Marmor nahezu verbraucht ist, so gewinnt man etwa 90 pCt. eines Gemisches von Mono- und Dichloraceton, bei 118—120° siedend, und etwa 10 pCt. symmetrisches Dichloraceton vom Schmelzpunkt 44°.

Wird reines Monochloraceton bei Wasserbadhitze im Sonnenlicht so lange chlorirt, als noch Chlor aufgenommen wird, so entsteht als Hauptproduct Pentachloraceton, bei etwa 190—195° siedend.

Ausführlichere Angaben über die Einwirkung von Chlor auf Aceton sollen später veröffentlicht werden.

Ludwigshafen a. Rh., den 2. März 1893.

117. F. Kehrman und J. Messinger: Zur Geschichte der Oxydationsproducte alkylirter *o*-Diamine.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In der uns vorliegenden Mittheilung der Herren Otto Fischer und Otto Heiler<sup>1)</sup> befinden sich einige Irrthümer, die wir mit kurzen Worten berühren müssen.

Der erste Irrthum besteht in der Ansicht dieser Herren, die Stellung der beiden Amidogruppen des von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> untersuchten Diamidophenazins sei noch nicht sicher bestimmt (vergl. S. 379, Z. 5 von oben). Wir erinnern demgegenüber daran, dass nach R. Nietzki und G. Hasterlik<sup>3)</sup>, das mittels einer auch von uns angegebenen Reaction<sup>4)</sup> synthetisch aus Dioxychinon und *o*-Phenylendiamin erhaltene Dioxyphenazin mit dem aus Diamidophenazin durch Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl dargestellten Dioxyphenazin identisch ist. In Folge dessen kann über die 2, 3-Stellung der Amidogruppen kein Zweifel herrschen.

Recht unangenehm ist für uns der zweite Irrthum der Herren Fischer und Heiler, welcher dieselben zu der auffallenden Aeusserung veranlasst hat:

»Das hat nun die Herren Kehrman und Messinger nicht abgehalten, zwei Monate später hierüber eine ebenfalls vorläufige Mittheilung zu machen.«

Wir haben uns darum erlaubt, Hrn. Prof. Otto Fischer durch Vorlage unseres Analysenheftes davon zu überzeugen, dass wir ungefähr 1½ Jahre vor dem Erscheinen seiner vorläufigen Mittheilung<sup>5)</sup> die Oxydationsproducte des Phenyl- und des Methyl-*o*-phenylendiamins dargestellt und analysirt haben; dass wir also in jeder Hinsicht zur Publikation unserer älteren Resultate berechtigt waren. Als sich Hr. Fischer die von uns vor mehr als einem Jahre begonnene Untersuchung vorbehielt<sup>6)</sup>, mussten wir wohl oder übel zur Mittheilung unserer bisherigen Resultate schreiten<sup>7)</sup>.

Der dritte Irrthum besteht darin, dass unsere Analysen »mangelhaft« genannt werden. Unsere Analysen sind genau so gut und so schlecht, wie diejenigen der Herren Fischer und Heiler, welche sogar oft besser auf unsere Formel als auf diejenige dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 378.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 841.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1339.      <sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 2446.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 2843.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 2843 und nicht 24, 1843, wie wohl in Folge eines Druckfehlers angegeben.

<sup>7)</sup> Dass unsere Mittheilung zwei Monate später erschien, hat darin seinen Grund, dass die Publications-Commission der Berichte eine Aenderung verlangte, welche wir nicht anbringen wollten.

Chemiker passen. Wir geben aber gerne zu, dass unsere Analysen insofern unvollständig genannt werden dürfen, als wir leider zu der Discussion derselben keine Stickstoffbestimmung heranziehen konnten. Zu Seite 380 bemerken wir, dass ein Monochlorhydrat resultirt, wenn das frisch bereitete Salz wiederholt aus reinem Wasser krystallisirt wird. Dasselbe enthält nur ein Molekül Krystallwasser. Die Formeln  $C_{14}H_{16}N_3OCl$  und  $C_{14}H_{16}N_4Cl$  geben für Kohlenstoff und Chlor nahe bei einander liegende Procentzahlen.

Der vierte und letzte Irrthum der Herren Fischer und Heiler besteht in deren Bemerkung: Wir wollten das Oxydationsproduct des *m-p*-Toluyldiamins den Azoniumbasen zuthellen<sup>1)</sup>.

Die von uns für diese Substanz vermuthungsweise gegebene Formel ist nicht diejenige einer Azoniumbase.

Wir sind in der Lage, die von uns gemachten thatsächlichen Angaben<sup>2)</sup> durchweg aufrecht erhalten zu können; dagegen geben wir zu, dass wir uns sehr wahrscheinlich in der Interpretation unserer Resultate geirrt haben.

Wenn das von Fischer und Heiler dargestellte BI Oxybenzolindon (nach unserer Nomenclatur Oxypheindulon<sup>3)</sup>) die demselben zugeschriebene Formel besitzt, wird es sich synthetisch aus Dioxychinon und *o*-Amidodiphenylamin gewinnen lassen, was ein sehr directer Beweis für die Richtigkeit der Ansicht jener Chemiker sein würde<sup>4)</sup>.

Aachen und Cassel, 1. März 1893.

#### 118. James Walker: Die Ester der Camphersäure.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Mit Bezug auf die von Brühl und Braunschweig im 3. Hefte laufenden Jahrgangs dieser Berichte (S. 284) mitgetheilte Abhandlung, »Weitere Beobachtungen über die Ester der Camphersäure« möchte ich die genannten Forscher darauf aufmerksam machen, dass das Verfahren, Estersalze zweibasischer Säuren aus den entsprechenden Anhydriden und Natriumalkoholat darzustellen, bereits von mir angewendet und im Journal of the Chemical Society 1892, 1089, 1091 beschrieben wurde. Auf diese Weise habe ich u. A. den ortho-Methylester und den ortho-Aethylester der Camphersäure, sowie die

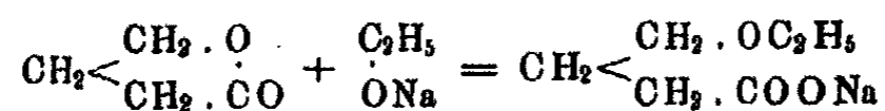
<sup>1)</sup> Seite 386 oben. <sup>2)</sup> Joura. f. prakt. Chem. 2, 46, 566.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 584.

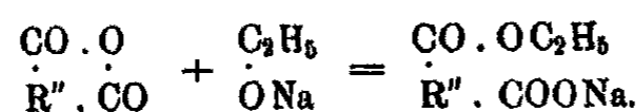
<sup>4)</sup> Das entsprechende Derivat aus Chlordioxychinon haben wir früher (l. c.) beschrieben.

sauren Phtalsäureester erhalten. Uebrigens stimmen die neuen Angaben der Herren Brühl und Braunschweig über die Methylester der Camphersäure mit den meinigen (a. a. O.) sehr befriedigend überein.

Obwohl es kaum einem Zweifel mehr unterliegt, dass die Camphersäure eine echte zweibasische Säure ist, scheint mir doch die theoretische Bedeutung obiger Darstellungsweise nicht so entscheidend zu sein, wie die genannten Herren sich vorstellen. Sie sagen (a. a. O., S. 289) »Die im Vorstehenden mitgetheilte Synthese der Orthoester liefert zugleich ein neues und ein gewichtiges Argument zu Gunsten der Auffassung der Camphersäure als Bicarbonsäure... Wenn die Camphersäure, nach der Anschauung des Hrn. Friedel, eine Ketoxymonocarbonsäure wäre, so würde das Camphersäureanhydrid ein Lacton darstellen. Dass aber Lactone durch Erwärmung mit Alkohol Ester liefern, ist bisher noch nicht beobachtet worden.« Von Fittig und Ström<sup>1)</sup> ist aber gezeigt worden, dass bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf das Butyrolacton, das Natriumsalz der  $\gamma$ -Oxybuttersäure nach folgender Gleichung in verhältnissmässig grosser Menge entsteht:

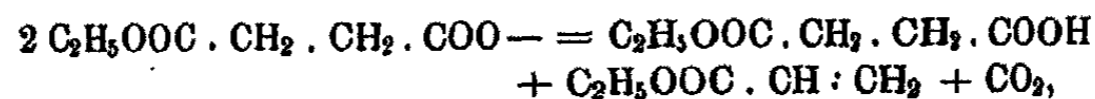


ganz analog der Bildung eines Estersalzes aus dem Anhydrid einer Bicarbonsäure:



Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass durch Erhitzen des Lactons auf genügend hohe Temperatur mit Alkohol eine ähnliche Sprengung des Lactonringes stattfinden würde.

Ich möchte auch diese Gelegenheit benutzen, um ein Missverständniss in demselben Hefte dieser Berichte aufzuklären. In dem Referat (S. 95) über eine kurze Notiz, betreffend die elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren, welche von Hrn. Prof. Crum Brown und mir ausgeführt wurde, kommt folgende Gleichung vor:



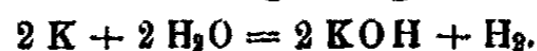
welche die Bildung des Acrylsäureesters aus Kaliumäthylsuccinat bei der Elektrolyse darstellt.

Der Referent fügt dann die Bemerkung hinzu »(die Umsetzungsgleichung deckt sich in dieser Darstellung nicht mit dem Vorgange

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 267, 200.

und erscheint unklar, weil bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes durch secundäre Wirkung Wasserstoff frei werden muss)«.

Es ist ja aus der Gleichung selbst ersichtlich, dass sie nur für den Vorgang an der Anode aufgestellt ist, denn sie stellt die Zersetzungsweise des Anions,  $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$ , und nicht die des ganzen Salzes dar. Die Entstehung von Wasserstoff erfolgt nach der entsprechenden Kathodengleichung:



Die ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in den Annalen d. Chem.

London. University College. Chemisches Laboratorium.

#### 119. August Blank: Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die $\alpha$ -Oxyvitinsäure.

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Es gilt für erwiesen, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole keine Combination eintritt, wenn in dem Phenol die Parastellung sowie beide Orthostellungen besetzt sind. Eine Ausnahme von dieser Regel schien die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure (OH : COOH : COOH : CH<sub>3</sub> = 1 : 2 : 4 : 6) zu machen, da diese Säure, wie aus dem kürzlich erschienenen französischen Patente No. 221370 hervorgeht, leicht und glatt mit Diazoverbindungen reagirt. Nach den Angaben dieses Patentes greift die Diazogruppe in die Metastellung zur Hydroxylgruppe ein, so dass in den so erhaltenen Azoverbindungen die ersten Vertreter der neuen Gruppe der Metaoxyazokörper vorliegen würden.

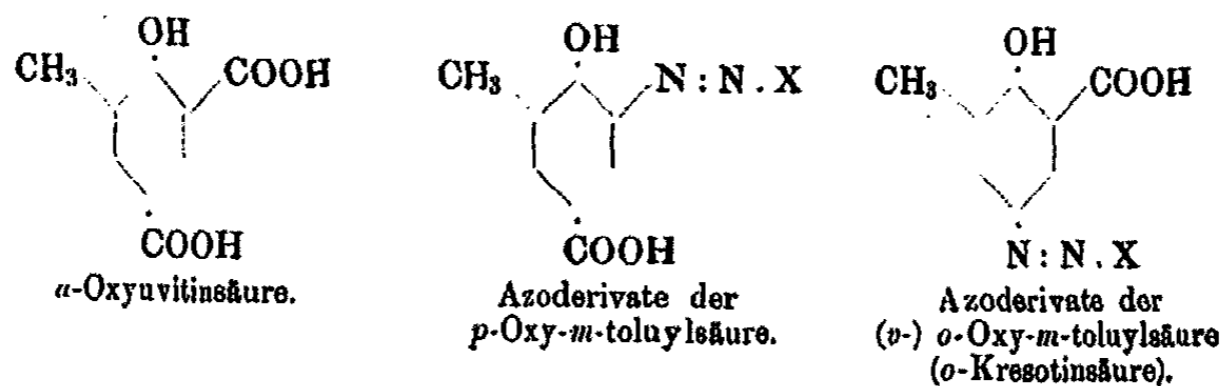
Nun hat sich in einer Reihe von Fällen herausgestellt, dass Diazoverbindungen auf solche Phenole, in denen Ortho- oder Parastellung durch Carboxylgruppen besetzt sind, derart einwirken, dass die den Eintritt der Diazogruppe hindernde Carboxylgruppe eliminirt wird. So giebt die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 157° beim Kombiniren mit Diazoverbindungen die Azoderivate des  $\beta$ -Naphthols<sup>1)</sup>, die  $\alpha$ -Naphtholcarbonsulfosäure (OH : COOH : SO<sub>3</sub>H = 1 : 2 : 4) dieselben Farbstoffe wie die  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure 1 : 4<sup>2)</sup>. Noch auffallender ist das Verhalten der *p*-Oxybenzoësäure, die mit Diazobenzolchlorid u. s. w. die Azoderivate des Phenols unter Abspaltung der

<sup>1)</sup> Nitzki und Guiterman, diese Berichte 20, 1274.

<sup>2)</sup> K. König, diese Berichte 23, 809.

Carboxylgruppe liefert, trotzdem in ihr beide Orthostellungen frei sind.<sup>1)</sup>

Angesichts dieser Thatsachen lag die Vermuthung nahe, dass auch die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure als solche nicht im Stande sein würde, Azoverbindungen zu liefern, sondern dass beim Kombiniren dieser Säure mit Diazoverbindungen unter Austritt von Kohlensäure entweder die Azoderivate der *p*-Oxy-*m*-toluylsäure oder, was infolge des Verhaltens der *p*-Oxybenzoesäure wahrscheinlicher war, die Azoderivate der (*v*-) *o*-Oxy-*m*-toluylsäure entstehen würden, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Der Versuch hat diese letztere Annahme bestätigt. Es wurde speciell das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure untersucht, dessen Darstellung in folgender Weise vorgenommen wurde:

Eine durch Eisstücke auf 0° abgekühlte Lösung von 20 g  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in 300 ccm einer Sodalösung von 15 pCt.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gehalt wurde unter lebhaftem Umrühren mit der eiskalten, aus 9.3 g Anilin und 7 g Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 0° hergestellten Diazoverbindung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war die Reaktionsmasse zu einem Brei gelber Blättchen (oder flacher Nadeln) erstarrt. Es wurde auf 60° langsam angewärmt, wieder erkalten gelassen, das ausgeschiedene Natriumsalz des Azokörpers abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das so erhaltene Natriumsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Beim Versetzen seiner Lösung mit Salzsäure fällt die freie Azocarbonsäure aus. Dieselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Toluol oder Benzol leicht rein in Form goldglänzender gelber Blättchen erhalten, die bei 198–199° (uncorr.) schmelzen und sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen. In Alkohol, Aether und Aceton ist diese Azocarbonsäure äusserst leicht löslich, in Ligroin und Wasser fast unlöslich. In heissem Toluol, Benzol oder Chloro-

<sup>1)</sup> St. v. Kostanecki und J. D. Zibell, diese Berichte 24, 1695; sowie Limpricht, Ann. d. Chem. 263, 236.

form löst sie sich verhältnissmässig leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_2(OH)(CH_3)COOH$ .

Procente: N 10.94

Gef. » N 11.07, 11.13.

Für das Natriumsalz dieser Azocarbonensäure wurde gefunden:

Ber. Procente: Na 8.27 .

Gef. » Na 8.12.

Hieraus geht hervor, dass die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in der That bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid Kohlensäure abspaltet und die Azoverbindungen einer Kresolcarbonensäure liefert. Um festzustellen, ob hierbei die in Ortho- oder die in Para-Stellung befindliche Carboxylgruppe eliminirt wird, wurde durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit (*o*-) *o*-Oxy-*m*-tolnylsäure (*o*-Kresotinsäure) die Benzolazo-orthokresotinsäure dargestellt. Diese Azoverbindung, die bei der Analyse

a) in Form der freien Säure 11.45 pCt. N

b) » » des Natriumsalzes 8.19 » Na

ergab, zeigt in jeder Beziehung vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus der  $\alpha$ -Oxyvitinsäure dargestellten Azokörper, so dass an der Identität beider nicht zu zweifeln ist. Sonach greift das Diazobenzolchlorid bei der Kombination mit  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in die Para-Stellung zur Hydroxylgruppe ein unter Elimination der daselbst befindlichen Carboxylgruppe und die Azoderivate dieser Säure gehören nicht der Meta-, sondern der Para-Reihe an.

Elberfeld, den 1. März 1893. Laboratorium der Farbenfabriken  
vorm. Fr. Bayer & Comp.

## 120. Joh. Pinnow: Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime.

(Nachtrag.)

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser war, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt, Benzenyl- und *p*-Tolenylamidoxim zu 43–44 pCt. in den isomeren Phenyl- bez. *p*-Tolylharnstoff übergeführt worden, Phenyläthylamidoxim hatte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4167.

Joh. Pinnow, Inaug.-Diss.: Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime.

nur 8 pCt. Benzylharnstoff, dagegen bis 73 pCt. seines Benzolsulfonsäureesters ergeben, der aus den aromatischen Amidoximen nicht zu erhalten war. Dafür war aus jenen eine um die Elemente eines Moleküls Wasser ärmere Verbindung entstanden, der nach Entstehungsweise und chemischem Verhalten eine azoximartige Constitution zukommen musste und die ich z. B. *p*-Tolenylbenzolsulfazoxim benannte.

Weitere Beweise für diese Auffassung beizubringen, wurde die Einwirkung von Wasser auf den Phenyläthylamidoximbenzolsulfonsäureester studirt. Es ging dieser beim längeren Kochen mit Wasser in Lösung. Aus derselben schieden sich beim Erkalten grosse prismatische Krystalle aus, die nach ihrer Reinigung mit Benzol und Alkohol durch Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt (147°) und Analyse sich als Benzylharnstoff erwiesen.

Ber. Procente: C 64.00, H 6.67.

Gef. » » 64.11, » 6.85.

Die Lösung reagirte stark sauer; sie enthielt Benzolsulfonsäure, die durch Ueberführung in das Amid charakterisirt wurde, Phenyläthylamidoxim, das nach dem Ausfällen mit Soda und Reinigen mit Benzol und Ligroin die Eisenchloridreaction gab, und Ammoniak, das schon in der Kälte durch Kali reichlich in Freiheit gesetzt wurde. Aus 0.78 g Ester, der mit Wasser wiederholt ausgekocht, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt war und auch durch den Schmelzpunkt sich als rein erwies, wurden ca. 0.28 g reinen Benzylharnstoffs gewonnen. Eine Verunreinigung des Esters mit dem Harnstoff ist hiernach ausgeschlossen, und es ist erwiesen, dass der Ester eine Zwischenstufe der oben erwähnten Reaction bildet. Hydroxylamin und Phenyllessigsäure waren in der Masse nicht aufzufinden.

Beim schnellen Erhitzen des Esters mit Wasser auf 160 — 180° hatte ich früher eine sehr geringe Menge feiner Nadeln vom Schmp. 169° erhalten. Bei der Wiederholung des Versuches stand mir hiervon etwas mehr zu Gebote, und fand ich, dass dieselben stickstoffhaltig, aber schwefelfrei waren.

Es kann sich hier nur um Dibenzylharnstoff handeln, der sich aus dem zunächst entstandenen Benzylharnstoff unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure gebildet hat. Damit stimmt auch die alkalische Reaction des Röhreninhaltes überein. Amidoxim war in diesem Falle nicht nachweisbar. Dagegen wurden geringe Mengen einer öligen Base (Benzylamin?) und eines indifferenten wie Benzylcyanid riechenden Oeles isolirt. Im Uebrigen war das Ergebniss des Versuches das gleiche wie beim Kochen mit Wasser. Ein Sulfazoxim war nicht gewonnen und ebenso blieben Versuche, durch Essigäureanhydrid eine Condensation zu bewirken, erfolglos; nur weitgehende Zersetzung und Verharzung trat ein.



Um die Angaben über die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime zu vervollständigen, habe ich noch ein fettes Amidoxim untersucht und dazu das Aethenylamidoxim gewählt. Bei der Darstellung desselben modifizierte ich ein wenig die Nordmann'sche Methode<sup>1)</sup>, insofern ich zur concentrirten wässrigen Lösung des Hydroxylaminchlorhydrates Natriumalkoholat gab und die so vorbereitete Hydroxylaminlösung mit Alkohol zum Acetonitril spülte und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur zwei Wochen lang sich selbst überliess.

Auch arbeitete ich die erhaltene Amidoximlösung, ohne erst das Chlorhydrat zu isoliren, auf, wobei kaum irgend welche Verfärbung eintrat; die Ausbeute blieb hinter der Nordmann'schen (25 pCt.) nicht zurück; es wurden aus 11.2 g Acetonitril 5.5 g Aethenylamidoxim erhalten.

Bei der Ueberführung in den Benzolsulfonsäureester gaben 4 g Amidoxim 7.8 g Ester = 68 pCt. der Theorie. Die Analyse bestätigte die Formel  $C_8H_{10}N_2SO_3$ .

Ber. Procente: C 44.86, H 4.67, N 13.08, S 14.95.  
Gef. » » 45.22, » 4.97, » 13.44, » 14.87.

Die Substanz schmilzt bei 130° und unter ähnlichen Erscheinungen wie der phenylirte Körper. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol, heissem Aethylalkohol und Benzol, mässig in kaltem Alkohol, Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser. Doch geht der Ester beim längeren Kochen mit Wasser in Lösung. Dieselbe enthielt Benzolsulfosäure, Essigsäure und Ammoniak, aber kein Hydroxylamin und keinen Methylharnstoff. Es waren dieselben Producte, die neben Kochsalz die wässrige Auskochung des Esters enthielt. Ausserdem wurde beim Kochen mit Wasser ein stechender Geruch und ganz schwache Gasentwicklung beobachtet. In die gleichen Producte wird der Ester auch beim längeren Kochen mit Alkohol zerlegt, nur dass natürlich statt der Essigsäure der Essigester entsteht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° zeigte die Substanz das gleiche Verhalten.

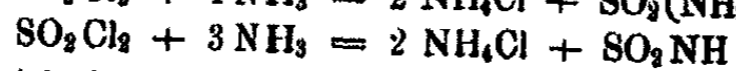
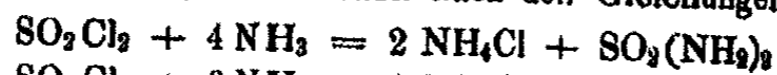
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2746.

121. **Wilhelm Traube: Ueber das Amid und Imid der Schwefelsäure.**

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

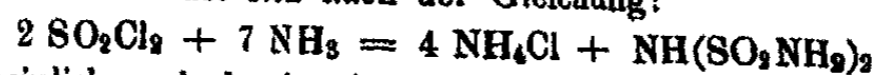
(Eingegangen am 10. März.)

Lässt man Ammoniak auf eine Lösung von Sulfurylchlorid in Chloroform einwirken, so entstehen nach den Gleichungen:



neben Salmiak das neutrale Amid und das Imid der Schwefelsäure.

Ausserdem bildet sich nach der Gleichung:



wahrscheinlich auch das bereits bekannte, von *Mente*<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Ammoniumcarbammat auf Pyrosulfurylchlorid dargestellte Imidosulfurylamid.

Es konnte indessen dieser Körper, der nach den Angaben von *Mente* in wässriger Lösung sehr bald in das Ammoniumsalz der zugehörigen Säure, der Imidosulfonsäure, übergeht, bei den folgenden Versuchen nicht selbst isolirt werden. Das Auftreten des imidosulfonsauren Ammoniaks wurde dagegen stets beobachtet und wird, da das Salz direct aus Sulfurylchlorid und Ammoniak kaum entstehen kann, wohl am besten durch die Annahme einer intermediären Bildung des Imidosulfamids erklärt.

Zur Isolirung des Sulfamids, welches ich bereits früher, jedoch noch nicht in reinem Zustande erhalten habe<sup>2)</sup>, und des Sulfimids wurde folgender Weg eingeschlagen.

**Sulfamid.**

Man sättigt mit dem 15—20 fachen Volumen Chloroform verdünntes Sulfurylchlorid unter Abkühlung völlig mit trockenem Ammoniakgas, löst den entstandenen Niederschlag in Wasser, säuert sodann die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure stark an und fällt mit Silbernitrat alles Chlor aus<sup>3)</sup>.

Das Filtrat vom Chlorsilber wird mit Alkali neutralisirt und von Neuem mit Silbernitrat gefällt.

Der krystallinische, sich rasch absetzende Niederschlag besteht aus Sulfimidsilber und einem anderen nicht näher untersuchten Silbersalze.

Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Silbernitrat allein nicht mehr gefällt; fügt man jedoch nach erneutem Zusatz von

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 248, 262.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2472.

<sup>3)</sup> Man kann vorher aus der ammoniakalischen Lösung die stets vorhandene schweflige Säure und Imidosulfonsäure durch Barytwasser ausfällen; doch ist dies nicht unbedingt erforderlich.

Silbernitrat noch ein Alkali zu, so scheidet sich, während die Flüssigkeit allmählich alkalische Reaction annimmt, ein weisser amorpher Niederschlag aus. Nimmt man die Fällung in der Wärme vor und kühlt rasch ab, so lässt sich derselbe gut abfiltriren und auswaschen.

Dieser Niederschlag besteht der Hauptmenge nach aus Sulfamid-silber, er enthält jedoch stets eine gewisse Menge augenscheinlich desselben Silbersalzes, welches auch der vorhergehenden Fällung des Sulfimidsilbers anhaftet.

Von diesem Salze muss das Sulfamidsilber befreit werden, wenn man krystallisirtes Sulfamid darstellen will. Man versetzt dazu den gut ausgewaschenen Niederschlag mit der zur Ueberführung des Silbers in Chlorsilber gerade erforderlichen Menge Salzsäure, neutralisirt die entstandene stark saure Flüssigkeit mit Ammoniak <sup>1)</sup> und fällt wieder mit Silbernitrat. Es fällt dann lediglich das der ersten Fällung des Sulfamidsilbers beigemengte Silbersalz aus.

Aus dem abermals mit Silbernitrat versetzten Filtrate wird nunmehr durch überschüssiges Ammoniak reines Sulfamidsilber ausgeschieden.

Wird dieses in der vorhin angegebenen Weise mit Salzsäure genau zersetzt, so erhält man jetzt eine neutrale oder nur schwach saure Flüssigkeit.

Diese wird aus einem Bade im Vacuum bei höchstens 40° eingedampft und ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Es scheiden sich dann allmählich grosse, farblose Krystalle ab, welche das neutrale Amid der Schwefelsäure  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$  sind.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab:

Ber. für  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ .

Procente: N 29.16, S 33.33, H 4.16.

Gef. » » 29.17, 28.58, » 33.52, » 4.41.

Der Stickstoff wurde volumetrisch, der Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt. Zur Schwefelbestimmung wurde die Verbindung mit Salzsäure unter Zusatz von Natriumnitrit gekocht und die Menge der entstandenen Schwefelsäure festgestellt.

<sup>1)</sup> Dampft man die saure Flüssigkeit ein, so zersetzt sich das Sulfamid unter dem Einflusse der freien Säure; dampft man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung ein, so erhält man den in der früheren Mittheilung beschriebenen hygroskopischen Syrup, welcher nur ausnahmsweise zur Krystallisation zu bringen ist. Der hygroskopische Körper in demselben ist nicht das Sulfamid, sondern das beigemengte, dem obigen Silbersalze entsprechende Ammoniak-salz. Dieses Salz entsteht jedenfalls auch direct bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid und bedingt die bereits von Regnault (Ann. chim. phys. 69, Journ. für prakt. Chem. 18, 98) hervor gehobene Eigenschaft des Reactionsproductes der genannten Körper, aus der Luft Wasser anzuziehen und zu zerfliessen.

Das Sulfamid ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, wenig löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln. Es erweicht bereits bei 75° und schmilzt bei 81°. Beim Abkühlen bleibt es bis weit unter seinen Schmelzpunkt flüssig; wird aber beim Berühren mit einem spitzen Körper augenblicklich zum Erstarren gebracht.

Erhitzt man das Sulfamid über seinen Schmelzpunkt, so fängt es noch unterhalb 100° an, Ammoniak zu verlieren. Bis 250° tritt keine weitere Zersetzung ein, oberhalb 250° zersetzt sich der Körper völlig unter Entwicklung saurer Dämpfe.

Die wässrige Lösung des Sulfamids reagirt neutral und besitzt bitteren Geschmack. Beim Kochen mit Säuren geht die Verbindung allmählich in Schwefelsäure und Ammoniak über. Giebt man zu einer sauren Sulfamidlösung einige Tropfen einer Lösung eines Nitrits, so wird bereits in der Kälte unter Stickstoffentwicklung Schwefelsäure gebildet.

Alkalien spalten nur eine Amidgruppe ab und führen das Sulfamid in Sulfaminsäure über; Schwefelsäure wird auch bei längerem Kochen nur in geringer Menge gebildet<sup>1)</sup>.

Mit Säuren scheidet sich das Sulfamid nicht zu verbinden.

Aus einer mit Silbernitrat versetzten Lösung des Körpers wird durch Ammoniak, wie schon erwähnt, Sulfamidsilber gefällt. Lässt man dasselbe längere Zeit mit einem Ueberschusse der Fällungsmittel in Berührung, so hat es die Zusammensetzung  $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$ .

Analyse: Ber. für  $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Ag}_2$ .

Procente: N 9.03, S 10.32, Ag 69.67.

Gef. » » 9.20, » 9.98, » 69.23.

Digerirt man den zuerst erhaltenen Niederschlag nicht noch einige Zeit mit überschüssigem Ammoniak und Silbernitrat, so enthält er im Verhältnisse zum Schwefel und Stickstoff weniger Silber als der Formel  $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$  entspricht, was wohl auf theilweiser Bildung einer an Silber ärmeren Verbindung, wahrscheinlich  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)(\text{NHAg})$  beruht.

Das Sulfamidsilber ist amorph und stellt nach dem Trocknen ein weisses, leichtes, wenig lichtempfindliches Pulver dar. In feuchtem Zustande reagirt es alkalisch. Von Wasser wird es in der Kälte

<sup>1)</sup> Mente (Ann. d. Chem. 248, 267) giebt an, er habe aus dem Reactionsproduct von Sulfurylchlorid und Ammoniumcarbammat einige Male Sulfamid isoliren können; er fügt jedoch hinzu, er sei nicht im Stande, die Bedingungen genau zu präcisiren, unter welchen ihm dies gelungen sei. Die von ihm an dem Körper gefundenen Eigenschaften stehen jedoch, was Krystallform, Schmelzpunkt und Verhalten beim Erhitzen anbetrifft, derartig mit den hier vorstehend beschriebenen im Widerspruch, dass eine Identität des Mente'schen Körper mit dem Sulfamid ausgeschlossen erscheint.

wenig, in der Siedehitze reichlicher gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich wieder amorph aus. In Salpetersäure löst es sich leicht und wird auch von einer Lösung von Ammoniumnitrat in grösserer Menge aufgenommen.

Sulfamidsilber entsteht auch beim Digeriren einer warmen Sulfamidlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, ist jedoch dann durch etwas eingeschlossenes Silberoxyd meist dunkler gefärbt.

Beim Erhitzen verliert das Sulfamidsilber zunächst Ammoniak und zersetzt sich bei ungefähr 200° unter Entwicklung von Schwefeldioxyd vollständig.

Jodalkyle und Säurechloride wirken bereits in der Kälte auf das trockene Sulfamidsilber ein; die dabei entstehenden Verbindungen sollen später untersucht werden.

Setzt man zu einer Lösung von Sulfamid eine Auflösung von Quecksilberoxydnitrat, so fällt ein weisser, amorpher Niederschlag aus, eine Verbindung von Sulfamid mit Quecksilberoxyd, deren Zusammensetzung je nach der Concentration der angewendeten Lösungen wechselt.

Enthält die Lösung des Sulfamids Chloride, so wird sie erst durch einen grossen Ueberschuss von Quecksilbernitrat gefällt. Quecksilberchlorid fällt Sulfamidlösungen nicht.

Das Sulfamid-Quecksilberoxyd ist fast unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure. Es löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.

Eine Bleiverbindung des Sulfamids wird erhalten beim Vermischen von Bleiessig mit einer nicht zu verdünnten Auflösung des Amids.

#### Sulfimid.

Erhitzt man das Sulfamid längere Zeit über seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Abgabe von Ammoniak zum grössten Theil in das Sulfimid über,



Man erhält bei diesem Versuche, zu dem man auch das gut getrocknete, noch unreine, syrupartige Sulfamid benutzen kann, am besten eine Temperatur von 200—210° ein. Die Ammoniakentwicklung geht dann unter lebhaftem Schäumen vor sich. Nach Verlauf von einigen Stunden wird die Gasentwicklung schwächer und die nun dunkler gefärbte Masse wird allmählich wieder fest. Geht kein Ammoniak mehr fort, so lässt man erkalten.

Löst man das entstandene Product in Wasser, so enthält die Lösung ausser Sulfimid auch Imidosulfonsäure. Die Entstehung der letzteren wird hier ebenfalls am besten durch die Annahme einer intermediären Bildung des Imidosulfamids, welches sich aus dem Sulfamid unter Abspaltung vom Ammoniak leicht bilden kann, erklärt.

Zur Gewinnung des Sulfimids wird die Lösung mit Silbernitrat versetzt, wobei sich reichliche Mengen Sulfimidsilber ausscheiden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren zuerst aus schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, sodann aus reinem Wasser, wird diese bereits früher von mir beschriebene, damals auf etwas anderem Wege dargestellte Verbindung im Zustande der Reinheit erhalten.

Das direct aus Sulfurylchlorid und Ammoniak entstehende Sulfimid lässt sich ebenfalls leicht als Silbersalz gewinnen, es haftet ihm jedoch dann, wie bereits erwähnt wurde, noch ein anderes Silbersalz an.

Um es von diesem zu befreien, wird das Gemenge beider Salze mit viel Wasser ausgekocht und zu dem Filtrat etwas Silbernitrat gegeben. Es fällt ein undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der noch mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Silbernitrat umkrystallisirt werden muss, bis endlich die langen glänzenden Nadeln des reinen Sulfimidsilbers erscheinen.

Das Sulfimidsilber bedarf 500—600 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. In heissem Wasser ist es beträchtlich löslicher.

Versetzt man das Sulfimidsilber mit der zur Bindung des Silbers genau erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure, so erhält man eine wässrige Lösung des freien Imids. Dieselbe reagirt stark sauer und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sie sich längere Zeit unverändert; auch kann sie, sofern sie nicht zu concentrirt ist, eine Zeit lang gekocht werden, ohne dass das Imid sich zersetzt.

Säuren führen das Sulfimid in der Wärme ziemlich schnell in Schwefelsäure und Ammoniak über; überschüssige Alkalien verändern den Körper auch beim Kochen wenig.

Dampft man eine Sulfimidlösung ein, so scheidet sich zuletzt lediglich Ammoniumbisulfat aus. Auch beim Eindampfen im Vacuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur wurde schliesslich nur Ammoniumbisulfat erhalten.

Krystallisirtes, reines Sulfimid darzustellen, ist demnach bisher noch nicht gelungen. In fester Form, jedoch nicht rein, erhält man es, wie oben gezeigt wurde, beim Erhitzen des Sulfamids.

Die Salze des Sulfimids lassen sich leicht gewinnen, entweder durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chloriden oder durch Neutralisation einer Sulfimidlösung mit Oxyden oder Carbonaten.

Sulfimidkalium,  $\text{SO}_2\text{NK}$ , wurde dargestellt durch Eintragen des Silbersalzes in eine heisse Auflösung der berechneten Menge Chlorkalium und Eindampfen der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit. Das Salz wird dabei in gut ausgebildeten farblosen Krystallen erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

Ber. für  $\text{SO}_2\text{NK}$  Procente: N 11.96, S 27.35, K 33.35.  
 Gef. » » 11.56, » 27.23, » 33.34.

Das Sulfimidkalium ist in Wasser nicht allzuleicht löslich. Die Lösung reagirt neutral und ist, wie auch das feste Salz selbst, sehr beständig. Durch Kochen mit Säuren entsteht allmählich Schwefelsäure.

Erhitzt man das trockene Salz, so wird es unter lebhafter Feuererscheinung zersetzt. Es entweicht Stickstoff und Schwefeldioxyd, im Rückstande konnte Kaliumsulfat und Kaliumsulfid nachgewiesen werden.

Sulfimidnatrium,  $\text{SO}_2\text{N Na}$ , durch Neutralisation einer Sulfimidlösung mit Natronlauge und Eindampfen erhalten, stellt ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Pulver dar.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 14.35 pCt. Stickstoff, während die Theorie einen solchen von 13.86 pCt. fordert.

Das Salz ist ebenso beständig wie das Kaliumsalz und zersetzt sich beim Erhitzen in ähnlicher Weise wie dieses, nur weniger heftig.

Sulfimid-Ammoniak,  $\text{SO}_2\text{NNH}_4$ , isomer mit Sulfamid, wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniakflüssigkeit dargestellt.

Beim Eindampfen schießt es in farblosen Nadeln an, die in Wasser leicht, in starkem Alkohol nicht löslich sind. Die Analyse ergab:

Ber. für  $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_4$  Procente: N 29.16, S 33.33.  
 Gef. » » 29.29, » 33.68.

Das Salz lässt sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht in Sulfamid umlagern, geht jedoch theilweise beim raschen Erhitzen in diese Verbindung über.

Bringt man es über einer kleinen Gasflamme schnell zum Schmelzen, so giebt die erkaltete Masse neben den Reactionen des Sulfimids nunmehr auch diejenigen des Amids.

Erhitzt man das Sulfimid-Ammoniak allmählich, so entwickelt es Ammoniak und schmilzt dann bei ungefähr 250° unter völliger Zersetzung.

Sulfimidcalcium ist in Wasser leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten.

Sulfimidbaryum,  $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sättigt man eine Lösung des Sulfimids mit Baryumcarbonat und versetzt mit Alkohol, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in feine glänzende Nadelchen verwandelt.

Die Analyse derselben ergab:

Ber. für  $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: N 8.51, S 19.45, Ba 41.84.

Gef. » » 8.61, » 19.80, » 41.47, 42.00.

Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich. Beim Kochen der Lösung mit Salzsäure wird allmählich Baryumsulfat ausgeschieden.

Setzt man zu einer Lösung des Salzes Silbernitrat, so fällt ein sehr schwer lösliches Doppelsalz von Sulfimidbaryum und Sulfimid-silber aus.

Erhitzt man die Krystalle des Baryumsalzes vorsichtig, so verlieren sie ihren Glanz, indem das Krystallwasser entweicht; erhitzt man sie schnell auf höhere Temperatur, so erfolgt totale Zersetzung unter lebhaftem Erglühen.

Es entweicht Stickstoff und Schwefeldioxyd; im Rückstande findet sich neben Baryumsulfat auch Schwefelbaryum.

Von anderen Salzen des Sulfimids wurde noch das Blei- und Kupfersalz dargestellt.

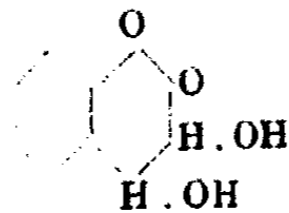
Ersteres wird aus seiner heissen wässrigen Lösung durch Alkohol in langen Nadeln gefällt; letzteres wurde als amorphes, grünes Pulver erhalten.

122. Th. Zincke: Ueber die aus Dioxydiketotetrahydro-naphthalin entstehenden Azine und Eurhodole.

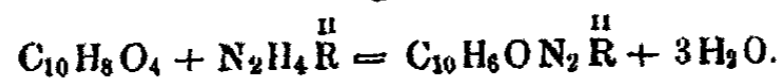
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die aus  $\beta$ -Naphtochinon durch Einwirkung von Chlorkalk entstehende Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ , welche ihrem Verhalten nach ein Dioxydiketotetrahydronaphtalin



ist, reagirt, wie ich in Gemeinschaft mit O. Scharfenberg<sup>1)</sup> gezeigt habe, mit *o*-Diaminen nach folgender Gleichung:



Bei Anwendung von *o*-Toluyldiamin wurde eine Verbindung erhalten, welche sich als verschieden von dem aus Oxynaphto-

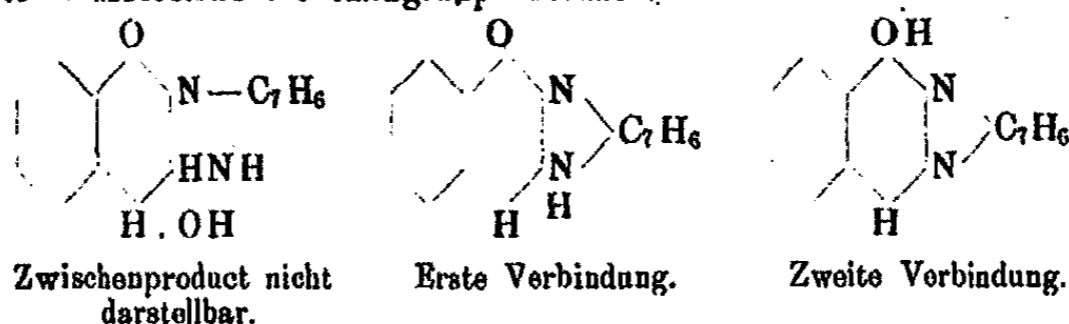
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1168.



chinon mit *o*-Tolylendiamin darstellbaren Eurhodol erwies, sie ist indifferent gegen Alkali und geht bei Gegenwart von Säuren in einen alkalilöslichen Körper, in ein Eurhodol über. Aber auch dieses ist nicht identisch mit der aus Oxynaphtochinon erhaltenen Verbindung, obwohl das Ausgangsproduct leicht in Oxynaphtochinon übergeht.

Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Verhältnisse nehmen wir an, dass sich hier  $\beta\beta$ -Naphthalinderivate gebildet hätten, dass die Diamine hier ebenso reagierten wie mit Oxynaphtochinon, also mit der Gruppe CO . C . OH und nicht mit CO . CO.

Die Bildung der zweiten Verbindung sollte auf einer Verschiebung des Wasserstoffs der Imidgruppe beruhen.



Aus dem Oxynaphtochinon ist allerdings nur eine Verbindung erhalten worden; ihr Verhalten gegen Alkali spricht zu Gunsten der Hydroxylformel und könnte man annehmen, dass die Imidform hier sehr unbeständig sei und sofort in die Oxyform übergehe. Die Versuche von Kehrmann und Messinger<sup>1)</sup> zeigen aber, dass die fragliche Verbindung tautomer ist, dass sie sowohl Derivate der Oxyform als auch solche der Imidform zu geben im Stande ist.

Um so wichtiger wäre es gewesen, in der  $\beta\beta$ -Reihe die Existenz beider Formen nachweisen zu können, aber unsere Verbindungen haben sich leider bei der weiteren Untersuchung ebenfalls als  $\alpha\beta$ -Derivate herausgestellt, wir haben jetzt den schon in der ersten Abhandlung in Aussicht gestellten Versuch der Ueberführung unserer Eurhodole in Azine (Chinoxaline) ausgeführt und dabei kein Azin der  $\beta\beta$ -Reihe, von welcher mit Sicherheit noch keine Repräsentanten bekannt sind<sup>2)</sup>, erhalten, sondern die gewöhnlichen Azine.

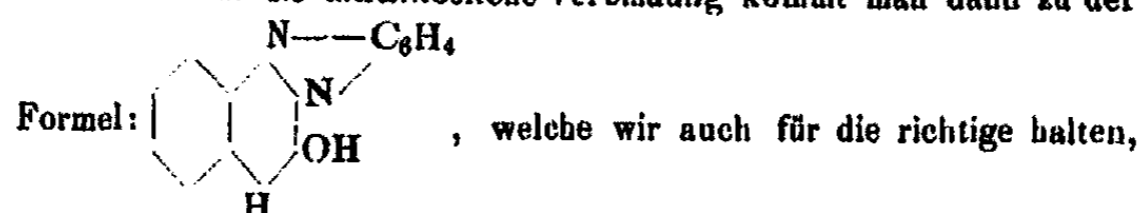
Angestellt sind die betreffenden Versuche in Gemeinschaft mit Dr. M. Schmidt, wir haben uns der mit *o*-Phenylendiamin entstehenden Verbindung bedient. Wird diese mit Zinkstaub der Destillation unterworfen, so liefert sie in reichlicher Menge ein Azin, welches sich als identisch mit dem aus Azoderivaten des  $\beta$ -Phenylamids erhaltenen Naphthophenazins erwies.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2167.

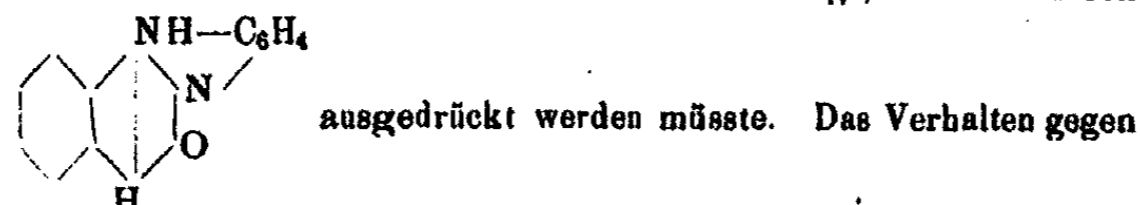
<sup>2)</sup> Unsere Angabe, dass O. N. Witt ein solches Azin ( $\beta\beta$ -Naphtylentolochinoxalin) erhalten habe, beruht auf einem Versehen, Witt hat das vermeintliche  $\beta\beta$ -Derivat später als identisch mit dem  $\alpha\beta$ -Toluphenazin erkannt.

Die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin mit *o*-Diaminen darstellbaren Verbindungen sind somit keine  $\beta\beta$ -Naphtalinderivate, sie gehören vielmehr der  $\alpha\beta$ -Reihe an und leiten sich von den gewöhnlichen Azinen ab.

Es fragt sich nun, welche Constitution diesen Verbindungen zukommt, in welcher Beziehung sie zu den bekannten Eurhodolen der  $\alpha\beta$ -Reihe stehen. Die Isomerie kann natürlich nur durch die Functionen des Sauerstoffatoms bedingt werden. Am nächsten liegt die Annahme, dass das Sauerstoffatom sich in der  $\beta$ -Stellung befindet, während es in den Eurhodolen und  $\alpha$ -Oxynaphtochinon den  $\alpha$ -Platz einnimmt. Für die alkalilösliche Verbindung kommt man dann zu der

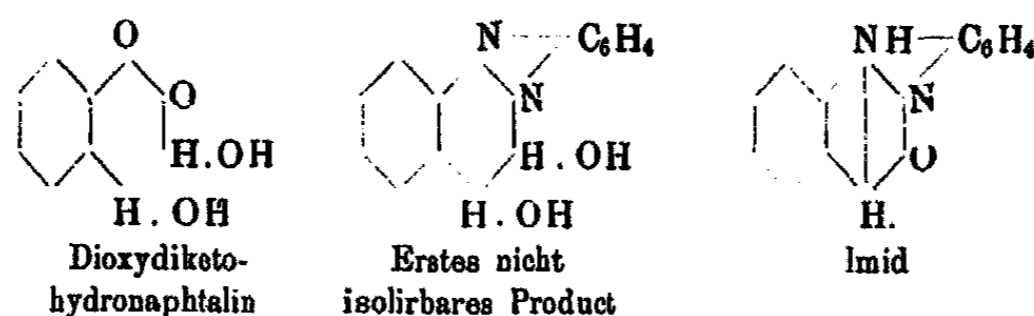


es erscheint wenig wahrscheinlich, dass in jener Verbindung die Imid- oder was dasselbe ist die Chinonform vorliegt, welche durch

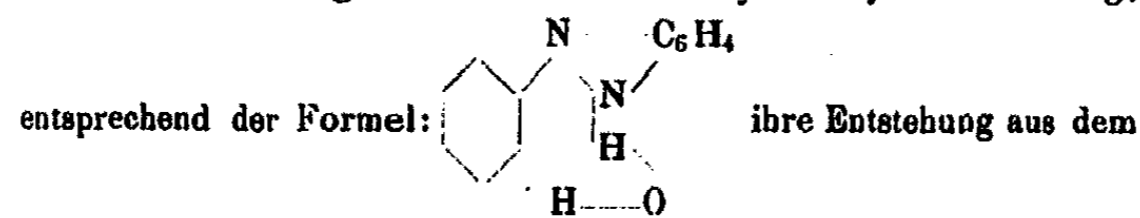


Alkali und die Leichtigkeit, mit welcher eine Acetylverbindung sich bildet, spricht für das Vorhandensein von Hydroxyl.

Aber auch die indifferente Verbindung, aus welcher durch Säuren die alkalilösliche Verbindung entsteht, möchten wir nicht als Imid auffassen, sie geht aus dem ersten nicht fassbaren Einwirkungsproduct durch Austritt von Wasser hervor und dieser wird schwerlich zu einem Imid führen können.

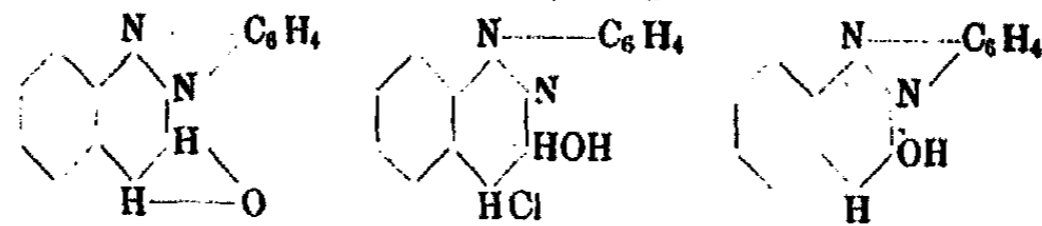


Unserer Meinung nach ist sie eine Aethylenoxydverbindung,



obigen Zwischenproduct und ist ohne Weiteres verständlich. Der

Uebergang in eine Oxyverbindung erklärt sich mit Hilfe dieser Formel leicht, es findet Aufnahme und Abspaltung von Säure statt:



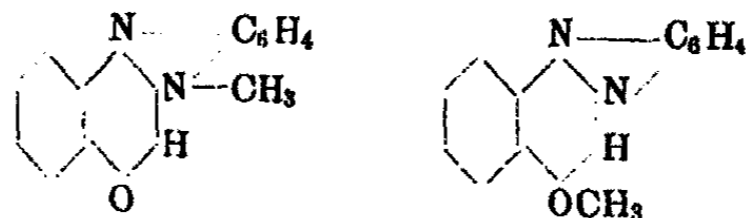
Indifferente Verbindung.

Alkalilösliche Verbindung.

Man wird die letztere Verbindung als  $\beta$ -Oxynaphtophenazin oder als  $\beta$ -Naphteurhodol bezeichnen können, die erstere als Naphtophenazinoxid.

Ein Bedenken könnte gegen die Auffassung der alkalilöslichen Verbindung des Eurhodols, noch geltend gemacht werden. Das Dioxidiketohydronaphtalin geht leicht in Oxynaphtochinon über, man sollte daher erwarten, dass auch bei der Bildung des Eurhodols aus dem Oxyd die OH-Gruppe die  $\alpha$ -Stellung einnehmen würde. Diese Erwägung haben wir auch früher gemacht, sie hat wesentlich dazu beigetragen, die betreffenden Verbindungen zuerst als  $\beta\beta$ -Derivate aufzufassen. Will man jetzt diesem Bedenken Rechnung tragen, so muss man den Eurhodolen und Oxynaphtochinon in Uebereinstimmung mit ihrer Bildungsweise und ohne Rücksicht auf die von Kehrman und Messinger nachgewiesene Tautomerie als Imidverbindungen ansehen, unsere Verbindungen dagegen als  $\alpha$ -Oxyverbindungen.

Das würde auch statthaft sein, wenn unser Eurhodol sich in einen der beiden Methyläther hätte verwandeln lassen, welche Kehrman und Messinger aus dem gewöhnlichen Eurhodol dargestellt haben. Der eine leitet sich von dem Imid, der andere von der Oxyverbindung ab:



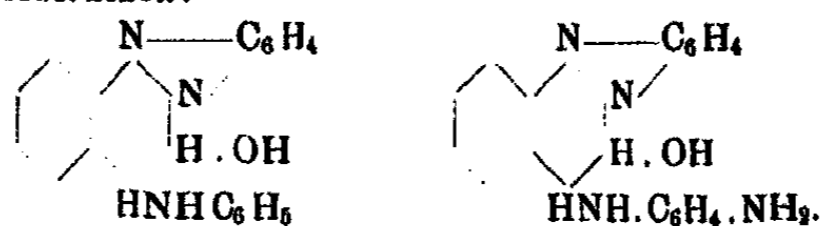
Das ist uns aber nicht gelungen, der schwierig darstellbare Methyläther, welcher nur in einer Form erhalten wurde, ist verschieden von den von Kehrman und Messinger dargestellten Verbindungen (vergl. den exper. Theil).

Dieser Versuch spricht entschieden zu Gunsten der Annahme, dass in unserem Eurhodol ein  $\beta$ -Oxyderivat vorliegt; zu vergessen ist auch nicht, dass der Uebergang des Deketodihydroderivats in Oxynaphtochinon nur in alkalischer Lösung stattfindet, während die Bildung des Oxyazin in saurer Lösung erfolgt.

Jedenfalls sind durch Einwirkung von primären *o*-Diaminen auf das Diketodioxytetrahydronaphtalin Azine oder Eurho-

dole der  $\beta\beta$ -Reihe nicht darstellbar, wohl aber könnte es möglich sein, dass sich dieselben mit secundären *o*-Diaminen z. B. mit Methyl-*o*-phenylendiamin bilden. Reagirt das Deketodioxyderivat überhaupt mit diesen Basen in einfacher Weise, so können nur  $\beta\beta$ -Derivate entstehen. Dahin gehende Versuche sollen angestellt werden, ob das inzwischen beschriebene Oxyd aus  $\alpha$ -Naphtochinon<sup>1)</sup> im Stände ist Azine zu geben.

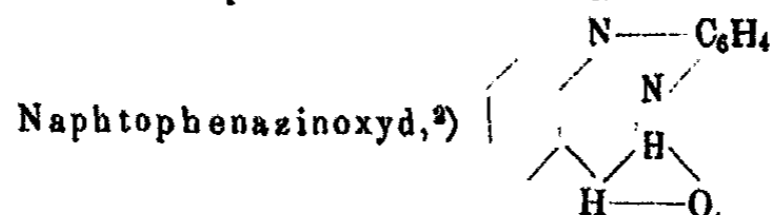
Mit der indifferenten Verbindung, dem Naphthophenazinoxid, haben wir noch einige Versuche angestellt, welche entschieden für die angenommene Formel sprechen. Die Verbindung addirt mit Leichtigkeit Amine und Diamine, wobei der Aminrest in die  $\alpha$ -Stellung tritt, während die Hydroxylgruppe die  $\beta$ -Stellung annimmt; die mit Anilin und mit *o*-Phenylendiamin erhaltenen Derivate sind durch folgende Formeln auszudrücken:



Es ergaben sich diese Formeln aus dem Verhalten der betreffenden Verbindungen; beim Erhitzen mit Säuren gehen sie in die Oxyverbindung, in das Eurhodol über, in welchem, wie oben dargelegt wurde, die Hydroxylgruppe sich in der  $\beta$ -Stellung befinden muss. Bei dieser Reaction wird jedenfalls das Ammoniak zunächst durch Hydroxyl ersetzt und dann tritt Wasser aus, die ursprüngliche Verbindung, das Oxyd, kann aber nicht entstehen, da Säure zugegen ist, es muss sich vielmehr das Eurhodol bilden.

Eine einfache Abspaltung von Wasser, welche zu interessanten Verbindungen hätte führen können; gelingt bei den obigen Additionsproducten nicht, es tritt eine Abspaltung des Aminrestes ein und man erhält das  $\beta$ -Eurhodol oder ein Derivat desselben. So bildet sich z. B. bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid sowohl aus dem Anilid als auch aus dem *o*-Diamidderivat die Acetylverbindung des  $\beta$ -Eurhodols, identisch mit der auf directem Wege darstellbaren.

#### Experimenteller Theil.



Dioxydiketotetrahydronaphthalin wird, in 10 Thl. heissem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge von *o*-Phenylendiamin zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3599.

<sup>2)</sup> Die früher mit *o*-Tolylendiamin dargestellten Verbindungen würden Naphtotoluazinoxid und Oxynaphtotoluazin genannt werden können.

sammengebracht. Das Oxyd scheidet sich bald in kugeligen Aggregaten ab, welche sich schnell vermehren und schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man saugt ab, wäscht mit etwas Alkohol nach und krystallisirt aus heissem Benzol um.

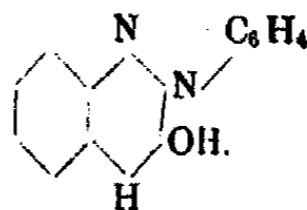
Das Oxyd krystallisirt aus Benzol in gelblichweissen aus kleinen Nadeln bestehenden kugeligen Krystallanhäufungen, es schmilzt bei  $186-187^{\circ}$ , zeigt aber schon vorher Erweichung; in Alkohol, auch in heissem, ist es schwer löslich, von kalter Essigsäure wird es nicht verändert, heisse löst es unter Gelbfärbung, die Lösung enthält die Oxyverbindung, welche durch Wasser gefällt werden kann; Mineralsäuren führen diese Umwandlung schon in der Kälte herbei, übergiesst man das Oxyd mit concentrirter Salzsäure, so geht es mit rothbrauner Farbe in Lösung und gleich darauf scheidet sich das salzsaure Salz der Oxyverbindung, des Eurhodols, aus. Alkalien sind ohne Einwirkung auf das Oxyd; primäre Amine und Diamine addiren sich unter Lösung der Aethylenoxydverbindung. (Vergl. unten.)

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O$ .

Procents: C 78.01, H 4.07, N 11.41.

Gef. » » 78.37, » 4.10, » 11.51.

$\beta$ -Oxynaphtophenazin oder  $\beta$ -Naphteurhodol,



Man übergiesst das Naphtophenazinoxid mit 10—15 Th. Alkohol, setzt 1—2 Th. conc. Salzsäure zu und erwärmt bis alles Oxyd mit dunkel braunrother Farbe in Lösung gegangen ist. Dann wird mit Wasser verdünnt, Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt, das ausgeschiedene Eurhodol ausgewaschen und nach dem Auspressen aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in feinen intensiv gelben Nadeln, welche bei  $197^{\circ}-198^{\circ}$  schmelzen, in heissem Alkohol und heissem Benzol ist sie leicht löslich. Ihr Verhalten ist das einer Säure und einer Base, doch scheint sie weniger basisch zu sein, wie die früher beschriebene Verbindung aus *o*-Toluylendiamin, die Lösung in Eisessig zeigt kaum die charakteristische rothbraune Farbe der Salze. Das Natriumsalz bildet schmutzig-violette Nadelchen; es ist in Wasser sehr schwer löslich; in Folge dessen wird das Eurhodol von kalter verdünnter Natronlauge kaum angegriffen, erst beim Kochen tritt Lösung ein, in Alkohol ist das Salz dagegen leicht löslich, die Lösungen sind intensiv violett gefärbt.

Die Salze mit Mineralsäuren sind braunroth gefärbt, aber nur bei Gegenwart von Säuren beständig, von Wasser werden sie sofort

zersetzt, weniger empfindlich sind sie gegen Alkohol. Das salpetersaure Salz löst sich leicht in salpetersäurehaltigem Alkohol, es tritt aber bald Zersetzung ein, wobei sich ein gelber krystallinischer Körper bildet<sup>1)</sup>, schwerer löslich ist das salzsaure Salz, welches in braunrothen Nadeln erhalten werden kann, das schwefelsaure Salz bildet, in alkoholischer Lösung dargestellt, einen braunrothen krystallinischen Niederschlag. Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz ein rothbraunes, unlösliches Platindoppelsalz.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, beim Kochen mit Methylalkohol und etwas Natronlauge geht das Eurhodol rasch in eine unlösliche Modification über (vergl. den Methyläther).

Analyse des Eurhodols: Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O$ .

Procente: C 78.01, H 4.07, N 14.41.  
Gef. » » 78.18, » 4.27, » 11.65.

*Acetylverbindung.* Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt gelbe bei 188—189° schmelzende Nadeln, in Benzol und Eisessig leicht löslich, weniger leicht löslich in Alkohol. Die Verbindung besitzt noch basische Eigenschaften; sie löst sich mit orangerother Farbe in conc. Salzsäure auf, Wasser zersetzt das entstehende Salz wieder, Platinchlorid fällt ein Doppelsalz in Form von rothen Nadelchen. Wässrige Natronlauge wirkt in der Kälte nur sehr langsam auf die Acetylverbindung ein, bei Gegenwart von Alkohol geht sie allmählich unter Zersetzung mit violetter Farbe in Lösung, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Eurhodol ab.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}N_2O_2$ :

Procente: C 75.04, H 4.17, N 9.75.  
Gef. » » 75.05, » 4.39, » 10.13.

*Methyläther.* Bei der Darstellung dieses Aethers, dessen Bedeutung für die Auffassung unseres Eurhodols bereits in der Einleitung hervorgehoben worden ist, sind wir den Angaben von Kehrman und Messinger gefolgt und haben Jodmethyl auf die Lösung des Eurhodols in Methylalkohol und Natronlauge einwirken lassen. Das Resultat ist ein wenig befriedigendes; das  $\beta$ -Eurhodol ist merkwürdig empfindlich gegen alkoholisches Alkali, wird es z. B. mit Methylalkohol und Natronlauge erwärmt, so scheidet sich bald ein gelber, indifferent, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher

<sup>1)</sup> Dieselbe Erscheinung zeigt das Eurhodol aus Oxynaphtochinon, wird es mit Essigsäure und etwas Salpetersäure erhitzt, so geht es in Lösung über, scheidet aber rasch einen krystallinischen, sehr schwer löslichen Körper ab.

Körper ab, bei genügend langem Erhitzen kann man nahezu alles Eurhodol in jenen verwandeln<sup>1)</sup>.

Derselbe Körper, welcher die Zusammensetzung des ursprünglichen Eurhodols hat (ber. C 78.01, H 4.07; gef. C 77.96, H 4.09), bildet sich auch bei Gegenwart von Jodmethyl und so ist die Ausbeute an Methyläther immer eine geringe, einigemal haben wir sogar nur Spuren desselben erhalten. Bei der Darstellung darf die alkalische Lösung erst nach Zusatz von Jodmethyl erwärmt werden, nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet, man filtrirt die ausgeschiedene Substanz ab, fällt das Filtrat mit Wasser, trocknet den Niederschlag und krystallisirt zunächst aus Aether, dann aus heissem Benzol.

Der Methyläther krystallisirt aus heissem Benzol in feinen gelben Nadeln, welche bei 158° schmelzen, er ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich. Von Alkali wird es nicht verändert, concentrirte Salzsäure löst mit orangerothener Farbe, es entsteht das salzsaure Salz, welches in schönen rothen Nadeln erhalten werden kann, wenn man in Alkohol und Salzsäure löst und verdunsten lässt. An der Luft ist das Salz ziemlich beständig, von Wasser wird es sofort zersetzt, mit Platinchlorid liefert es ein bräunliches, körnig krystallinisches Doppelsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 78.42 und H 4.62.

	I.	II.
Gef. » C	78.33,	78.37
» H	4.82,	4.90.

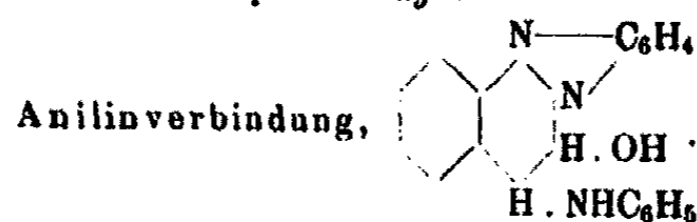
I. aus Aether, II. aus Benzol umkrystallisirt.

In seinem Verhalten gegen Salzsäure entspricht der Methyläther ganz dem Aether, welchen Kehrman und Messinger aus Oxynaphtochinon und Methyl-*o*-phenylendiamin dargestellt haben; auch gegen Brom verhält er sich ähnlich, die entstehende bromhaltige Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen gelben Nadeln, welche bei 204° schmelzen.

Ob aus dieser Uebereinstimmung geschlossen werden darf, dass unser Aether ebenfalls die Imidform vorstellt, müssen wir einstweilen dahingestellt sein lassen, ebenso ob unter allen Umständen nur ein Aether erhalten wird.

<sup>1)</sup> Das Eurhodol aus Oxynaphtochinon zeigt diese Umwandlung ebenfalls, aber in geringerem Maasse, auch bei längerem Kochen scheiden sich nur kleine Quantitäten eines indifferenten Körpers ab. Bei einigen dieser Versuche haben wir das Eurhodol auch in einer leicht löslichen, in langen Nadeln krystallisirenden Form erhalten, welche aber sehr leicht wieder in die gewöhnliche Form übergangen.

*Einwirkung von Anilin und von o-Phenylendiamin auf Naphtophenazinoxid.*



Naphtophenazinoxid wird in der 50—50 fachen Menge siedenden Alkohols gelöst, überschüssiges Anilin zugesetzt und nun das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Inhalt des Kolbens durch die abgeschiedene Anilinverbindung breiartig geworden ist. Man saugt ab, trocknet und krystallisiert aus heissem Benzol um.

Das Anilid krystallisiert in kleinen gelben Nadeln, welche bei 204—205° schmelzen; in Alkohol ist es auch in der Hitze schwer löslich, etwas leichter löst es sich in heissem Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{17}N_3O$ .

Procente: C 77.88, H 5.02, N 12.42

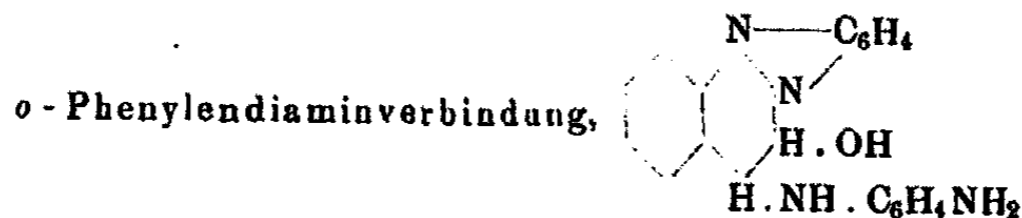
Gef. » C 77.43, H 5.39, N 13.12.

Die Verbindung ist nicht sehr beständig, sie zersetzt sich leicht in Anilin und  $\beta$ -Oxynaphtophenazin, das ursprüngliche Oxyd entsteht nicht. Diese Zersetzung kann durch Erhitzen über den Schmelzpunkt erreicht werden, sie tritt auch ein beim Kochen des Anilids mit Säuren, selbst mit Essigsäure. Kalte concentrirte Salzsäure löst ohne Zersetzung zu einer gelblichrothen Flüssigkeit, woraus folgt, dass kein Anilinsalz der  $\beta$ -Oxyverbindung vorliegt; Platinchlorid bringt in der Lösung keine Fällung hervor. Beständiger ist das Anilid gegen Alkali, beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Natronlauge färbt es sich blau, geht aber nicht in Lösung und giebt kein Anilin ab.

Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid führen das Anilid beim Erhitzen in die oben beschriebene Acetylverbindung über.

Ber. Procente: C 75.04 und H 4.17

Gef. » C 74.90 und H 4.50.



Wird wie die Anilinverbindung durch Kochen des Oxyds mit *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung dargestellt und scheidet sich schon während des Kochens aus. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr schwer löslich, sie wurde deshalb durch Auskochen mit Benzol gereinigt und bildet dann ein gelbes, körniges Pulver, welches bei 200° schmilzt. Von Säuren wird die *o*-Phenylendiaminverbindung leichter zersetzt wie das Anilid; kalte



Salzsäure löst mit braunrother Farbe zunächst wohl ohne Zersetzung, aber schon nach kurzer Zeit fällt Wasser  $\beta$ -Oxynaphtophenazin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt ebenfalls Spaltung in diesen Körper und *o*-Phenylendiamin ein. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat jener Oxyverbindung, eine Abspaltung von Wasser liess sich nicht erreichen.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{18}N_4O$ .

Procente: C 74.52, H 5.09, N 15.83

Gef. » C 74.35, H 5.32, N 15.93.

*Ueberführung des Naphtophenazinoxids in  $\alpha\beta$ -Naphtophenazin durch Destillation mit Zinkstaub.*

Da kein Zweifel darüber sein kann, dass das Oxyderivat sich von demselben Azin ableitet wie das indifferente Oxyd, so haben wir nur das letztere der Einwirkung von Zinkstaub unterzogen. Es wurde mit 20 Th. Zinkstaub sorgfältig gemischt, in ein Verbrennungsrohr gebracht, noch eine Schicht Zinkstaub vorgelegt und dann im Wasserstoffstrom langsam erhitzt; die Temperatur lässt man schliesslich bis zur dunklen Rothgluth steigen. Im kälteren Theile der etwas geneigt gelegten Röhre sammelt sich ein dickes bräunliches, bald erstarrendes Oel an. Man pulvert das erstarrte Destillationsproduct, kocht gut mit Alkohol aus, filtrirt, erhitzt längere Zeit mit Thierkohle und lässt auskrystallisiren. Durch Umkrystallisiren anfangs aus Alkohol, später aus Benzol wird die Verbindung rein erhalten.

Ein genauer Vergleich des so dargestellten Azins ergab Identität mit dem bekannten, durch Spaltung der Azoderivate des  $\beta$ -Phenyl-naphtylamins. Es krystallisirt in gelben Nadeln, schmolz bei 140 bis 141°, während das aus der Benzolazoverbindung des genannten Amins dargestellte unter gleichen Verhältnissen bei 142° schmolz. Die Löslichkeitsverhältnisse in Benzol und Alkohol waren für beide Producte die gleichen. Es ist also jedenfalls auf die angegebene Weise aus dem *o*-Phenylendiaminderivat des Dioxydiketohydronaphthalins das gewöhnliche Azin entstanden.

Wie bei den Versuchen mit *o*-Toluyldiamin, so ist auch hier zum Vergleich das Eurhodol aus Oxynaphtochinon dargestellt worden; abgesehen von der Salzbildung stimmt es mit unserem Eurhodol darin überein, dass es leicht eine Acetylverbindung giebt.

Die Acetylverbindung des  $\alpha$ -Eurhodols, dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, bildet gelbliche Nadeln, welche bei 217° schmelzen; sie ist in Alkohol schwer löslich, leichter löst sie sich in Eisessig und Benzol. Ausser durch Schmelzpunkt, hellere Farbe und die geringere Löslichkeit unterscheidet sie sich von dem oben beschriebenen Acetylderivat durch das Verhalten gegen Salzsäure,

sie löst sich in Salzsäure nicht auf, nimmt aber eine rothgelbe Farbe (Salzbildung?) an, welche beim Erhitzen in braune übergeht. Von Natronlauge wird die Acetylverbindung beim Erhitzen zersetzt, namentlich leicht bei Gegenwart von etwas Alkohol; aus der orange-farbenen Lösung fällt Essigsäure das Eurhodol aus.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 75.04, H 4.17.

Gef. » » 75.19, » 4.57.

**123. Alfred Einhorn und Frits Konek de Norwall: Ueber die Einwirkung von Brom auf das Dihydrobenzaloxim.**

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

(Eingegangen am 13. März.)

Nachdem alle Bemühungen aus dem Dihydrobenzaldehyd durch Einwirkung der Halogene, der Halogenwasserstoffsäuren, von unterchloriger Säure u. s. w. krystallisationsfähige Additionsproducte zu erhalten, fehlgeschlagen waren, hofften wir, dass sich der Darstellung solcher Verbindungen vielleicht geringere Schwierigkeiten in den Weg stellen würden, wenn man von Dihydrobenzaldehydderivaten, in denen die Aldehydgruppe festgelegt ist, ausgehen würde. Wir haben deshalb zunächst die Einwirkung von Brom auf das schon früher in Gemeinschaft mit Eichengrün<sup>1)</sup> von dem Einen von uns beschriebenen Dihydrobenzaloxim studirt.

Giebt man zu einer Lösung des Dihydrobenzaloxims in Chloroform unter Eiskühlung so viel einer etwa zehuprocentigen Brom-Chloroformlösung, dass die rothe Farbe längere Zeit bestehen bleibt und entfernt hierauf das überschüssige Brom mit schwefliger Säure bevor man eindunstet, so erhält man eine harte Krystallmasse, die sich aus Chloroform in sehr schön ausgebildeten, schwalbenschwanz-ähnlichen Krystallen abscheidet, welche häufig einen grünlichen Stich haben, bei 122° schmelzen und in kaltem Wasser unlöslich sind.

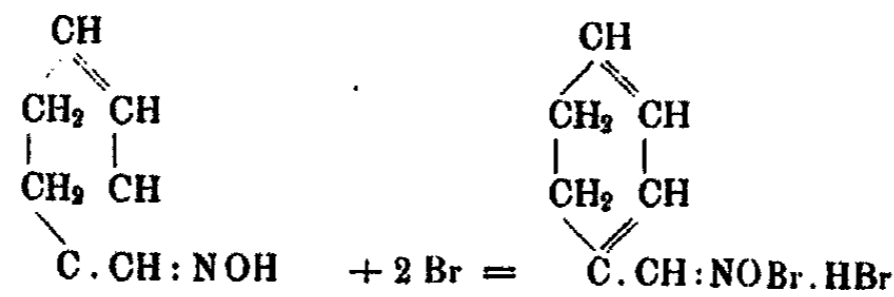
Analyse: Ber. für  $C_7H_9NOBr_2$  Proc.: Br 56.53; gef. Proc.: Br 56.47, 56.55.

Demnach ist die neue Verbindung, wie erwartet, zwar nach der empirischen Formel  $C_7H_9NOBr_2$  zusammengesetzt, bei näherer Untersuchung hat sich jedoch herausgestellt, dass sie nicht das gesuchte Dibromid des Dihydrobenzaloxims ist.

Kocht man die Verbindung mit wässriger Bromwasserstoffsäure, so entsteht Benzaldehyd, welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden und in das von E. Fischer dargestellte Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2884.

hydrazon vom Schmelzpunkt 152° übergeführt wurde. Noch mehr als dieses auffällige Verhalten gaben uns die folgenden Beobachtungen Anhaltspunkte über die Constitution der neuen Verbindung. Wenn man dieselbe noch so vorsichtig erhitzt, so zersetzt sie sich mit explosionsartiger Heftigkeit, in wässriger Lösung der Kohlensäuren und ätzenden Alkalien ist sie unlöslich, jedoch scheidet Soda aus einer leicht herstellbaren verdünnten alkoholischen Lösung, unter Kohlensäure-Entwicklung und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure, eine neue Verbindung ab, die wir wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht haben. Aus einer alkoholischen Jodkaliumlösung scheidet die Substanz sofort Jod ab. Letzteres Verhalten ist geradezu charakteristisch für die von Möhlau<sup>1)</sup> entdeckten Unterchlorigsäureester der Aldoxime und Ketoxime und deshalb glauben wir auch nicht irre zu gehen, wenn wir die vorliegende Verbindung als bromwasserstoffsäures Salz des Unterbromigsäureesters des Dihydrobenzaloxims ansprechen und den Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung interpretieren:



In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung konnte bei der Bromirung des Hydrobenzaloxims eine wesentliche Bromwasserstoffentwicklung auch niemals beobachtet werden.

Wir haben uns auch die Frage vorgelegt, ob die neue Verbindung nicht etwa durch Anlagerung von Brom an die zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom bestehende Doppelbindung des Dihydrobenzaloxims entstanden sein könnte, wobei ein Bromid vom Typus X.  $\text{CHBr} \cdot \text{NBrOH}$  hätte resultieren müssen. Abgesehen davon, dass derartige Verbindungen unseres Wissens bisher noch nicht bekannt geworden sind, scheint uns das chemische Verhalten unserer Substanz besser mit dem eines Unterbromigsäureesters in Uebereinstimmung zu sein.

Um zu versuchen, in den hydroaromatischen Kern des Einwirkungsproductes von Brom auf das Hydrobenzaloxim möglicherweise doch noch Brom einzuführen, haben wir dasselbe mit der für ein Molekül berechneten Menge Brom 2 Stunden in Eisessig im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt, jedoch gelang es, lediglich Bromammonium als Reactionsproducte nachzuweisen, was darauf hindeutet,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 280; 20, 1504.

dass unter den obwaltenden Umständen eine tiefgreifende Zersetzung der Substanz stattgefunden hat.

Das bemerkenswerthe Verhalten des Dihydrobenzaloxims dem Brom gegenüber gab Veranlassung, auch das  $\alpha$ -Benzaloxim in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Es wurden 2 g  $\alpha$ -Benzaloxim in Chloroform oder Aether gelöst und die für zwei Atome berechnete Menge Brom in den gleichen Solventien unter Eiskühlung hinzugefügt. Die Röthung der Flüssigkeit nimmt nur sehr langsam ab und verschwindet nie vollständig. Es ist nicht rathsam, den Ueberschuss des Halogens mit schwefliger Säure zu entfernen, weil man bei der Weiterverarbeitung dann nur ölige Producte erhält, die nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen sind.

Zweckmässig giesst man die Reactionsflüssigkeit, wenn sich nach einigen Stunden Krystalle auszuscheiden beginnen, in flache Schalen und lässt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten. Der krystallinische Rückstand wird alsdann vom beigemengten Oel durch Anwendung poröser Platten befreit und aus Essigäther umkrystallisirt, wobei flache, dünne Prismen erhalten werden, die bei ca.  $80^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO \cdot HBr$ .

Procente: Br 39.6, N 6.93.

Gef. » » 39.54 » 7.05.

Die Verbindung ist nichts anderes als das bromwasserstoffsäure  $\beta$ -Benzaloxim, aus welchem sich durch Erwärmen mit Soda das freie  $\beta$ -Benzaloxim abscheiden lässt. Der beobachtete Uebergang des  $\alpha$ - in das  $\beta$ -Benzaloxim unter der Einwirkung von Brom erklärt sich am einfachsten, wenn man annimmt, dass das Brom auf das  $\alpha$ -Aldoxim theilweise unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure reagirt, welche die Umlagerung bewirkt. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass die Ausbeuten an bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Benzaloxim kaum 50 pCt. betragen.

Der discrepante Unterschied, der in dem Verhalten der Aldoxime des Benzaldehyds und des Dihydrobenzaldehyds dem Brom gegenüber zu Tage tritt, zeigt aufs Neue, dass durch die Anlagerung zweier Wasserstoffatome der Benzaldehyd die Eigenschaften, welche ihn als aromatische Verbindung charakterisiren, vollständig einbüsst. Trotzdem der Dihydrobenzaldehyd so leicht in Benzaldehyd übergeht, documentirt er, wie überall, so auch hier, in augenfälliger Weise, dass er den aliphatischen Aldehyden ausserordentlich nahe steht.

124. Robert Behrend und Jacob Schmitz: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. März.)

Wenn man Aceton mit dem gleichen Volum gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gew. 1.37), der man etwas rothe rauchende Salpetersäure zugesetzt hat, unter Kühlung sich allmählich mischen lässt, so erhält man unter lebhafter Gasentwicklung (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxydul und Stickstoff) eine gelbe Lösung.

Beim Behandeln mit Wasser und Aether nimmt letzterer ein gelbes, in Wasser lösliches, äusserst zersetzliches Oel auf, während in der wässrigen Lösung Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure nachweisbar sind.

Das ätherlösliche Oel scheint im wesentlichen aus dem Salpetrigester eines Oxyisonitrosoacetons,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{ONO}$ , zu bestehen, wie sich aus folgenden Reactionen ergibt.

1. Concentrirte Salzsäure führt das Oel unter Gasentwicklung in Chlorisonitrosoacetone,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{Cl}$ , über, welches der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei  $104.5-105.5^\circ$ .

Analyse: Ber. Procante: C 29.66, H 3.30, N 11.54, Cl 29.14.

Gef. » » 29.40, » 3.23, » 11.94, » 29.03.

Moleculargewicht Gef.: 126, 130, 127; Ber. 121.5.

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Chlorisonitrosoacetons mit salzsaurem Hydroxylamin geht dasselbe in Monochlormethylglyoxim über, dessen Zersetzungspunkt wir bei  $ca\ 175^\circ$  fanden. Sandmeyer (diese Berichte 20, 641) giebt  $171^\circ$  an.

Analyse: Ber. Procante: C 26.37, H 3.66, N 20.51, Cl 25.74.

Gef. » » 26.20, » 3.87, » 20.77, » 25.97.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Chlorisonitrosoacetone fast ganz glatt in Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure und Hydroxylamin. Diese Thatsache lässt keinen Zweifel daran aufkommen, dass dem Körper die oben angeführte Constitutionsformel zukommt.

Sandmeyer hat (a. a. O. 639) durch Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Aceton ein Oel von ähnlichen Eigenschaften, wie das von uns gewonnene erhalten, welches er unter Vorbehalt als Isonitrosodiacetonnitrat anspricht, da es mit Salzsäure Aceton und Chlorisonitrosoacetone liefert. Möglicherweise liegt in dem Oel ein Gemisch von Aceton und dem Salpetrigester des Oxyisonitrosoacetons vor.

Dass wenigstens unser Reactionsproduct zum grössten Theile aus der letzteren Verbindung besteht, glauben wir aus folgenden Reactionen folgern zu dürfen.

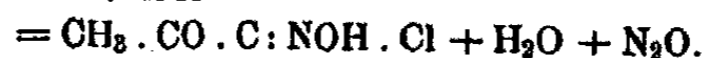
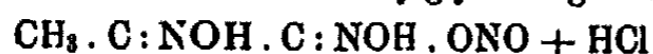
2. Behandelt man die wässrige Lösung des Oeles mit salzsaurem Hydroxylamin und zieht mit Aether aus, so hinterlässt der letztere bei sehr vorsichtigem Verdunsten eine krystallinische Masse, welche durch Trocknen auf dem Thonteller von beträchtlichen Mengen öfliger Producte befreit wird. Aus den Oelen lassen sich durch erneute Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin weitere Mengen der Krystalle gewinnen. Löst man die Krystalle in Aether und versetzt mit Petroläther, so scheiden sich geringe Mengen eines Oxims ab, welches sich bei etwa 148° zersetzt, während die Lösung beim Verdunsten grosse wasserhelle Krystalle absetzt, die an der Luft unter Verlust von Krystalläther sofort verwittern. Die ätherfreie Substanz zersetzt sich lebhaft bei 97—98°, sintert aber schon bei 80°.

Analyse: Ber. für  $C_3H_6N_3O_4$ .

Procente: C 24.49, H 3.40, N 28.57.

Gef. » » 24.76, 24.66, » 3.71, 3.46, » 28.32, 28.28.

Der Körper ist höchst zersetzlich, beim Erwärmen mit Benzol oder Chloroform zerfällt er unter Entwicklung rother Dämpfe; ja selbst beim Stehen der ganz reinen Substanz im geschlossenen Gefässe giebt sie sehr bald rothe Dämpfe aus. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt sie die Liebermann'sche Reaction. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure geht sie unter Entwicklung von Gasen, die hauptsächlich aus Stickoxydul bestehen, in Lösung, aus der man nun durch Ausäthern Chlorisonitrosoaceton in sehr guter Ausbeute neben etwas Chlormethylglyoxim gewinnen kann.



Fügt man zu der wässrigen Lösung des Körpers Soda oder Natriumcarbonat, so tritt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung Gelbfärbung und Abscheidung eines schwerlöslichen Krystallpulvers ein. Die Lösung enthält reichliche Mengen von Natriumnitrit. Der krystallinische Niederschlag ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, aus heissem Alkohol fällt er in lockeren Aggregaten von Nadelchen, die sich bei etwa 191° zersetzen. Alkalien nehmen die Verbindung ohne Färbung auf, Säuren, selbst Essigsäure fallen sie unverändert aus. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung  $C_3H_4N_2O_2$ :

Analyse: Ber. Procente: C 36.00, H 4.00, N 28.00.

Gef. » » 35.98, » 4.29, » 28.20.

Danach könnte man die Entstehung des Körpers folgendermaassen formuliren:



Wahrscheinlich ist aber das Moleculargewicht grösser. Die Ausbeute beträgt nur 37 pCt. der berechneten, so dass noch andere bisher nicht isolirte Producte entstehen müssen. Jedenfalls deutet die

so leicht eintretende Abspaltung von salpetriger Säure unter der Einwirkung des Alkalis auf das Vorliegen eines Salpetrigesters hin. Die Bildung von Chlörisonitrosoaceton aus der Verbindung, sowie aus dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf Aceton durch Salzsäure, erklärt sich dann ohne weiteres.

3. Durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Oel entsteht das dem eben beschriebenen Oxim entsprechende Hydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{ONO}$ , neben geringen Mengen eines bei etwa  $177^\circ$  sich zersetzenden Hydrazons.

Das erstere wird aus der ätherischen Lösung durch Petroläther in mehrere Centimeter langen, durchsichtigen bernsteingelben Prismen und Tafeln abgeschieden. Dieselben enthalten Krystalläther; sie verwittern an der Luft sofort zu undurchsichtigen schwefelgelben Pseudomorphosen.

Der Zersetzungspunkt liegt bei  $125^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Procents: C 48.65, H 4.50, N 25.23.

Gef. » » 48.25, » 4.80, » 25.42.

Mit dieser kurzen Mittheilung möchten wir die Bitte an die Herren Fachgenossen verbinden, uns das Studium der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton noch für einige Zeit zu überlassen. Wir beabsichtigen ferner die Einwirkung der Salpetersäure unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen auch auf einige andere gesättigte Ketone, Aldehyde und Säuren der Fettreihe auszudehnen, um dadurch womöglich einen tieferen Einblick in den Mechanismus der durch Salpetersäure bewirkten Oxydationen zu gewinnen.

Leipzig, I. Chemisches Laboratorium der Universität, am 14. März 1893.

#### 125. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Wien.]

(Eingegangen am 16. März.)

In seiner 4. Abhandlung »Ueber Nicotin« (diese Berichte 25, 2819) schreibt Pinner:

»Eines aber ist im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung der Nicotinconstitution recht wahrscheinlich geworden, dass nämlich zwar das Nicotin aus einem Pyridinkern und einem zweiten wasserstoffreicheren Kern besteht, dass aber dieser zweite kein hydrirter Pyridinring ist, sondern dass am Stickstoff eine Methylgruppe sich befindet . . . etc.«

Und an anderer Stelle (diese Berichte 26, 293—294):

»Das zweite Stickstoffatom muss mit Methyl verbunden sein, folglich ist es unmöglich, dass das Nicotin von einem Dipyridin sich herleite.«

Herr Pinner musste meine kurze Abhandlung »Zur Constitution des Nicotins« (diese Berichte 24, 326—329) wohl kennen, da dieselbe in der Sitzung vom 31. Januar 1891 von ihm selbst der Gesellschaft mitgeteilt wurde, und hat offenbar nur vergessen anzuführen, dass in der erwähnten Publication von mir zuerst bestimmte Gründe gegen die Auffassung des Nicotins als Dipyridylderivat vorgebracht wurden.

Herr Pinner hat nun in jüngster Zeit für das Nicotin auf Grund einiger sehr interessanter Reactionen eine Formel aufgestellt, nach der dasselbe als Condensationsproduct von Pyridin mit Methylpyrrolidin erscheint, und sagt selbst, dass dagegen zwei Thatsachen angeführt werden können. 1. Die Nichtabspaltbarkeit von Methyl durch Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, 2) Die Eigenschaften des (vor längerer Zeit) von Liebrecht erhaltenen Reductionsproductes  $C_{10}H_{20}N_2$ , welches eine Diimidbase ist.

Schliesslich sagt Pinner (diese Berichte 26, 295):

»Wenn auch vorläufig an der Richtigkeit der Angaben von Liebrecht nicht zu zweifeln ist, ist es doch nothwendig, diese Verbindung nochmals und eingehender zu studiren. Mit Versuchen nach dieser Richtung bin ich beschäftigt.«

Doch habe ich in einer Abhandlung »Ueber das  $\alpha\beta$ -Dipiperidyl« (Monatshefte für Chemie 18, 330—343) mich schon mit diesem Gegenstand beschäftigt und konnte die Angaben Liebrecht's nicht bestätigen, vielmehr erwies sich, dass Liebrecht's Dipiperidyl gar nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Basen sei.

Ich habe mir die weitere Fortsetzung dieser Untersuchung ausdrücklich reservirt, und wenn ich auch noch immer nicht zum Abschluss gekommen bin, so kann ich doch schon manches über den Gegenstand mittheilen.

Das bei der Reduction von Nicotin mit Alkohol und Natrium entstehende Basengemisch besteht aus einer ziemlich geringen Menge mit Wasserdampf nicht flüchtiger Substanz, welche wahrscheinlich aus 2 Molekülen Nicotin entstanden ist, indem nämlich voranzusehen, dass bei in der  $\gamma$ -Stellung nicht substituirten Pyridinderivaten sich neben der reducirenden auch die condensirende Wirkung des metallischen Natriums geltend machen dürfte.

Ammoniak entsteht in ganz geringer Menge; nur 0.6—0.7 pCt. des im Nicotin enthaltenen Stickstoffs wurden (in Form von Salmiak) gewonnen.

Methylamin und andere ganz leicht flüchtige Basen entstehen nicht.

Die Hauptmasse des Reactionsproducts ist mit Wasserdämpfen flüchtig und zwar haben die später übergehenden Partien mit Salz-



säure eingedampft Neigung zu krystallisiren, die den früheren Partien abgeht.

Durch mehrmaliges fractionirtes Destilliren mit Wasserdampf lässt sich eine beträchtliche Menge eines krystallisirenden Hydrochlorates erhalten, das auf Thonplatten abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Es ist Octohydronicotinchlorhydrat. Die (aus den Thonplatten ausgekochten) Mutterlaugen mit den ersten Fractionen wieder vereint und auf Zusatz von Kali mehrfach mit Wasserdampf übergetrieben lassen in den späteren Partien neue Mengen dieser Base übergehen.

Auf diese Weise werden, wenn auch mühsam, beträchtliche Mengen des Hydrochlorates des Octohydronicotins gewonnen und zwar in ganz reinem Zustand.

Aus den salzsauren Mutterlaugen kann durch Platinchlorid oder mittels Pikrinsäure eine andere Base oder vielmehr ein Basengemisch gewonnen werden.

Obwohl die Trennung dieses Gemisches in einen Körper  $C_{10}H_{20}N_2$  und  $C_{11}H_{22}N_2$  gelungen ist, will ich mich hier mit diesen beiden Substanzen nicht befassen, da die Untersuchung noch nicht vollendet ist und insbesondere die Entstehung eines Körper mit 11 Kohlenstoffatomen aus dem Nicotin, obwohl analytisch völlig sichergestellt, einer Erklärung bedarf, die um so schwerer zu geben ist, als das als Ausgangsmaterial verwendete Nicotin, mit Pikrinsäure fractionirt gefällt, sich als einheitlich erwies (Schmp. aller Fractionen 218—219°).

Aus den Mutterlaugen der Chloroplatinate dieses Basengemisches lassen sich noch beträchtliche Mengen Octohydronicotin gewinnen.

Im ganzen ist die Ausbeute an dieser Base eine recht gute; fast 40 pCt. des Nicotins werden als Octohydronicotin gewonnen.

Das salzsaure Salz dieser Base ist in Wasser äusserst löslich, mässig in Alkohol, nicht in Aether und ist völlig luftbeständig, es schmilzt bei 201—202° unzersetzt.

Die Analysen ergaben in 100 Theilen:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{22}N_2(HCl)_2$ .

Procente: C 49.38, H 9.89, Cl 29.18, N 11.53;

Gef. » » 49.20, 49.11; » 10.07, 9.99; Cl 29.16, » 11.60.

Das Salz reagirt auf Lakmus neutral; die Zahl 11.60 pCt. für den Stickstoffgehalt wurde titrimetrisch ermittelt.

Mit Platinchlorid entsteht eine ziemlich schwerlösliche Fällung des krystallinischen Chloroplatinates vom Schmelzpunkt 202° (unter Zersetzung) und berechnetem Plattingehalt.

Mit Goldchlorid fällt anfangs ölig, bald erstarrend das Aurat, in gelben, schwerlöslichen Blättchen krystallisirend, unter Wasser schmelzbar, im trocknen Zustand bei 142° schmelzend.

Beim Umkrystallisiren tritt geringe Zersetzung ein und wird der Schmelzpunkt auf 138—140° herabgedrückt.

Die freie Base, aus dem Chlorhydrat durch Kali abgeschieden und sorgfältig getrocknet, destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen unzersetzt bei 259—260° corrigirt.

Die Analyse des farblosen Oels ergab in 100 Theilen:

Analys e: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2$ .

Procente: C 70.59, H 12.94.

Gef. » » 70.44, » 12.95.

Das Pikrat des Octohydronicotins fällt als nur langsam erstarrendes Oel. Die feste Substanz schmilzt erst bei 285°, doch ist der Schmelzpunkt sehr von der Raschheit des Erhitzens abhängig, da schon weit früher Zersetzung eintritt.

Wird das Octohydronicotinhydrochlorat im reinen trockenen Salzsäurestrom über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so kann bis 280° über durch Quecksilber abgesperrem Wasser nichts aufgefangen werden, nur nimmt das Wasser einen eigenthümlichen scharfen Geruch an.

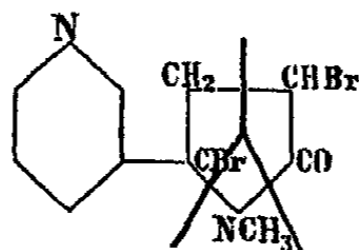
Erhitzt man über freier Flamme höher, so geht unter Aufschäumen ein Gas weg, welches aufgefangen sich als in Wasser ziemlich löslich und mit grüner Flamme brennbar erwies, also offenbar Chlormethyl.

Ich konnte nur die Hälfte der berechneten Menge erhalten, da die Substanz bei der hohen Temperatur durch Wegsublimiren sich der Reaction entzog.

Als ich dadurch ermuthigt, den Versuch in ganz gleicher Weise mit Nicotin selbst anstellte, zeigte sich, dass auch aus diesem, entgegen den Resultaten früherer Untersuchungen, Chlormethyl in beträchtlicher Menge abspaltbar sei.

Dieser Nachweis von an Stickstoff gebundenem Methyl scheint mir auch nach der durch Hrn. Pinner ausgeführten Abspaltung von Methylamin aus Dibromcotinin und Dibromticonin eine gewisse Wichtigkeit zu besitzen, weil letztere meiner Ansicht nach keinen stringenten Beweis für an Stickstoff gebundenes Methyl darbietet.

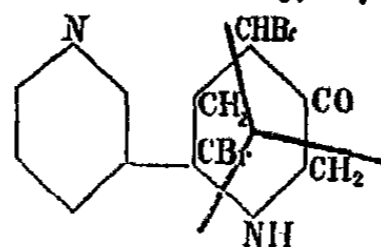
Bei Zugrundelegung der von Pinner für das Dibromcotinin aufgestellten Formel:



muss, damit aus dieser Substanz durch Wasseraddition Methylamin, Oxalsäure und ein Pyridinderivat mit 7 Kohlenstoffen entstehe, die Spaltung an den durch Striche bezeichneten Stellen stattfinden, also wie man sieht auch zwischen einem CHBr und benachbarten  $CH_2$ .

Ich glaube aber, dass man wohl mit demselben Rechte, mit dem man eine derartige Spaltung als an einer Stelle des Moleküls möglich annehmen kann, dieselbe auch als an zwei Stellen denkbar annehmen muss.

Dann aber genügt auch die alte Dipyridylformel:

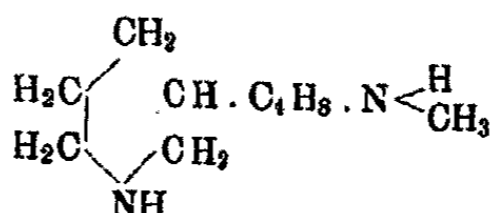


bei der durch Anlagerung von Wasser an die bezeichneten Stellen genau dieselben Reactionsproducte zu erwarten sind.

Ebendasselbe gilt vom Dibromnicotin und dessen Spaltung in Methylamin, Malonsäure und Nicotinsäure. Die Abspaltung von Chloromethyl durch Salzsäure hingegen (sowie andere früher von mir erwähnte Gründe) lassen die Möglichkeit, dass das Nicotin Hexahydrodipyridyl sei, ausgeschlossen.

Speziell gegen die von Pinner aufgestellte Nicotinformel scheint mir die von mir festgestellte reichliche Bildung von Octohydronicotin durch Reduction des Nicotins mittels Natrium und Alkohol zu sprechen.

Dieser Körper muss eine entwickelte Seitenkette besitzen, seine Formel ist

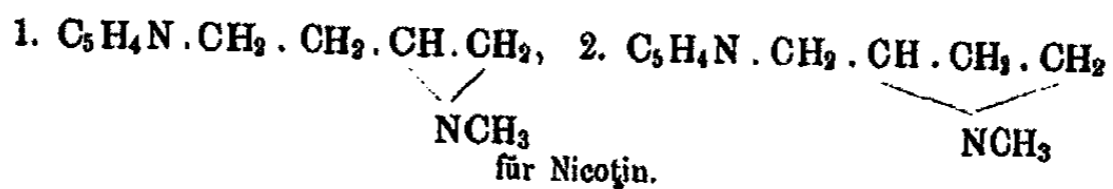


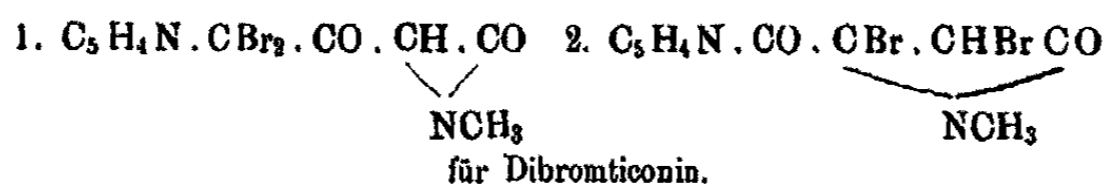
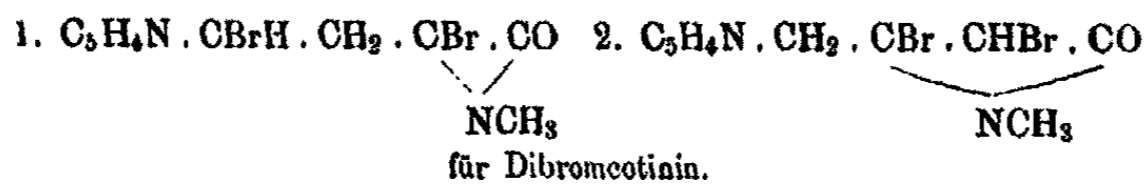
zu schreiben.

Bisher bekannte Thatsachen lassen es als sehr unglaubwürdig erscheinen, dass ein Pyrrolring unter den Versuchsbedingungen gesprengt werde.

Während nun diese Thatsache gegen einen geschlossenen beständigen Ring spricht, wird man eine Ringschliessung in der zweiten Hälfte des Nicotinmoleküls wohl kaum von der Hand weisen können, wenn, wie höchst wahrscheinlich, das Nicotin eine ditertiäre Base ist. Es bleibt dann nur übrig, einen geschlossenen Ring, bestehend aus 2 resp. 3 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom anzunehmen.

Die Formeln des Nicotins, Dibromnicotins und Dibromnicotins wären dann folgende:





Diese Formeln werden der Bildung von Methylamin und Oxalsäure resp. Malonsäure durch Wasseraddition ebenso gerecht wie die von Pinner aufgestellte, haben aber vor dieser den Vorzug, dass die Aufspaltung durch nascirenden Wasserstoff viel leichter erklärlich erscheint, als bei Annahme eines beständigen Pyrrolidinkerns.

Dass in den Formeln für Dibromcotinin und Dibromticonin die Bromatome verschieden gruppirt sind, ist um so weniger ein Hinderniss, als Pinner selbst nicht im Stande war, aus Dibromcotinin Dibromticonin zu erhalten.

Die aus salzsaurem Octohydronicotin durch Abspaltung von Chlormethyl erhaltene Base scheint secundär-primärer Natur zu sein, und ich hoffe, dieselbe in einen Alkohol überführen zu können. Versuche zu diesem Zweck sind im Gange, ebenso die Untersuchung des nach Abspaltung von Chlormethyl aus Nicotin selbst hinterbleibenden Rückstandes.

#### 126. Emil Fischer. Ueber Adonit, einen neuen Pentit.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 13. März.]

Vor einigen Wochen sandte mir Hr. E. Merck in Darmstadt ein schön krystallisirtes Präparat, welches aus *Adonis vernalis* gewonnen war und deshalb von ihm Adonit genannt wurde. Die Eigenschaften desselben sind in dem Jahresbericht derselben Firma für 1892 beschrieben. Da diese Monographie nicht zu der allgemein zugänglichen Litteratur gehört, so lasse ich mit Einwilligung des Hrn. Merck die betreffende Mittheilung hier wörtlich folgen.

Der reine Adonit ist in Wasser ungemein leicht löslich, die Lösung schmeckt anfänglich süß, doch verschwindet der Eindruck des Süßens rasch und hinterlässt auf der Zunge ein gewisses, stumpfes Gefühl. Aus concentrirten wässrigen Lösungen erhält man derbe, centimetergrosse, wasserklare Prismen; aus Alkohol, worin Adonit nur in der Wärme leicht löslich ist, kurze, weisse Nadeln, die sich nicht in Aether und Petroläther lösen. Sowohl die aus Wasser wie

aus Alkohol erhaltene Substanz schmilzt bei 102° C., beginnt jedoch schon bei 99° C. zusammenzubacken. Durch stundenlanges Erhitzen im Luftbad zunächst bei 95° C., dann bei 105° C. und schließlich bei 115° C. findet keine Gewichtsabnahme, sondern eine etwa  $\frac{1}{3}$  pCt. betragende, constant bleibende Gewichtszunahme statt, die vielleicht auf eine geringe Sauerstoffaufnahme im Augenblick des Schmelzens zurückzuführen ist. Trotz dieser Gewichtszunahme bleibt die geschmolzene Substanz völlig wasserhell und krystallisiert nach dem Erkalten zu einem Kuchen, der, gepulvert, genau wie die ursprünglichen Krystalle bei 102° C. schmilzt. Der Adonit enthält demnach kein Krystallwasser, er besitzt neutrale Reaction, reducirt nicht Fehling'sche Lösung, bräunt nicht wässrige Alkalien und löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt Adonit und entwickelt bei stärkerer Hitze schwach an Caramel erinnernde Dämpfe, welche mit blauer Flamme, ohne Hinterlassung irgendwie erheblicher Mengen von Kohle, verbrennen. Im Kölbchen erhitzt, beginnt die geschmolzene Masse bei ca. 140° C. in's Sieden zu kommen, das Thermometer steigt dann rasch bis gegen 280—290° C. Während der Destillation spaltet sich Wasser ab, dabei geht ein gelbliches Oel über, welches in Wasser und Weingeist löslich ist und stark sauer reagirt, der Körper lässt sich daher bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt destilliren.

Der Adonit ist optisch inaktiv und enthält keinen Stickstoff. Die Analyse lieferte Zahlen, die gut auf einen Körper von der Formel  $C_5H_{12}O_3$  stimmen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{12}O_3$ .

Procente: C	—	39.47,	H	—	7.90.
Gef. »	»	39.30, 39.53,	»	»	8.08, 8.28.

Demnach dürfte ein bis jetzt unbekannter, fünfatomiger Alkohol vorliegen.

Hieran anknüpfend sei erwähnt, dass Podwyssotzki angiebt, er habe aus *Adonis vernalis* eine in prachtvollen Prismen krystallisirende Zuckerart »Adonidodulcit« erhalten. Eine ausführliche Publication stellte der Verfasser (der, wie bekannt, vor einigen Monaten gestorben ist) in Aussicht, dieselbe ist aber meines Wissens nicht erschienen. Die erwähnte vorläufige Mittheilung scheint im Original in einer russischen Zeitschrift (vielleicht *Med. Obozr.*) publicirt worden zu sein, mir sind nur Referate hierüber zugänglich, welche die verschiedenlichsten Zeitschriften gebracht haben<sup>1)</sup>. In keinem

<sup>1)</sup> Z. B. *Archiv. d. Pharmacie* 1889, S. 141; *Pharmac. Zeitung* 1888, S. 856; *Pharmac. Zeitschr. f. Russl.* 1888, S. 617; *Pharm. Journ. et Transact.* III, No. 958 etc.

dieser Referate befinden sich jedoch nähere Angaben über Formel, Schmelzpunkt, chemisches Verhalten etc., es scheint mir demnach, als ob der Adonidodulcit nur oberflächlich beschrieben und seiner Natur nach wenig erkannt wurde. Ich bin demnach auch nicht in der Lage, entscheiden zu können, ob derselbe mit Adonit identisch ist oder nicht.

Beide Posten der von mir verarbeiteten *Adonis vernalis* waren annähernd im gleichen Stadium des Wachstums gesammelt worden, sie wiesen beide Blüten und grüne Samen auf und enthielten ca. 4 pCt. Adonit.

In Bezug auf das physiologische Verhalten des Adonits hatte Hr. Prof. Kobert die Güte, mir briefliche Mittheilungen zu machen. Danach ist Adonit ohne spezifische Wirkung auf den thierischen Lebensprocess.<sup>1</sup>

Anknüpfend an diese Beobachtungen des Hrn. Merck habe ich alsbald mit dem mir in reichlicher Menge zur Verfügung gestellten Material einige Versuche ausgeführt, welche nicht allein die oben ausgesprochene Vermuthung, dass der Adonit ein fünfwerthiger Alkohol sei, bestätigten, sondern auch vollständige Aufklärung über seine Structur und Configuration brachten.

Zunächst war die empirische Formel der Verbindung festzustellen, da die Analyse darüber bei den mehrwerthigen Alkoholen wegen der geringen Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung nicht sicher entscheidet. Das beste Mittel hierfür ist die Oxydation zum Zucker und die Verwandlung des letzteren in das Phenylsazon. Als Oxydationsmittel empfiehlt sich in solchen Fällen eine verdünnte Lösung von Hypobromit.

Bei dieser Behandlung liefert der Adonit einen Zucker, dessen Phenylsazon die Zusammensetzung  $C_5H_8O_3(N_2 \cdot HC_6H_5)_2$  hat. Daraus folgt, dass er ein Pentit ist.

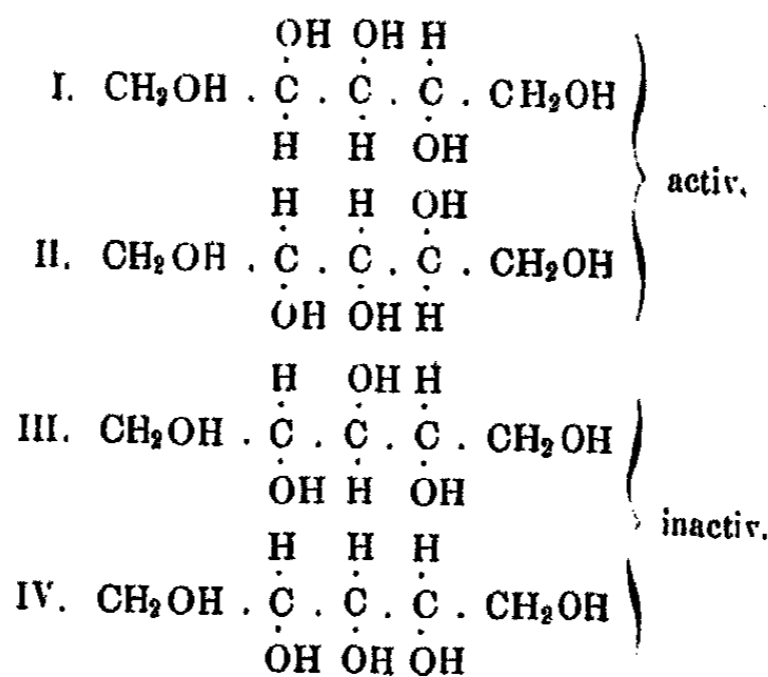
Fünfwerthige Alkohole sind bisher nur zwei bekannt, der l. Arabit und der Xylit. Während der letztere bisher nicht krystallisirt erhalten wurde, zeigt der erstere mit dem Adonit so grosse Aehnlichkeit, dass man sie leicht für identisch hätte halten können. Sie haben den gleichen Schmelzpunkt, ähnliche Krystallform und Löslichkeit und sind beide in wässriger Lösung optisch inactiv. Aber ihre Verschiedenheit trat sofort zu Tage, als sie bei Gegenwart von Borax optisch geprüft wurden. Während der Arabit <sup>1)</sup> unter diesen Bedingungen eine ziemlich starke Linksdrehung annimmt, bleibt der Adonit völlig inactiv; denn eine kalt gesättigte Boraxlösung, welche 10 pCt. Adonit enthielt, zeigte in einer Schicht von 70 cm keine deutliche Drehung. Die nunmehr naheliegende Vermuthung, dass der

<sup>1)</sup> E. Fischer und Stahel, diese Berichte 24, 538.

Adonit die inactive racemische Form des Arabits sei, hat sich ebenfalls nicht bestätigt; denn er wird bei der Behandlung mit Benzaldehyd und Säuren in eine gut krystallisirende Benzalverbindung verwandelt, während der Arabit unter den gleichen Bedingungen kein festes Product liefert.

Der Adonit steht mithin zu keinem der bekannten Isomeren in directer Beziehung.

Die Theorie lässt vier normale Pentite voraussehen, zwei active und zwei inactive Systeme.



Formel I gehört dem Arabit; sein optischer Antipode II ist noch unbekannt.

Formel III repräsentirt den Xylit.

Wenn der Adonit eine normale Kohlenstoffkette besitzt, so muss er als inactive Substanz die Formel IV haben und mithin der Alkohol der Ribose<sup>1)</sup> sein. Das ist nun wirklich der Fall, denn er entsteht in reichlicher Menge bei der Reduction des Zuckers durch Natriumamalgam.

Der Adonit ist der erste in der Natur aufgefundene Pentit. Seine Entdeckung ergänzt die neueren Beobachtungen über die weite Verbreitung der Pentosen im Pflanzenreiche und macht es wahrscheinlich, dass man hier auch der Ribose oder ihrem optischen Isomeren begegnen wird.

Als leicht zugänglicher Stoff wird ferner der Adonit voraussichtlich ein brauchbares Material für den weiteren synthetischen Ausbau der Zuckergruppe werden.

Nach den Erfahrungen, welche bei der Reduction der Schleimsäure gemacht wurden, unterliegt es keinem Zweifel, dass alle Deri-

<sup>1)</sup> E. Fischer und O. Piloty, diese Berichte 24, 4220.

vate dieses Pentits, welche ein unsymmetrisches Molekül haben, racemische Verbindungen sind.

Das gilt z. B. für das oben erwähnte Osazon, welches als die racemische Form des Arabinosazons betrachtet werden muss. Mit derselben Bestimmtheit lässt sich behaupten, dass die dem Adonit entsprechende einbasische Säure, deren Darstellung ich bereits in Angriff genommen habe, die racemische Ribonsäure ist.

#### Oxydation des Adonits.

Versetzt man eine durch Eis gekühlte Lösung von 1 Theil Adonit und  $2\frac{1}{2}$  Theilen krystallisirter Soda in 6 Theilen Wasser mit  $1\frac{1}{2}$  Theil Brom, so löst sich dasselbe beim Umschütteln bald auf. Bleibt dann die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen, so wird sie nahezu farblos und enthält jetzt reichliche Mengen von Zucker.

Da seine Isolirung erhebliche Schwierigkeiten bietet, so wurde er in das Osazon übergeführt. Zu dem Zweck übersättigt man zunächst die Lösung mit Schwefelsäure, reducirt das in Freiheit gesetzte Brom mit schwefliger Säure, fügt Natronlauge bis zur alkalischen und dann wieder Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzu. Nachdem schliesslich die dem angewandten Adonit gleiche Menge Phenylhydrazin und 50 procentiger Essigsäure zugegeben ist, wird die Mischung 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich das Osazon zuerst als dunkles Oel ab, erstarrt aber beim Erkalten krystallinisch. Die Mutterlauge giebt beim nochmaligen  $1\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzen eine zweite aber kleinere Quantität desselben Productes. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 60 pCt. des angewandten Adonits. Zur Reinigung wird das Osazon aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man kocht dazu das rohe Präparat etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde mit der 400 fachen Menge Wasser, wobei ein dunkles Harz zurückbleibt. Aus dem Filtrat fällt das Osazon beim Erkalten in gelben krystallinischen Flocken, welche für die Analyse erst im Vacuum über Schwefelsäure und schliesslich  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{20}N_4O_3$ .

Procente: C 62.2, H 6.1, N 17.1.

Gef. » » 62.4, » 6.3, » 17.0.

Das Osazon hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei  $140^{\circ}$  beginnt es zu sintern und schmilzt völlig bis  $147^{\circ}$ , mithin etwa  $13^{\circ}$  niedriger als das *l*-Arabinosazon. In den übrigen Eigenschaften ist es demselben aber sehr ähnlich. Wie früher erörtert wurde, muss die Verbindung als *i*-Arabinosazon angesehen werden.

#### Dibenzaladonit, $C_5H_8O_5(CH.C_6H_5)_2$ .

Löst man 1 Theil Adonit in 3 Theilen 50 procentiger Schwefelsäure und fügt 2 Theile Benzaldehyd zu, so entsteht beim starken



Umschütteln bald eine krystallinische Abscheidung und nach 12stündigem Stehen ist die ganze Flüssigkeit von einem dicken Krystallbrei erfüllt. Die Masse wird dann mit Wasser angerührt, filtrirt, und erst mit kaltem Wasser, später mit wenig Alkohol und Aether zur Entfernung des noch anhaltenden Bittermandelöls gewaschen und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung entsteht nach der Gleichung  $C_5H_{12}O_5 + 2 C_6H_5 \cdot COH = C_{13}H_{20}O_5 + 2 H_2O$ . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse:	Ber. Procente:	C 69.5,	H 6.1.
	Gef. »	» 69.1, 69.0,	» 6.5, 6.3.

Ist die Substanz mit dem käuflichen aus Toluol hergestellten Bittermandelöl bereitet, wie die analysirten Proben, so enthält sie Spuren von Chlor, welches auch beim wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol nicht verschwindet.

Der Dibenzaladonit schmilzt bei 164—165° (uncorr.). Er ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, auch von heissem Wasser wird er nur in sehr geringer Menge aufgenommen. In heissem Alkohol ist er ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in sehr feinen, biegsamen und verfilzten Nadeln aus.

Die Verbindung ist nicht allein für die Erkennung, sondern auch für die Reinigung des Adonits sehr geeignet; denn sie kann leicht in den letzteren zurückverwandelt werden. Zu dem Zwecke kocht man sie mit der 5fachen Menge 5procentiger Schwefelsäure ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler, bis sie völlig gelöst ist. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Bittermandelöl durch Ausäthern entfernt, dann die Schwefelsäure mit Baryhydrat und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure gefällt. Das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen den Adonit als farblosen Syrup, welcher bald erstarrt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein ist. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

#### Adonit aus Ribose.

Für die Gewinnung des Pentits aus dem Zucker durch Reduction mit Natriumamalgam ist es überflüssig, den letzteren zu isoliren. Man kann vielmehr direct vom Ribonsäurelacton durch stufenweise Reduction zum fünfwerthigen Alkohol gelangen.

Eine Lösung von 5 g Lacton in 40 g Wasser wurde zunächst in der üblichen Weise unter häufigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Natriumamalgam behandelt. Der Wasserstoff wird dabei grösstentheils fixirt und nach Verbrauch von 50 g Amalgam enthielt die Flüssigkeit soviel Zucker, dass sie die 12fache Menge Fehling'scher Lösung reducirte. Die Behandlung mit Amalgam wurde bis zum Verbrauch von 120 g in schwach saurer und von da an in schwach alkalischer Lösung unter fortwährendem Schütteln fortgesetzt. Nach

2 Stunden und einem Gesamtverbrauch von 250 g Amalgam war die Reduction beendet; denn die Flüssigkeit veränderte die Fehling'sche Lösung nicht mehr. Sie wurde jetzt vom Quecksilber getrennt, mit Schwefelsäure neutralisirt, durch Thierkohle geklärt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine reichliche Krystallisation von Natriumsulfat eingetreten war. Dann goss man die Flüssigkeit sammt den ausgeschiedenen Krystallen in die 8fache Menge heissen absoluten Alkohols. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, welcher mit heissem absolutem Alkohol ausgelaugt wurde. Dabei blieb ein organisches Natriumsalz ungelöst und die alkoholische Flüssigkeit gab nun beim Verdampfen einen Syrup, welcher nach einiger Zeit krystallisirte. Da es nicht leicht war, dieses Product durch Umkrystallisiren ganz aschenfrei zu erhalten, so wurde der Adonit auf die zuvor beschriebene Weise in die Benzalverbindung übergeführt. Dieselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 164—165° (uncorr.) und lieferte bei der Zersetzung durch Schwefelsäure den reinen Pentit. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des Productes aus *Adonis vernalis*.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. E. Merk für die gütige Zusendung des Präparates, sowie Hrn. Dr. Lorenz Ach für die bei obigen Versuchen geleistete Hülfe besten Dank zu sagen.

**127. Oskar von Grossmann: Ueber die Oxydationsproducte der Behenolsäure.**

[Aus der Dissertation des Vorfassers, Leipzig 1390, mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 13. März.)

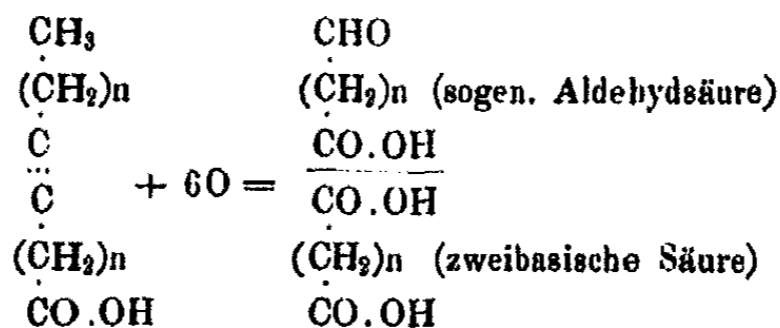
Die höheren Glieder der Propiolsäurereihe, die Palmitolsäure<sup>1)</sup>, Stearolsäure<sup>2)</sup> und Behenolsäure<sup>3)</sup> werden bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure angeblich theilweise unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff zu Palmitoxylsäure, Stearoxylsäure und Behenoxylsäure oxydirt, anderentheils aber — und zwar angeblich gleichmässig in der Mitte ihrer Kohlenstoffkerne — in eine zweibasische Säure der Bernsteinsäurereihe und der sogen. Aldehydsäure gespalten.

Die drei genannten ungesättigten Säuren würden danach in der Mitte ihres Kernes ein dreiwertig gebundenes Kohlenstoffpaar enthalten:

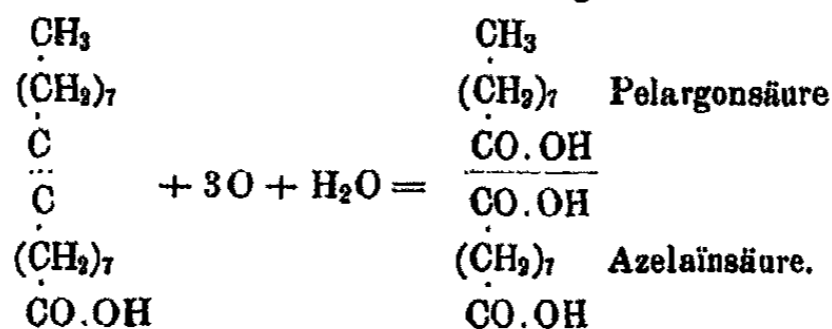
<sup>1)</sup> Schröder, Ann. d. Chem. 143, 27.

<sup>2)</sup> Overbeck, Ann. d. Chem. 140, 49.

<sup>3)</sup> Haussknecht, Ann. d. Chem. 143, 41.



Im Jahre 1877 fand Limpach<sup>1)</sup> bei dem Versuche, die sogen. Azelaldehydsäure nach den Angaben von Overbeck in grösseren Mengen darzustellen, um sie als Ausgangsmaterial für weitere Studien zu benutzen, dass die Stearolsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure zwar Stearoxylsäure und Azelaänsäure liefert, dass aber in dem zweiten öligen Oxydationsproduct die Azelaldehydsäure nicht existirt, sondern das Oel im Wesentlichen Pelargonsäure ist, der gewisse Mengen von Nitrosopelargonsäure und — in Folge der Behandlungsweise — von Estern der beiden beigemischt sind. Die Oxydationspaltung der Stearolsäure verläuft demnach gemäss der Gleichung:



Auf Wunsch von Hrn. Prof. Johannes Wislicenus, in dessen Laboratorium auch Limpach seine Arbeit ausgeführt hatte, unternahm ich eine Revision der Haussknecht'schen Untersuchung über den Verlauf der Oxydation der Behenolsäure, welche gleichfalls abweichende, und zwar sehr auffallend abweichende Resultate ergab. Es wurde zwar die Entstehung der Behenolsäure beobachtet, aber als Spaltungsproducte wurden weder eine Brassylsäure von der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , noch auch ihr Halbaldehyd,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , aufgefunden.

Zur Darstellung der Behenolsäure verwendete ich bei 33° schmelzende Erucasäure, welche von C. A. F. Kahlbaum bezogen worden war, und führte dieselbe nach dem Verfahren von Otto<sup>2)</sup> durch Zusammenreiben mit kleinen Brommengen unter Wasser in ihr Dibromür über. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Dibrombehensäure in reinem Zustande, bei 42 — 43° schmelzend, gewonnen und durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Monobromerucasäure verwandelt, welche in gereinigtem Zustande den von Haussknecht angegebenen Schmelzpunkt 34° besass. Aus letzterer endlich wurde durch Erhitzen mit Aetzkali die Behenolsäure dar-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 297.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 185, 227.

gestellt. Um das lästige Arbeiten in zugeschmolzenen Glasröhren zu vermeiden, schlug ich mit bestem Erfolg ein etwas verändertes Verfahren ein. In offener Porcellanschale wurde 1 Mol. Bromerucasäure mit einer höchst concentrirten wässrigen Lösung von 4 Mol. Aetzkali bis zum dicken Brei verdampft und dieser in nur bis zur Hälfte damit gefüllten Porcellanbechern im Oelbade zehn Stunden lang auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Die fest gewordene erkaltete Masse, in der noch immer etwas unveränderte Bromerucasäure aufgefunden werden konnte, wurde fein zerrieben, mit etwas concentrirtester Kalilauge zum steifen Brei angerührt und nochmals 10 Stunden lang in gleicher Weise erhitzt. Das in Wasser gelöste Reactionsproduct liess jetzt beim Uebersättigen mit Salzsäure einen grauen flockigen Niederschlag fallen, der aus Alkohol in farblosen Nadeln anschoss, welche bei  $55.5^{\circ}$ , nach zweimal wiederholtem Umkrystallisiren aber constant bei  $57.5^{\circ}$ , wie auch Haussknecht fand, schmolzen.

Die Ausbeute betrug ca. 75 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Um der Reinheit meines Materiales vollkommen sicher zu sein, wurde die Säure für sich und in Form ihres aus der neutralen Ammonsalzlösung gefällten Silbersalzes analysirt.

#### Behenolsäure:

Analyse: Ber. für  $C_{29}H_{40}O_2$   
 Procents: C 78.57, H 11.91.  
 Gef. » » 78.27, 78.34, » 12.18, 12.07.

#### Behenolsaures Silber:

Analyse: Ber. für  $C_{29}H_{39}AgO_2$ .  
 Procents: C 59.59, H 8.80, Ag 24.38.  
 Gef. » » 59.51, 59.49, » 8.74, 8.82, » 24.11, 24.19.

Die Oxydation der Behenolsäure wurde nach dem Vorgange von Haussknecht durch rothe rauchende Salpetersäure, und zwar theils ohne Anwendung äusserer Wärme, theils mit nachträglichem Erhitzen auf dem Wasserbade bewerkstelligt. In einem geräumigen, in einem Kältegemische stehenden Kolben wurde zunächst immer die Säure in fein gepulvertem Zustande mit der Salpetersäure übergossen. Anfangs fand keine bemerkbare Einwirkung statt, nach einiger Zeit aber trat plötzlich heftiges Aufschäumen ein, wobei die Temperatur auf  $70^{\circ}$  stieg. Sobald die stürmische Reaction beendet war, wurde der Kolben aus dem Kältebade herausgenommen; trotzdem sank die Temperatur in kurzer Zeit, da die Oxydation der nun nicht mehr auffindbaren Behenolsäure beendet war. Bei einigen Versuchen wurde das durch die erste spontane Salpetersäurewirkung entstandene Gemenge noch eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler gekocht, wobei die Producte die gleichen blieben und nur die Mengen der Behenoxyssäure stark vermindert, die ihrer Spaltungsproducte entsprechend ver-

mehrt erschienen. Durch Wasserzusatz wurde schliesslich eine talgartige, schwach gelb gefärbte Schicht an der Oberfläche abgeschieden, dieselbe hierauf von der wässrigen Säure getrennt, einigemal mit wenig lauwarmem Wasser gewaschen und schliesslich mit Wasserdampf alles Flüchtige abdestillirt.

#### 1. Das flüchtige Oel.

Die Destillation im Wasserdampfströme wurde unterbrochen, sobald die übergegangene anfänglich stark getrübt Flüssigkeit klar wurde. Beim Stehen derselben sammelte sich an der Oberfläche ein ranzig riechendes Oel, das von Sodalösung mit gelber Farbe aufgenommen wurde. Es zeigte keinerlei Aldehydreaction und ich vermuthete deshalb, dass es im Wesentlichen aus Undecylsäure bestehen möchte.

Bei den ersten Oxydationen hatte ich versucht, das salzartige Gemenge zunächst aus Alkohol umzukrystallisiren. In diesen Fällen blieb ein Theil des flüchtigen Oeles beim Behandeln mit Natriumcarbonat ungelöst und besass den angenehmen Geruch des Pelargonsäureesters. Ich glaubte den Ester der Undecylsäure in Händen zu haben und suchte ihn durch Destillation zu reinigen. Bei bis auf 100 mm Quecksilberhöhe vermindertem Drucke destillirte er fast vollständig bei  $149^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Luftdruck bei  $215^{\circ}$  (uncorrig.). Die auffallende Tiefe des Siedepunktes sprach unbedingt gegen das Vorhandensein des vermutheten Undecylsäure-Aethylesters; die Elementaranalyse gab die Aufklärung, denn sie lieferte Zahlen, die dem Pelargonsäureäthylester zukommen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8 \cdot O \cdot C_9H_{17}O$ .

Procente: C 70.97, H 11.83,

Gef. » » 70.67, 70.77, 70.65, » 11.71, 11.85, 11.66.

Die Analysen I und II wurden mit dem bei genau  $215^{\circ}$  siedenden Hauptproducte, III mit einem der Menge nach sehr geringen Vorlaufe ausgeführt.

Der Ester wurde nun mit Aetzkali verseift, die Lösung zur Verjagung des Alkohols eingedampft und die Seifenlösung mit Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich eine ölige, schwach ranzig riechende Säure aus, die beim Abkühlen auf  $0^{\circ}$  erstarrte und nachher bei  $11.5^{\circ}$  (Schmelzpunkt der reinen Pelargonsäure  $12-12.5^{\circ}$ ) sich wieder verflüssigte. Sie wurde durch Schütteln mit etwas Aether in diesen übergeführt, durch den Scheidetrichter von der Salzlösung getrennt, nach dem Verdunsten des Aethers durch genaues Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit in das Ammonsalz verwandelt und aus diesem mittels Silbernitrat das äusserst voluminöse, farblose und sehr lichtbeständige Silbersalz gefällt. Letzteres wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigte, dass pelargonsaures Silber vorlag:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}AgO_3$ .

Procenta: C 40.75, H 6.42, Ag 40.75,  
Gef. » » 40.58, 40.41, » 6.57, 6.64, » 40.62, 40.70.

Die Lösungen der Natriumsalze der sauren Oelbestandtheile wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis reines kohlen-saures Natrium zurückblieb. Nach theilweisem Abdunsten des Alkohols erstarrte das Ganze zu einer gallertartigen gelben Masse. Da eine Trennung etwa vorhandener verschiedener Salze auf diese Weise nicht ausführbar war, so wurde der Weingeist vollständig verjagt und die wässrige Lösung des neutralen Natriumsalzes mit Chlorbaryum ausgefällt. Der getrocknete gelbliche Niederschlag wurde darauf so oft mit Kalium ausgekocht, bis der grösste Theil etwa vorhandenen nitrosopelargonsauren Baryums in Lösung gegangen und der Rückstand fast farblos geworden war. Er wurde dann in viel kochendem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich intensiv gelb gefärbte Kryställchen ab, worauf die farblos gewordene Mutterlauge beim Eindampfen ein fast weisses Baryumsalz hinterliess, das noch einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es bildete dann schneeweisse perlmutterglänzende Blättchen, von denen 100 Theile Wasser von  $15^{\circ}$  0.14 Theile, bei  $100^{\circ}$  aber 0.4 Theile lösten.

Die Elementaranalysen ergaben sehr gut zu den für pelargonsaures Baryum berechneten stimmende Werthe.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$ .

Procenta: C 47.89, H 7.54, Ba 30.38.  
Gef. » » 47.68, » 7.55, » 30.37, 30.41.

Die aus den Baryumsalzen wieder abgeschiedene Säure erstarrte bei  $0^{\circ}$  krystallinisch und schmolz wieder bei  $11.5-12^{\circ}$  statt bei  $12.5^{\circ}$ .

Der gelbe alkoholische Baryumsalz-Auszug schied beim Verdunsten ein intensiv gefärbtes Pulver ab, das beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser glänzend gelbe Krystallblättchen gab, welche bei zwei Bestimmungen 29.58 pCt. und 29.65 pCt. Baryum lieferten. Nitrosopelargonsaures Baryum würde 23.99 pCt. erfordern, so dass das Salz augenscheinlich zum grössten Theile aus pelargonsaurem Baryum bestand. Uebrigens ergab eine qualitative Prüfung einen deutlichen Stickstoffgehalt.

Ogleich ich nach und nach 400 g Behenolsäure oxydirt habe, war die Menge der gesammelten gelben Baryumsalze so gering, dass eine Reindarstellung derselben unmöglich war.

Der mit Wasserdämpfen destillirbare Antheil der Oxydationsproducte der Behenolsäure besteht daher fast vollständig aus Pelargonsäure.

## 2. Die nichtflüchtigen Oxydationsproducte.

Die Bildung der Pelargonsäure aus Behenolsäure zeigte, dass die letztere durch Oxydation keineswegs, wie es die Stearolsäure thatsächlich thut, in der Mitte des Kernes gespalten wird. Ich war daher auf die Natur und Zusammensetzung der gebildeten zweibasischen Säure in höchstem Grade gespannt. Nach Haussknecht besteht der nicht flüchtige Antheil der Oxydationsproducte hauptsächlich aus Behenoxylsäure, welche schon aus der noch nicht mit Wasserdampf destillirten Masse durch Krystallisiren aus Alkohol in schuppigen gelben Kryställchen von 90—91° Schmp. gewonnen werden soll.

Ich erhielt bei genauer Wiederholung dieses Verfahrens, und ebenso durch Umkrystallisiren des von Pelargonsäure bereits befreiten Productes, die beschriebenen Krystalle, welche indessen selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 89° schmolzen und bei der Analyse zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff lieferten. Auch andere Lösungsmittel führten nicht zu besseren Ergebnissen, bis ich zu Petroläther griff. Dieser löste nahezu die Hälfte der Dioxybehenolsäure auf und hinterliess eine gelbliche Masse, welche aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, in fast farblosen Schuppen von 93,5° Schmp. erhalten wurde. Diese Krystalle sind die reine Dioxybehenol- oder Behenoxylsäure,  $C_{29}H_{40}O_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 71.74, H 10.87.  
Gef. » » 71.51, 71.63, » 11.13, 11.02.

Die durch Petroläther von der Behenoxylsäure getrennte feste Substanz zeigte nach dem Verdunsten der Lösung den Schmelzpunkt 75°. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aceton wurde er zu 73,5° gefunden. Die Säure bildet dann schneeweisse schwachschimmernde Blättchen, die sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und heissem absolutem Alkohol, schwer in kaltem Weingeist und Aceton lösen. Sie bestehen nach der Analyse aus Arachinsäure, welche nach Schröder<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt 73,5° besitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{40}O_2$ .  
Procente: C 76.92, H 12.82.  
Gef. » » 76.80, 77.01, 76.70, » 13.04, 12.97, 13.03.

Grosse Schwierigkeit machte mir die Isolirung und Reindarstellung der Brassylsäure. Dieselbe ist zum grössten Theile in der salpetersauren Oxydationsflüssigkeit und dem zum Auswaschen der talgartigen Schicht verwendeten Wasser enthalten und scheidet sich nach dem Verdampfen des Gemisches beider grossentheils krystallinisch ab. Weitere Quantitäten finden sich in der wässrigen Lösung, welche beim Abdestilliren der Pelargonsäure im Wasserdampfstrom neben

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 143. 24.

dem Gemenge von Behenoxylsäure und Arachinsäure zurückbleibt, ja durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann diesem Gemenge noch eine weitere Quantität entzogen und durch Verdampfen abgetrennt werden. Man gewinnt sie so stets in zu lockeren Flocken verwachsenen Nadelchen, die verschiedene Schmelzpunkte, und zwar  $102^{\circ}$ ,  $106^{\circ}$  und  $108.5^{\circ}$  zeigten. Ich habe mir ausserordentliche Mühe gegeben, diese verschiedenen Producte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Aether, Umwandlung in Salze und Wiederabscheiden aus diesen nach ihrer Reinigung etc. auf gleichen Schmelzpunkt zu bringen, indessen vergeblich. Auch die Ergebnisse der zahlreich ausgeführten Elementaranalysen gaben keine befriedigenden Resultate. Sie unterschieden sich zwar nur unbedeutend von einander und führten alle zur Formel  $C_{13}H_{24}O_4$ , wichen doch aber von den für diese berechneten Werthen noch um Beträge ab, die sich nicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückführen lassen. Gegenüber der von Haussknecht aufgestellten Formel  $C_{11}H_{20}O_4$  zeigten alle Analysen viel zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Ich kam endlich auf den Gedanken, dass der Brassylsäure hartnäckig etwas Behenoxylsäure beigemischt geblieben sein möge, und glaubte schon auf die vollständige Reinigung verzichten zu müssen, als ich mich entschloss, die sehr bestimmte Angabe Haussknecht's, dass die Behenoxylsäure von Salpetersäure unter gewöhnlichem Luftdruck nicht verändert werde, einer Revision zu unterwerfen. Dieselbe zeigte bald, dass diese Angabe unrichtig ist, da concentrirte Salpetersäure die reine Behenoxylsäure recht wohl zu spalten im Stande ist, namentlich wenn man letztere mit sogen. grüner rauchender Salpetersäure erhitzt. Geschieht dies in einem Destillationsapparate, so geht mit den sauren Wasserdämpfen ölförmige Pelargonsäure über, der geringe Mengen der gelben Nitrosoverbindung beigemischt sind. Allmählich löst sich die Behenoxylsäure vollständig auf und ist dann in Brassylsäure vom Schmelzpunkt  $108^{\circ}$  verwandelt.

Hierdurch ergab sich das Mittel zur Reinigung der Brassylsäure in wiederholtem Umkrystallisiren aus siedender sogen. grüner rauchender Salpetersäure. Alle früher erhaltenen Portionen nahmen dabei übereinstimmend schliesslich den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$  an, der sich nun nicht mehr weiter veränderte.

Die Brassylsäure, welche nach Haussknecht bei  $108.5^{\circ}$  schmelzen soll, hat also thatsächlich den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$  und ist erst dann vollkommen rein. Uebrigens geben schon bei  $108^{\circ}$  schmelzende, aus Salpetersäure wiederholt umkrystallisirte Präparate bei der Analyse Werthe, die sehr genau zur Formel  $C_{13}H_{24}O_4$  stimmen. Die Resultate unter I und II sind aus verschiedenen solchen noch nicht vollkommen reinen Präparaten, unter III dagegen aus der Säure von  $112^{\circ}$  Schmp. erhalten worden:



Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{24}O_4$ .

Procente: C 63.93,

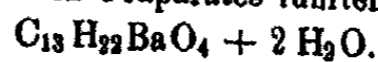
H 9.84.

Gef. » » 63.76, 63.75, 63.72, » 10.05, 9.91, 10.07.

Haussknecht scheint die Schwierigkeiten der Reinigung der Brassylsäure nicht überwunden zu haben. Es geht dies daraus hervor, dass er die der Formel  $C_{11}H_{20}O_4$  entsprechende Zusammensetzung nur an einem Präparate fand, welches er aus den von ihm für den Halbaldehyd,  $C_{11}H_{20}O_3$ , gehaltenen Oelen durch Oxydation mit Brom und Wasser gewonnen hatte. Es ist jedoch keine Frage, dass in diesen Oelen die krystallinische Säure schon enthalten war, da ich mich leicht überzeugen konnte, dass sich die Pelargonsäure, welche einzig neben Brassylsäure, Behenoxylsäure und Arachinsäure in den Oxydationsproducten der Behenolsäure vorhanden ist, durch Brom und Wasser auch bei längerem Durchschütteln nicht verändert.

Um die von der Haussknecht'schen wesentlich abweichende Formel der Brassylsäure weiter zu controliren, habe ich noch einige ihrer Salze dargestellt und analysirt.

Brassylsaures Baryum wird als weisses, in Wasser unlösliches Pulver gefällt, wenn man eine neutrale Lösung von Brassylsäure in Ammoniakflüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt. Bei  $100^\circ$  verliert es an Gewicht, eine weitere Abnahme findet bei  $150^\circ$  statt. Bei  $185^\circ$  beginnt es sich zu bräunen. Die Bestimmung dieser Gewichtsverluste, des Baryumgehaltes bei verschiedenen Temperaturen getrockneter Salze und die Verbrennungsanalyse des bis zur Gewichtconstanz auf  $150^\circ$  erhitzten Präparates führten zur Formel



Analyse: Berechnet für letztere.

Procente: Ba 33.01.

Gef. » » 33.21, 33.27.

Dasselbe verliert bei  $100^\circ$  ein Molekül Wasser

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{22}BaO_4 + 2H_2O$ .

Procente:  $1H_2O$  4.33.

Gef. » » 4.43, 4.41.

In dem jetzt zurückbleibenden Salze wurde das Baryum bestimmt

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{22}BaO_4 + H_2O$ .

Procente: Ba 34.51.

Gef. » » 34.74, 34.81.

Bei  $150^\circ$  verlor es noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser:

Analyse: Ber. für  $2(C_{13}H_{22}BaO_4) + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  2.27.

Gef. » » 2.41.

Das bei stärkerem Erhitzen sich bräunende Salz gab bei der Verbrennung und drei Baryumbestimmungen zur Formel  $(C_{13}H_{22}BaO_4)_2 + H_2O$  gut stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 40.21, H 5.93, Ba 35.31.  
 Gef. » » 40.11, » 5.72, » 35.20, 35.25, 35.10.

Brassylsaures Calcium wurde genau wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nicht an Gewicht verliert, bei 170° aber alles Krystallwasser entlässt. Die Analyse ergab die Formel



Ber. Procente: Ca 13.33, H<sub>2</sub>O 6.00.  
 Gef. » » 13.40, 13.34, » 6.01.

Das wasserfreie Salz endlich

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CaO}_4$ .

Procente: Ca 14.18.  
 Gef. » » 14.19.

Brassylsaures Kupfer, aus der Ammonsalzlösung durch Kupfernitrat gefällt, ist ein blaugrünes Pulver von der Formel  $(\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CuO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , welches das Krystallwasser bei 100° nicht, wohl aber bei 160° abgibt.

Analyse: Berechnet für obige Formel.

Procente: Cu 20.19, H<sub>2</sub>O 2.86.  
 Gef. » » 20.16, 20.21, 20.13, » 2.70.

Das entwässerte Salz ist in der That  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CuO}_4$

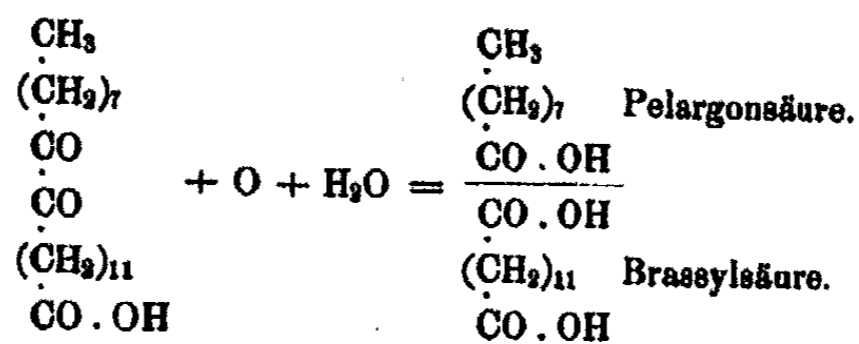
Analyse: Ber. Procente: C 51.08, H 7.20, Cu 20.76.  
 Gef. » » 50.72, » 7.39, » 20.68, 20.57.

Brassylsaures Silber bildet ein in Wasser ganz unlösliches weisses, sehr lichtbeständiges Pulver. Bei der Verbrennung erhielt ich stets um ca. 1 pCt. zu niedrige Metallmengen, dagegen gab das Salz bei Zersetzung durch Salzsäure und Auswaschen des Chlorsilbers mit Weingeist Zahlen, die der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Ag}_2\text{O}_4$  entsprachen:

Analyse: Ber. Procente: C 34.06, H 4.81,  
 Gef. » » 34.01, 34.04, 34.18. » 4.85, 4.83, 4.95,  
 Ber. Procente: Ag 47.16,  
 Gef. » » (46.04), (46.18), (46.15). 46.80.

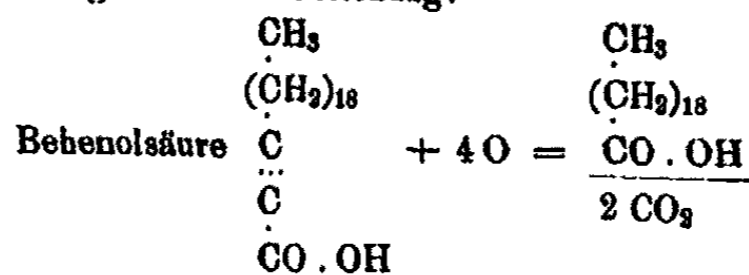
Die Brassylsäure, in welcher Haussknecht einen Kohlenstoffgehalt von 11 Atomen annehmen zu müssen glaubte, ist demnach unzweifelhaft nach der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$  zusammengesetzt und ergänzt damit das andere Product der Oxydationsspaltung, die Pelargonsäure, zum Kohlenstoffgehalte der Behenolsäure.

Die Behenoxylsäure muss danach eine etwas andere Constitution und zwar die der ersten Formel der folgenden Gleichung entsprechende besitzen:



Neben dieser Spaltung geht noch eine zweite vor sich, welche Arachinsäure liefert, so dass eine Gruppe von 2 Kohlenstoffatomen wegoxydirt werden muss. Ich habe daher zunächst auf Oxalsäure gefahndet, indessen von dieser keine Spur in der wässrigen Oxydationsflüssigkeit auffinden können. Dafür aber lässt sich in den bei der ersten heftigen Einwirkung von Salpetersäure auf Behenolsäure stürmisch entweichenden Gasen Kohlensäure leicht in reichlichen Mengen auf dem gewöhnlichen Wege durch Einleiten in Barytwasser nachweisen.

Bei der Oxydation der Behenolsäure findet demnach noch ein zweiter Process gemäss der Gleichung:



statt. Trotzdem darf die bei 57.5° schmelzende Behenolsäure nicht wohl als ein Gemenge zweier Isomeren angesehen werden, sondern die letztere Formel wird immer noch als die richtige anzusehen sein, die ja auch ihrer Spaltung durch schmelzendes Alkali in Arachinsäure und Essigsäure entspricht. Bei der Oxydation durch Salpetersäure scheint nun die Bildung der Behenoxylsäure unter einer Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffkerne zu verlaufen.

Um die ungefähren Mengenwerthe beider Zersetzungsweisen kennen zu lernen, habe ich einen Oxydationsversuch durch sog. grüne rauchende Salpetersäure mit möglichst sorgfältiger Ermittlung der Ausbeuten an reinen Producten durchgeführt. Nach der ersten stürmischen Reaction, während welcher die übergelassenen Dämpfe bereits möglichst condensirt wurden, wurde noch eine Weile gekocht, dann Wasser hinzugegeben und alle Pelargonsäure überdestillirt. Sie wurde den Destillaten durch Aether entzogen und ergab, möglichst vollständig vom Aether befreit, 32.3 pCt. vom Gewichte der angewandten Behenolsäure. Durch Destillation verminderte sich das Gewicht allerdings nicht unbedeutend, betrug aber doch mehr als 25 pCt. Die talgartigen Producte wurden dann mit Wasser wiederholt ausgekocht, sämtliche wässrigen Lösungen zur Trockne verdampft und

nach Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedender starker Salpetersäure 31 pCt. vom Gewichte der Behenolsäure an Brassylsäure gewonnen. Die talgartige Masse wurde dann mit Petroläther erschöpft und die Lösung in letzterem eingedampft. Es resultirten 33.3 pCt. Arachinsäure und blieben nur 3 pCt. Behenoxylsäure übrig.

Es waren also:

in der Brassylsäure (und Pelargonsäure) die Producte von	42.6 pCt.
» » Arachinsäure	» » » 35.9 »
» » Behenoxylsäure	» » » 2.7 »

oder im Ganzen von 81.2 pCt. Behenolsäure

gewonnen worden. Vom Gewichte der gereinigten Pelargonsäure aus gerechnet, stellen sich die Zahlen dagegen wie folgt:

in der Pelargonsäure (und Brassylsäure) das Product von	53.2 pCt.
» » Arachinsäure	» » » 35.9 »
» » Behenoxylsäure	» » » 2.7 »

oder im Ganzen von mindestens 91.8 pCt. Behenolsäure.

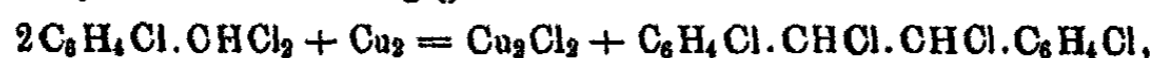
Andere als die genannten Verbindungen habe ich nie auffinden können.

#### 128. Augustus Herman Gill: Ueber Condensation des Ortho-Chlorbenzalchlorides durch Metalle.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1890, mitgetheilt von J. Wislicenus.]

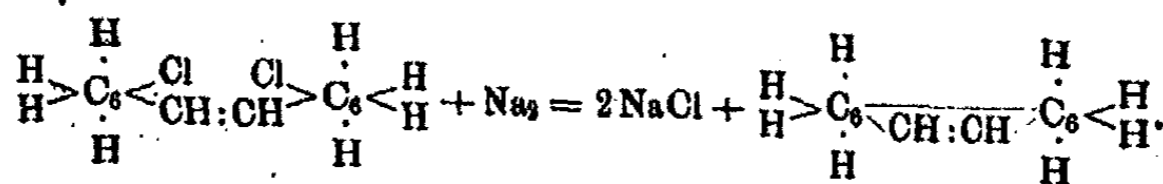
(Eingegangen am 13. März.)

Onufrowicz<sup>1)</sup> erhielt bei der Behandlung von Benzalchlorid mit fein zertheiltem Kupfer durch Austritt von zwei Chloratomen Stilbenchlorid. Die im Benzolkerne gechlorten Benzalchloride müssen dementsprechend zur Bildung gechlorter Stilbenchloride führen:



aus welchen durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung zunächst gechlorte Monochlorstilbene, möglicherweise je in zwei geometrisch-isomeren Modificationen, und schliesslich gechlorte Tolane entstehen werden. Zersetzt man dagegen die gechlorten Stilbenchloride weiter mit Metallen, so müssen zunächst zwei geometrisch-isomere gechlorte Stilbene entstehen, von denen das Ortho-Dichlorstilben möglicherweise durch weitere Entchlorung in Phenanthren übergeht:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 885.



Die experimentelle Verfolgung dieses Gedankenganges wurde mir von Hrn. Prof. J. Wislicenus übertragen.

Das erforderliche *o*-Chlorbenzalchlorid suchte ich zunächst nach der Methode von Henry<sup>1)</sup> durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Salicylaldehyd in grösserer Menge zu bereiten. Da jedoch die Chlorverbindungen des Phosphors nur schwer aus dem Producte entfernt werden können, so stellte ich zunächst nach dem Verfahren von Gasiorowski und Wayss<sup>2)</sup>, welches mit einigen Abänderungen recht befriedigende Resultate liefert, *o*-Chlortoluol dar, welches dann weiter zu *o*-Chlorbenzalchlorid chlorirt wurde.

Je 100 g *o*-Toluidin wurden in einem Gemisch von ungefähr 250 ccm Salzsäure von 1.16 spec. Gew. und 300 ccm Wasser gelöst und nach starker Abkühlung 90 g 83procentiges Natriumnitrit in 150 ccm Wasser unter Umrühren so langsam eingetragen, dass die Temperatur stets unterhalb 10° blieb. Nach einer halben Stunde wurden 1800 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure zugegeben, das Gemenge 24 Stunden lang eiskalt gehalten und dann erst auf gewöhnliche Temperatur gebracht und schliesslich langsam erhitzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Das übergegangene Oel wurde gesammelt, zur Entfernung von Kresol mit Natronlauge öfters durchgeschüttelt und schliesslich nach dem Trocknen rectificirt. Dabei wurden 53—54 g zwischen 156° und 160° siedenden *o*-Chlortoluols oder etwas mehr als 40 pCt. der theoretischen Ausbente gewonnen.

Das *o*-Chlortoluol wurde nun durch Einleiten von Chlorgas in die in schwachem Sieden gehaltene Flüssigkeit weiter chlorirt. Sobald die Gewichtszunahme auf 100 g Chlortoluol 50 g betrug, wurde das Product rectificirt. Nur wenig ging bei 216—218° (*o*-Chlorbenzylchlorid), weitaus die Hauptmenge aber zwischen 226° und 230° (*o*-Chlorbenzalchlorid nach Henry 227—230°), und nur eine äusserst geringe Menge bei noch höherer Temperatur über. Aus der Hauptfraction wurde schliesslich durch weiteres Rectificiren fast Alles als wasserhelles Oel von 228.5° Siedepunkt und 1.399 spec. Gew. bei 15° erhalten. Es ist das reine *o*-Chlorbenzalchlorid. In demselben fand ich 54.48 pCt. Chlor anstatt 54.77 pCt.

Das *o*-Chlorbenzalchlorid wird durch Metalle auffallend schwer angegriffen. Natrium bleibt selbst dann vollkommen blank, wenn es im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden lang bis auf 160° damit erhitzt wird. Gereinigter Zinkstaub reagirt, namentlich wenn das Chlorid

<sup>1)</sup> Diese Berichte 2, 135.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1939.

mit hochsiedendem Ligroin verdünnt ist, bei 100–110° etwas besser, lässt aber theerige Massen entstehen, aus denen kaum krystallinische Körper isolirt werden können. Aehnlich wirkt Kupfer, doch sind bei diesem die Ausbeuten an fassbarem Producte besser. Am vorthellhaftesten ist die Verwendung staubförmigen Silbers; doch muss dasselbe vorher mit der gleichen Menge ausgeglühtem feinem Seesande gemischt sein. Auch von der Wahl des Verdünnungsmittels hängt viel ab. Nach zahlreichen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

Je 15 g *o*-Chlorbenzalchlorid wurden mit 70 g reinem Methylalkohol verdünnt, mit einem Gemenge von 25 g molecularem Silber und 25 g Seesand versetzt und in Druckfläschchen oder zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden lang auf 95° erhitzt. Die warme, methylalkoholische Lösung wird abfiltrirt, das Silbersandgemisch mit etwas reinem Holzgeist ausgewaschen und das gesammte Filtrat im trocknen Luftstrome abgedunstet, bis sich über den bald anschliessenden Krystallen eine schmierige Masse abzuschneiden beginnt. Die Krystalle werden dann gesammelt, in möglichst wenig Aether gelöst, Petroläther von 33–55° Siedepunkt bis zu beginnender Trübung hinzugegeben und das Ganze wieder im trocknen Luftstrome verdunstet. Dabei scheiden sich farblose, rhombische Krystalle von 170.5° Schmelzpunkt ab, welche Diorthodichlorstilbendichlorid,  $C_6H_4Cl_2 \cdot CHCl \cdot CHCl$ ,  $C_6H_4Cl_2$ , sind.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}Cl_4$ .

Proc.: C 52.50, H 3.13, Cl 44.37.

Gef. » » 52.09, 52.02, » 3.14, 3.21, » 44.10, 44.22.

Das Diorthodichlorstilbendichlorid ist leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in absolutem Holz- und Weingeist und Petroläther. Die Ausbeute beträgt nur etwa 8 pCt. vom Gewicht des angewandten *o*-Chlorbenzalchlorids. Der Rest der Producte bildet Schmierer, aus denen kaum noch etwas des krystallinischen Stilbenderivates isolirt werden kann.

Das Diorthodichlorstilben wird aus dem beschriebenen Dichlorid ziemlich glatt durch Erhitzen mit reducirtem, staubfeinem Kupfer auf 100–105° erhalten, man kann aber auch vom *o*-Chlorbenzalchlorid ausgehen und letzteres in Mengen von je 25 g mit einem Gemenge von 35 g reducirtem Kupfer und der gleichen Quantität Seesand im zugeschmolzenen Rohr 4–6 Stunden auf 105° erhitzen. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren ist kein Druck zu bemerken. Der Inhalt wird am besten mit reinem Aceton ausgezogen, aus der filtrirten Lösung letzteres abdestillirt und der Rückstand zweckmässig in kleineren Mengen im luftverdünnten Raume destillirt. Es bleibt unter allen Umständen viel pechartige Masse im Retörtchen zurück. Das zwischen 160 und 260°, hauptsächlich aber um 220° übergehende

Destillat erstarrt krystallinisch. Nach dem Abpressen aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, liefert es farblose, lange Nadeln, aus Toluol rhombische Prismen, deren Schmelzpunkt bei  $97^{\circ}$  liegt. Die Substanz ist Diorthodichlorstilben,  $C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot C_6H_4Cl$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}Cl_2$ .

Proc.: C 67.47, H 4.02, Cl 28.51.  
Gef. » » 67.02, 66.86, » 4.17, 4.11, » 28.56, 28.41.

Es wird namentlich von Aether, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, reichlich auch von Alkohol, schwer von Petroläther gelöst. Die Ausbeute betrug bis zu 12 pCt. vom Gewichte des verwendeten *o*-Chlorbenzalchlorids.

Die Erwartung, durch Herausnahme der beiden Chloratome das *o*-Dichlorstilben in Phenanthren überführen zu können, ist nicht erfüllt worden. Natrium wirkt selbst bei  $190^{\circ}$  noch nicht ein, Kupfer- und Zinkstaub erst bei noch höheren Temperaturen. Ueber beide Metalle bei schwacher Rothgluth destillirt, lieferte es ein noch chlorhaltiges Oel, aus welchem keine bestimmte Verbindung isolirt werden konnte.

Als zu einer Chloroformlösung von *o*-Dichlorstilben Chlorgas geleitet wurde, krystallisirte das oben beschriebene, bei  $170.5^{\circ}$  schmelzende Dichlorid, welches den richtigen Chlorgehalt besass:

Analyse: Ber. für  $C_8H_4Cl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_8H_4Cl$ .

Procente: Cl 44.37,  
Gef. » » 44.47.

Als Diorthodichlorstilbendichlorid mit etwas mehr als 1 Mol. Aetzkali in alkoholischer Lösung einige Zeit auf  $100^{\circ}$  erhitzt worden war, schied Wasserzusatz das erwartete Diorthodichlormonochlorstilben,  $C_6H_4Cl \cdot CH:CCl \cdot C_6H_4Cl$ , ab, das aus Aether und Alkohol in Schüppchen von  $66^{\circ}$  Schmelzpunkt erhalten wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9Cl_3$ .

Procente: Cl 37.49,  
Gef. » » 37.14, 37.76.

Durch weitere Einwirkung sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung wurde aus letzterem abermals Chlorwasserstoff abgespalten. Die durch Wasserzusatz abgeschiedene Substanz krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Tafeln, welche bei  $88-89^{\circ}$  schmelzen und Diorthodichlortolan,  $C_6H_4Cl \cdot C:C \cdot C_6H_4Cl$ , sind.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8Cl_2$ .

Procente: C 68.01, H 3.24, Cl 28.75.  
Gef. » » 67.79, » 3.56, » 28.68, 28.43.

129. **Frederick Fox: Condensation des Orthochlor-Benzotrichlorides durch Metalle.**

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1890, mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die Versuche über die Entchlorung des Orthochlor-Benzotrichlorides durch Metalle wurden gleichzeitig mit den im Vorstehenden von A. H. Gill beschriebenen ausgeführt.

Das dazu erforderliche Ausgangsmaterial wurde zunächst nach Kolbe und Lautemann<sup>1)</sup> mit Berücksichtigung der Erfahrungen von Anschütz und Moore<sup>2)</sup> aus Salicylsäure, später aber weit vortheilhafter aus Orthochlortoluol bereitet, welches — wie bei Gill beschrieben — aus Orthotolidin dargestellt worden war.

In das ständig auf 130° erhitzte Orthochlortoluol wurde so lange Chlorgas eingeleitet, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Aus 250 g des Chlortoluols erhielt ich so etwas mehr als 430 g eines Krystallbreies, der bei der Destillation

von 223—256°	80 g
› 256—258°	31 ›
› 258—260°	309 ›
Rückstand	5 ›

in Summa 425 g Ausbeute.

ergab. Die dritte Portion erstarrte vollkommen, die mittlere theilweise, während die erste flüssig blieb. Diese nicht vollkommen in Trichlorid verwandelten Antheile wurden noch einmal bei 130° mit Chlor behandelt und lieferten neue Mengen des krystallinisch erstarrenden Productes. Letzteres war ganz weiss, schmolz sofort bei 29—30°<sup>3)</sup> und gab bei einer Chlorbestimmung die für Chlorbenzotrichlorid stimmende Zahl:

Analyse: Ber. für  $C_7H_4Cl_4$ :

Procente: Cl 61.74.

Gef. » » 61.83.

Die Ausbeute betrug etwa 83 pCt. der theoretischen.

Das *o*-Chlorbenzotrichlorid wurde — ganz wie Onufrowicz Benzotrichlorid in Tolantetrachlorür verwandelte — durch pulverförmiges Kupfer zersetzt. Zu diesem Zwecke wurden je 40 g in 60 g Benzol gelöst und mit 30 g des Metalles 25 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und schliesslich die warme Lösung abfiltrirt. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein dunkler Krystallbrei,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 115, 195.

<sup>2)</sup> Ebenda 289, 314.

<sup>3)</sup> nach Kolbe und Lautemann 30°.



der auf porösem Thonteller eine gelbliche Krystallmasse zurückliess und zwar in einer Menge von etwa 22.5 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmateriales. Diese Masse wurde, nachdem sie theilweise im Vacuum einmal destillirt worden war, aus warmem Benzol umkrystallisirt. Dabei schieden sich zunächst Nadeln ab, welche bei 172° schmolzen. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten noch mehr dieses Körpers, gleichzeitig aber rhombische Tafelchen, welche sich viel leichter verflüssigten. Beide Krystallisationen waren so sehr mit einander verwachsen, dass sie sich mechanisch nicht trennen liessen. In Petroläther fand ich nach mehrfachen Versuchen ein Lösungsmittel, mit Hilfe dessen durch wiederholtes Umkrystallisiren das Ziel erreicht werden konnte. Dabei wurden schliesslich aus 29 g der rohen Krystallmasse erhalten

20 g Nadeln, welche constant bei 172° und  
6.3 g monokline Tafeln, welche zwischen 125 und 126° schmolzen.  
Beide Verbindungen sind isomer, und zwar

Diorthochlortolandichloride,  $C_6H_4Cl \cdot CCl : CCl \cdot C_6H_4Cl$ .

	Berechnet für $C_{14}H_8Cl_4$	Gefunden Nadeln vom Schmp. 172° in 6 Analysen	Gefunden Tafeln vom Schmp. 125-126° in 3 Analysen	
C	52.83	52.39—53.06	52.08	pCt.
H	2.52	2.56—2.65	2.61	„
Cl	44.65	44.22—44.48	45.48—45.75	„

Die tafelförmigen Krystalle waren demnach noch nicht ganz rein. Weiteres Umkrystallisiren änderte daran nichts, kaum auch halbstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Die aus letzterer wieder abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther scharf bei 128—128.5°, gaben auch wieder nicht ganz richtige Werthe:

C 52.08 pCt., H 2.50 pCt., Cl 45.19 pCt.

Ausser im Schmelzpunkte unterscheiden sich die beiden isomeren Verbindungen auch noch durch ihre Löslichkeit in Petroläther, von dem 100 Theile von der bei 172° schmelzenden 0.3546 Theile, von der bei 125—126° schmelzenden bei gleicher Zimmertemperatur 1.9881 Theile lösten. Im Vacuum, unter 18 mm Quecksilberdruck, destillirten beide unverändert, das bei 172° schmelzende bei 209°; bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke aber geht jede theilweise in die isomere Modification über.

So destillirte das schwer lösliche Diorthodichlortolandichlorid von 172° Schmp. bei 354° und lieferte ein krystallinisches Product, welches sich zwischen 118° und 159° verflüssigte. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther liessen sich aus 7.4 g desselben

4.7 g Nadeln vom Schmelzpunkte 172°  
 und 2.7 g Tafeln » » 116—126°

letzteres also das leichter lösliche isomere Dichlorid in noch nicht ganz reinem Zustande gewinnen. Es waren demnach etwa 36 pCt. des hoch schmelzenden in das niedriger schmelzende umgewandelt worden.

Das leichter lösliche Diorthodichlortolandichlorid von 125—126° Schmp. destillirte zwischen 353° und 356°. Das Destillat schmolz zwischen 109° und 144° und ergab aus 4.2 g nur 0.8 g der schwer löslichen Nadeln des Isomeren, welche bei 172° schmolzen; es waren jetzt demnach nur 19 pCt. in das Isomere übergeführt worden.

Beide Diorthodichlortolandichloride gehen bei weiterer Entchlorung in dasselbe Diorthodichlortolan über, wenn man sie mit gereinigtem Zinkstaube ohne Zugabe eines Lösungsmittels 6 bis 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Glasrohre auf 200° erhitzt. Das erkaltete Product wird mit Aether ausgezogen, zur Entfernung des Chlorzinks die Lösung mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt und dann abgedampft. Der krystallinische Rückstand destillirte unter 70 mm Druck grösstentheils bei 249°. Der in der Vorlage erstarrte Rückstand wurde aus Aether bis zur Constanz des Schmelzpunktes, der bei 89° lag, umkrystallisirt. Nach der Analyse war der in rhombischen Tafeln krystallisirte Körper das Diorthodichlortolan,  $C_6H_4Cl \cdot C \cdot C \cdot C_6H_4Cl$ <sup>1)</sup>:

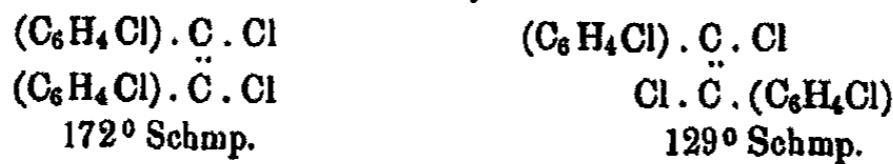
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8Cl_2$ .

Procente: C 68.01, H 3.24, Cl 28.75

Gef. » » 67.55, 67.99, » 3.47, 3.24, » 29.02, 29.03.

Die Ausbeute betrug, wenn von dem hochschmelzenden Dichlorid ausgegangen wurde, etwa 80 pCt. der theoretischen. Das niedriger schmelzende Dichlorid lieferte in ähnlicher Ausbeute das gleiche, bei 89° schmelzende Dichlortolan.

Nach Analogie mit den Tolandichlorüren und Dibromüren wird die höher schmelzende der beiden Verbindungen die plansymmetrische, die niedriger schmelzende die centrisymmetrische sein:



Es bestätigte sich dies auch durch Versuche, welche über die Geschwindigkeit ihrer Entchlorung durch Zink angestellt wurden.

Je 0.5 g des Dichlorides wurden mit 5 g gereinigtem Zinkstaub innig gemischt, in Glasröhren eingeschlossen und darauf neben einander im Oelbade gleich lange auf gleiche Temperaturen erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt erst mit Aether, dann

<sup>1)</sup> Vergl. vorige Arbeit von Gill, der dasselbe Dichlortolan aus Diorthodichlormonochlorstilben erhielt.

mit Wasser vollständig ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt und die vereinigte wässrige Lösung mit Silbernitrat ausgefällt. Aus der gewogenen Menge Chlorsilber wurde der Betrag der Zersetzung des Chloride durch das Metall berechnet. Derselbe betrug bei etwa vierstündigem Erhitzen auf 180°:

	Plansymmetr. v. 172° Schmp.	Centrisymmetr. v. 129° Schmp.
Versuch I	70.60	59.25 pCt.
» II	74.22	62.14 »

Wird eine Lösung des Diorthodichlortolans in warmem Chloroform mit Chlorgas gesättigt, nach zwölfstündigem Stehen abgedampft und das krystallinische Product aus Petroläther umkrystallisirt, so erhält man abermals die beiden geometrisch isomeren Dichloride, von welchen das schwerer lösliche abermals den Schmelzpunkt 172° zeigt, das leichter lösliche dagegen scharf bei 129° schmilzt.

Das letztere, centrisymmetrische, ist jetzt endlich rein.

Analyse: Ber. Procente:	C 52.83,	H 2.52,	Cl 44.65.
Gef. » »	52.82,	» 2.58,	» 44.69.

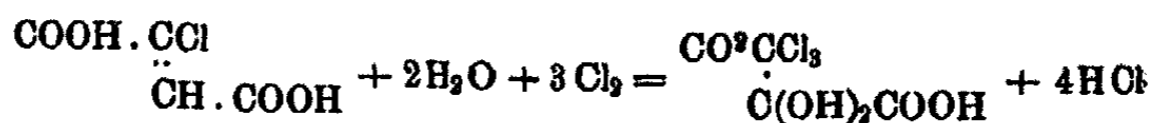
Auch das plansymmetrische gab, wie übrigens auch schon in den früher erhaltenen Präparaten, bei einer Chlorbestimmung den richtigen Halogengehalt.

Analyse: Ber. Procente:	Cl 44.65.
Gef. » »	» 44.68.

### 180. Otto Büchner: Beitrag zur Kenntniss der Trichlorbrenztraubensäure.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1891, mitgetheilt von J. Wislicenus.]  
(Kingegangen am 18. März.)

Bei dem Versuche, die nach Perkin und Duppa durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsteinsäure und Zersetzung des möglichst gereinigten Chlorfumarylchlorid dargestellte Chlorfumarsäure weiter mit Chlor zu verbinden, machte ich die Beobachtung, dass bei Anwesenheit von Wasser Trichlorbrenztraubensäure gewonnen wird:



Ich bin nach mehreren Abänderungen bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben:

Die Lösung von Chlorfumarsäure (das von mir benutzte Präparat schmolz bei 191° und war durch die Analyse als rein erkannt) in

der sechsfachen Menge Wasser wird in Selterswasserflaschen im Düstern unter Eiskühlung so lange mit Chlorgas gesättigt, bis die ganze Masse zu Krystallwasser-Chlor erstarrt ist. Das verschlossene Gefäß lässt man dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Masse zu einer farblosen Flüssigkeit geworden ist. Man sättigt dann in derselben Weise wieder mit Chlor, wartet abermals die Entfärbung ab und wiederholt die gleiche Behandlung so oft, bis die gelbgrüne Färbung auch nach 24stündigem Stehen nicht mehr verschwindet. Im Anfange ist die Chlorwirkung schon nach wenigen Stunden beendet, allmählich geht sie langsamer vor sich, so dass man bald täglich nur einmal chloriren kann. Im Ganzen sind etwa 2 Wochen für die vollständige Durchführung jeder Operation erforderlich.

Der Chlorüberschuss wird schliesslich durch einen Luftstrom entfernt und die Lösung erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose, aus flachen Nadeln bestehende Krystallmasse, die am besten aus siedendem Chloroform umkrystallisirt wird.

Man erhält so farblose durchsichtige Prismen, die sich beim Stehen über Schwefelsäure trüben und verwittern. Sie schmecken und reagiren stark sauer und schmelzen frisch bei 102°. Die Analyse ergab für die exsiccatorrockne Substanz die Formel  $C_3H_3Cl_3O_4$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 17.18, H 1.43, Cl 50.84.

Gef. » « 17.11, 17.28, » 1.44, 1.51, » 50.85, 50.88.

Die Säure ist identisch mit der von Schreder<sup>1)</sup> aus Gallussäure und Salicylsäure durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat zuerst dargestellten »Isotrichlorglycerinsäure«, welche von Claisen und Antweiler<sup>2)</sup> auch aus Trichloracetylcyanür gewonnen wurde. Sie besitzt denselben Schmelzpunkt, löst sich wie diese leicht in Wasser, Alkohol und Aether, sehr viel schwerer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, so gut wie gar nicht in Petroläther; sie lässt sich fast unzersetzt destilliren, reducirt Fehling'sche Lösung und eine ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels und wird durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt in Chloroform und Oxalsäure gespalten. Als 1.2881 g. mit Kalilauge übersättigt, durch Destillation das Chloroform übergetrieben und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Chlorcalcium versetzt wurde, fiel oxalsaures Calcium aus. Dasselbe wurde gesammelt, gewaschen, verbrannt und bis zu constantem Gewichte im Gebläse geglüht. Es hinterblieben 0.3435 g Calcium, entsprechend einer Oxalsäuremenge von 0.552054 g oder 42.86 pCt., während nach der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot OH = CHCl_3 + CO \cdot OH \cdot CO \cdot OH$$

42.96 pCt. entstehen sollten.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 177, 284.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1939.

Trichlorbrenztraubensäure-Aethylester stellte ich durch Sättigung einer Lösung der Säure in der fünffachen Alkoholmenge mit Chlorwasserstoff dar. Das nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade hinterbleibende Oel wurde mit verdünnter Sodälösung gewaschen, in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glanbersalz getrocknet und nach Entfernung des Aethers im Vacuum rectificirt. Bei 21 mm Quecksilberdruck ging bei gegen 110° ein farbloses Oel über, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  entsprach:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 27.33, H 2.28, Cl 48.52.

Gef. » » 27.22, 27.26, » 2.54, 2.49, » 47.85, 47.98.

An feuchter Luft beginnt der Ester nach einiger Zeit krystallinisch zu erstarren, schneller wenn man die 1 Mol. entsprechende Wassermenge hinzufügt. Der Schmelzpunkt der sorgfältig abgepressten farblosen Krystallmasse liegt bei 34.5°. Die Analyse ergab, dass der ölförmige Ester 1 Mol. Wasser gebunden hatte:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 25.26, H 2.95, Cl 44.84.

Gef. » » 25.14, 25.26, » 2.98, 3.17, » 44.82, 44.79.

Die Reduction der Trichlorbrenztraubensäure mit Zinn und Salzsäure lieferte Milchsäure, welche der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen und in Form ihres Zinksalzes identificirt wurde. Letzteres schoss aus heissem Wasser in aus kleinen Prismen zusammengesetzten Warzen und Krusten an, deren Wassergehalt der Formel  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  18.18.

Gef. » » 18.28.

Auch die Verbrennungsanalyse des bei 105° getrockneten Salzes lieferte stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ZnO}_6$ .

C 29.63, H 4.11, Zn 26.75.

» 29.57, » 4.27, » 26.96.

Versuche, ein Phenylhydrazon oder Oxim der Trichlorbrenztraubensäure oder ihres Esters darzustellen, scheiterten, da die Spaltung in Chloroform und Oxalsäure durch die freien Basen sofort, ja etwas langsamer sogar durch ihre essigsauren Salze erfolgt. Bei jedem Versuche wurde die Oxalsäure als Calciumsalz gewogen und durch eine Calciumbestimmung seine Natur zweifellos festgestellt.

131. Rudolf Müller: Beiträge zur Kenntniss der  
 $\alpha$ -Phenylzimmtsäure.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1883], mitgetheilt von  
Hrn. J. Wislicenus.

(Eingegangen am 13. März.)

Die  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure,  $C_6H_5CH:C(C_6H_5).CO.OH$ , ist zuerst von Oglialoro<sup>1)</sup> nach dem Verfahren Perkin's durch Condensation von Bittermandelöl mit phenylessigsaurem Natrium beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden. Ihren Methylester bereitete dann Cabella<sup>2)</sup> und verband ihn mit einem Molekül Brom; Victor Meyer<sup>3)</sup> erhielt ihr Nitril. Die Säure selbst wird als in langen Nadeln von 169—170° Schmelzpunkt krystallisirend, der Methylester in ähnlichen Formen von 77—78° Schmelzpunkt beschrieben. Ich habe die Säure neuerdings untersucht, um die an ihr und ihren Derivaten etwa hervortretenden geometrischen Isomerien aufzufinden.

Die Darstellung der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure nach Oglialoro bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten; anstatt der sehr umständlichen Reinigung durch Vermittelung des Baryumsalzes wurde aber später das viel schneller zum Ziele führende Umkrystallisiren aus Ligroïn angewendet. In ihrer 15fachen Menge Ligroïns löst sich die rohe Säure bei 10 Minuten langem Sieden auf und scheidet sich beim Erkalten schnell und schliesslich fast vollständig in feinen weissen Nadelchen wieder aus. Bei ein- bis zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens wird der Schmelzpunkt constant. Er liegt 2—3° höher als von Oglialoro angegeben, bei 172°, und ist ganz scharf. Die Ausbeute betrug, auf die Menge des angewendeten phenylessigsauren Natriums berechnet, 90 pCt. von der theoretischen Menge, ist also ausgezeichnet gut.

Die Ligroïnmutterlauge hinterlässt beim Verdampfen etwa ein Zehntel des Gewichtes des Rohproductes an einer gefärbten weichen, aber krystallinischen Masse, welche von Barytwasser oder Sodalösung grösstentheils aufgenommen wird. Durch Ansäuern der filtrirten basischen Flüssigkeiten wird eine krystallinische Säure gefällt, welche ebenfalls die bei 172° schmelzende  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure ist.

Bei der Analyse gaben verschiedene Präparate stets zur Formel  $C_{15}H_{12}O_2$  stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 80.36, H 5.36,  
Gef. " " 80.13, 80.18, " 5.51, 5.43.

Der in Soda unlösliche Theil des Ligroïn-Rückstandes liess sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und bildete farblose schimmernde

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 1873, 429. <sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 1884, 114.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 355, 356 Anmerkung.

Blättchen von 124° Schmelzpunkt, welche auch durch die Elementaranalyse sich als Stilben auswiesen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}$ .

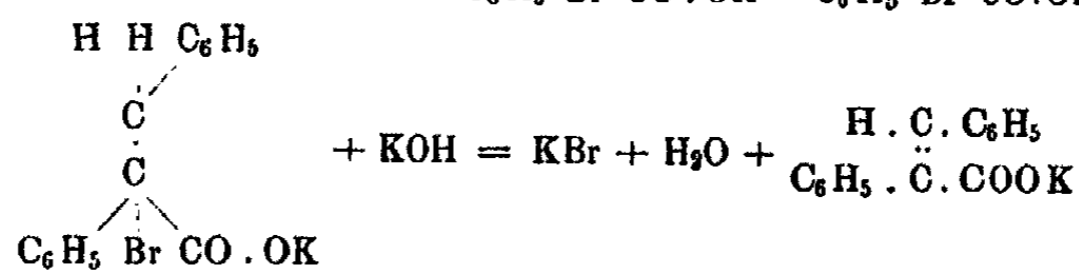
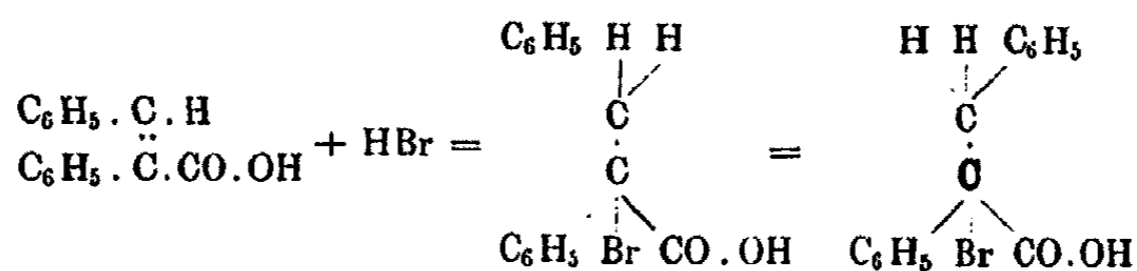
Procente: C 93.33, H 6.67.

Gef. « « 93.04, « 6.75.

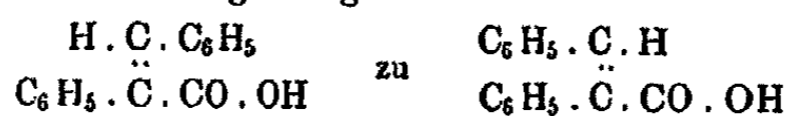
Während der Synthese zerfällt daher bereits ein kleiner Theil der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure in Kohlensäure und Stilben. Die Ausbeute an letzterem betrug etwa 2 pCt. vom Gewichte der Rohsäure.

Da niemals auch nur die geringste Andeutung von der Anwesenheit einer anderen, als der scharf bei 172° schmelzenden Säure vorhanden war, auch nicht wenn das Umkrystallisiren des Rohproductes durch Lösen in wenig Aether, Zusatz von etwas Ligroin und Verdunsten des ersteren über Schwefelsäure geschah, so war entweder nur ein einziges Product entstanden, oder die Säure von 172° Schmelzpunkt musste eine bestimmte Molecularverbindung geometrisch isomerer Modificationen sein. Auch die letztere Annahme war auszuschliessen, als grössere Mengen der Säure in ihr Natrium- oder Baryumsalz verwandelt und deren Lösungen durch langsames Verdunsten fractionirt krystallisirt wurden. Alle Krystallausscheidungen, die erste wie die letzte, gaben beim Ansäuern nur die bei 172° schmelzende Säure. Letztere entsteht demnach sicher bei der während der Synthese einzuhaltenden Temperatur von etwa 150° nur in einer einzigen Configuration.

Bromwasserstoff- $\alpha$ -phenylzimmtsäure. Um womöglich zur zweiten geometrischen Isomeren zu gelangen, wurden verschiedene Wege, zunächst der der Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff, eingeschlagen. Die Vorgänge konnten hier möglicherweise wenigstens zum Theil nach dem Schema:



stattfinden oder in analoger Folge aus



führen.

$\alpha$ -Phenylzimmtsäure wird durch bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Selbst nach achttägigem Zusammenstehen erhält man nur die bromfreie, bei 172° schmelzende Säure. Auch längeres Erhitzen des Gemenges im verschlossenen Rohre liefert absolut kein bromhaltiges Product, dagegen bildet sich ein solches bei 125°. Man findet dann nach dem Erkalten die Phenylzimmtsäure in eine gelbbraune Masse verwandelt, welche an Ligroin eine geringe Menge brauner, schmieriger Substanz abgibt und zu einer farblosen Krystallmasse wird, welche in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus bei langsamem Verdunsten in verfilzten, zarten Nadeln anschiesst, deren constanter Schmelzpunkt bei 185° liegt. Die Resultate der Analyse führen zur Formel des erwarteten Additionsproductes.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}BrO_2$ .

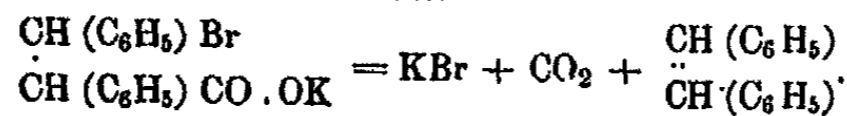
Ber. Procente: C 59.02, H 4.26, Br 26.23,  
Gef. » » 59.07, 59.25, » 4.07, 4.43, » 26.18.

Wird die in Weingeist gelöste Säure mit alkoholischer Kalilösung neutralisirt, so findet bei der geringsten Erwärmung lebhaftere Kohlen säureentwicklung statt, während sich fein pulveriges Bromkalium ausscheidet. Auch bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Zersetzung, nur langsamer, vor sich. Erwärmt man nach dem Aufhören der sichtbaren Gasentwicklung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so hinterlässt die filtrirte Lösung beim Verdunsten eine blätterige, noch etwas bräunlich gefärbte Krystallmasse, welche sich in Aether bis auf eine sehr geringe Menge Bromkalium löst und nach dem Umkrystallisiren bei 124° schmilzt. Sie besteht aus Stilben,  $C_{14}H_{12}$ :

Analyse: Ber. Procente: C 93.33, H 6.67.

Gef. » » 93.29, » 6.67.

Neben diesem und Bromkalium ist keinerlei anderes Product, namentlich auch kein Salz einer organischen Säure, zu finden. Eine  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure, die allein durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer isomeren  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure führen könnte, entsteht daher bei der Bromwasserstoffanlagerung nicht, sondern lediglich die  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure, deren Alkalisalz äusserst leicht in normaler Weise in Brommetall, Kohlensäure und ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt:



Die nun versuchte Addition von Brom an  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure ist mir trotz vielfach abgeänderter Versuche nicht gelungen. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die bei 172° schmelzende Säure vollkommen unverändert, wenn man sie in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung mit 1 Mol. Brom auch für längere Zeit zusammenlässt und schliesslich Lösungsmittel und Halogen abdunstet. Auch



beim Erwärmen findet keine Addition statt. Als die Ingredienzen in Chloroformlösung im verschlossenen Rohre drei Tage lang im Wasserbade erhitzt worden waren, liess sich keinerlei Entfärbung beobachten. Nach dem Abdunsten blieb unveränderte bromfreie  $\alpha$ -Phenylzimmt-säure zurück, der eine kleine Menge einer zähen, in Chloroform nur sehr schwer löslichen Schmiere beigemischt war.

Ich schritt infolgedessen zur Herstellung des Bromadditions-productes des Methylsters der  $\alpha$ -Phenylzimmt-säure, welches schon von Cabella gemacht worden war. Zunächst wurde die bei  $172^\circ$  schmelzende Säure in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirte der Methylster beim Verdunsten in prachtvollen, grossen, weichen farblosen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt ich wie Cabella bei  $77\text{--}78^\circ$  fand, und die auch durch die Analyse sich als rein erwiesen.

Da die Addition von Brom, wie ebenfalls Cabella bereits beobachtete, bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht stattfindet, liess ich zu einer im lauen Wasserbade am Rückflusskühler in ganz schwachem Sieden gehaltenen Lösung von Brom in Chloroform allmählich die Chloroformlösung von genau 1 Mol. des Methylsters hinzutreten. Bromwasserstoffentwicklung macht sich nur dann bemerkbar, wenn die Erhitzung von aussen zu stark erfolgt oder die Menge des Lösungsmittels zu gering ist. Die bald entfärbte Flüssigkeit lässt man in offener Schale an warmem Orte verdunsten, am besten, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Aether hinzugebt. Man erhält so schöne derbe Tafeln, die in allen Lösungsmitteln — Chloroform ausgenommen — schwer löslich sind. Den constanten Schmelzpunkt fand ich einige Grade höher als Cabella ( $106\text{--}108^\circ$ ) und scharf bei  $111^\circ$ .

Die Ausbeute belief sich auf mehr als 85, bei der letzten Darstellung sogar auf 95 pCt. der Theorie. Die Analyse zeigte die Reinheit der Verbindung  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ .

Analyse:  $C_{16}H_{14}Br_2O_2$ .

Procente: C 48.24, H 3.52, Br 40.20.

Gef. » » 48.21, » 3.59, » 40.42.

Wird 1 Mol. des  $\alpha$ -Phenylzimmt-säuremethylsterdibromürs in warmer alkoholischer Lösung mit 1 Mol. alkoholischer Kalilösung vermischt, so scheidet sich sofort Bromkalium ab und in ganz kurzer Zeit ist der Vorgang vollendet. Die filtrirte weingeistige Lösung liess beim Verdunsten stets noch gewisse Mengen des unveränderten Dibromüresters krystallisiren, bald aber folgten weisse, büschelförmig verwachsene Nadeln. Dieselben sind in Weingeist und Aether ausserordentlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $70^\circ$ . Die Analyse führte zur Zusammensetzung eines Monobromphenylzimmt-säuremethyl-

esters, der nach Entstehungsweise und Verhalten nur der  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -Phenylzimmtsäuremethylester,  $C_6H_5 \cdot CBr : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ , sein kann.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}BrO_2$ .

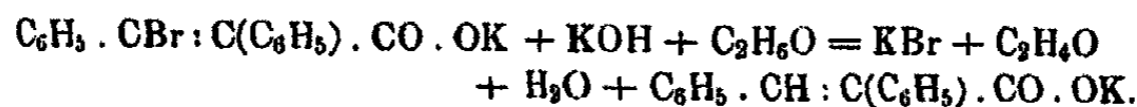
Procente: C 60.57, H 4.10 Br 25.24.

Gef. » » 60.36, 60.79, » 4.12, 4.18, » 25.25.

Nebenbei entsteht eine geringe Menge eines dicken, bromhaltigen, mit Wasserdämpfen schwer flüchtigen Oels, welches ohne Zweifel ein Monobromstilben ist.

Durch Verseifung des Methylesters mit alkoholischer Kalilösung suchte ich zur freien  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -Phenylzimmtsäure zu gelangen. Da bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung stattfand, so wurde auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol abgedunstet und die wässrige Lösung mit Salzsäure gefällt. Der reichliche krystallinische Niederschlag war auffälligerweise bromfrei, hatte ganz die Eigenschaften der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure und schmolz nach dem Umkrystallisiren bei  $172^\circ$ .

Die Analyse bestätigte, dass bei der Verseifung des gebromten Esters gleichzeitig durch die alkoholische Kalilösung Brom herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wird:



Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}O_2$ .

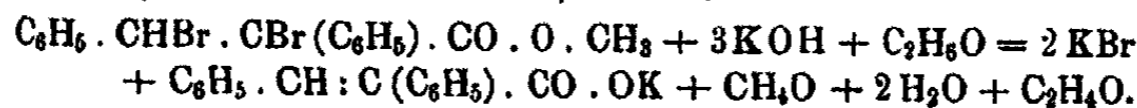
Procente: C 80.36, H 5.36.

Gef. » » 80.18, » 5.50.

Der Methylester dieser Säure schmolz ebenfalls wieder bei  $77^\circ$  bis  $78^\circ$  und sein Dibromür bei  $111^\circ$ .

Wurde das bei  $111^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Phenylzimmtsäuremethylesterdibromür von vorn herein mit 3 Mol. Kali in alkoholischer Lösung erwärmt, so entstand sofort das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure, welche in beschriebener Weise gereinigt, bei  $172^\circ$  schmolz und dann analysenrein war:

Analyse: Gef. Procente: C 80.06, H 5.57.



Schliesslich wurde noch der Versuch gemacht, in dem  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -Phenylzimmtsäuremethylester das Bromatom durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung zu ersetzen. Es gelang dies leicht, wenn die verdünnte alkoholische Lösung des Esters mit etwas Essigsäure und viel Zinkstaub einige (6—8) Stunden gekocht wurde. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren in den bei  $77-78^\circ$  schmelzenden Nadeln des gewöhnlichen  $\alpha$ -Phenylzimmtsäuremethylesters erhalten wurde:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}O_2$ .  
 Procente: C 80.67, H 5.88.  
 Gef. » » 80.54, » 5.90.

und beim Verseifen mit alkoholischer Kalilösung abermals das Salz der gewöhnlichen  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure gab, welche, wie gewöhnlich abgeschieden, nach dem Umkrystallisiren bei  $172^\circ$  schmolz und analysenrein war:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}O_2$ .  
 Procente: C 80.36, H 5.36.  
 Gef. » » 80.29, » 5.43.

Wie oben erwähnt, war bei der Behandlung des Dibromürs des  $\alpha$ -Phenylzimmtsäuremethylesters mit 1 Mol. Kali neben dem  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -Phenylzimmtsäuremethylester ein bromhaltiges Oel gewonnen worden, welches dem Bromstilben sehr ähnlich war. Die Bildung dieses Körpers wird wesentlich dadurch erschwert, dass bei der Verseifung des Esters nicht sowohl das Salz der Dibrom- $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure, als vielmehr zunächst hauptsächlich der  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -Phenylzimmtsäuremethylester entsteht.

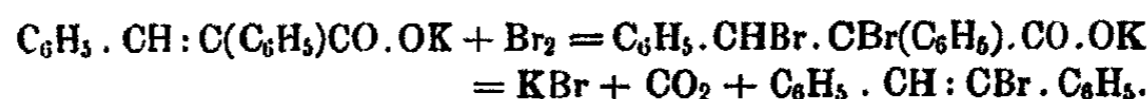
Dagegen war Aussicht vorhanden, durch Zusatz von Brom zu einem Salze der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure das Salz des Dibromürs darzustellen, welches nun leicht in Bromkalium, Kohlensäure und Bromstilben zerfallen konnte.

Sättigt man Wasser bei  $40-45^\circ$  durch  $\alpha$ -phenylzimmtsaures Natrium, so verschwindet eingetropftes Brom fast augenblicklich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, indem sich die Lösung milchig trübt. Wenn genau 1 Mol. Halogen zugefügt ist, ist auch der Process beendet. Beim Durchschütteln der erkalteten Flüssigkeit mit Aether geht das ausgeschiedene Oel in diesen über und hinterbleibt, nachdem mit geglühter Potasche getrocknet worden ist, als ganz schwach gefärbtes dickliches Liquidum, welches ohne weitere Reinigung die Zusammensetzung des Bromstilbens besitzt:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}Br$ .  
 Procente: C 64.86, H 4.25, Br 30.89.  
 Gef. » » 64.90, » 4.30, » 30.60.

Nach längerem Stehen krystallisirte es in Prismen, die nach dem Trockenpressen zwischen Fließpapier zwischen  $22$  und  $25^\circ$  schmolzen.

Der Vorgang entspricht in der That der Gleichung



Die Auffindung geometrischer Isomerie bei der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure auf den eingeschlagenen Wegen ist bisher nicht geglückt. Möglicherweise werden weitere Versuche, die in Angriff genommen

sind, das Ziel erreichen lassen. Jedenfalls wird gerade bei dieser, zwei Phenylgruppen enthaltenden ungesättigten Säure die eine Modification äusserst unbeständig sein — mehr noch als die von Liebermann entdeckte »Allo-Zimmtsäure«! Ist es bisher doch auch nicht gelungen, das zweite Stilben darzustellen.

132. H. Hosaeus: Zur Kenntniss der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmp. 216°.

(Eingegangen am 14. März.)

Die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° entsteht bei der Einwirkung von Kohlensäure auf  $\beta$ -Naphtolnatrium oder besser noch  $\beta$ -Naphtolkalium unter Drack bei 230° nach dem Verfahren von Schmitt. Sie wurde bereits früher<sup>1)</sup> von Harmsen durch Ueberleiten von Kohlensäure über  $\beta$ -Naphtolnatrium erhalten. Ihre Constitution ist bis jetzt wenig aufgeklärt und der Zweck der vorliegenden Arbeit ist einen Beitrag zur Kenntniss derselben zu liefern. Das sehr schöne und reine Material wurde von der chemischen Fabrik Dr. v. Heiden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, in der lebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt, wofür der Verfasser an dieser Stelle seinen Dank auszusprechen sich gestattet.

Um zunächst zu entscheiden, ob die Carboxylgruppe sich in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung befindet, wurde die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° studirt. Es war zu hoffen, dass durch energisches Einwirken die Hydroxylgruppe gegen Chlor ausgetauscht würde. Konnte man in der dabei entstehenden Chlornaphtoessäure das Chlor durch nasirenden Wasserstoff eliminiren, so musste  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtoessäure resultiren. Als Endproduct der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf  $\beta$ -Oxynaphtoessäure im geschlossenen Rohr wurde eine  $\beta$ -Chlornaphtoessäure erhalten, die bei der Reduction mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Naphtalincarbonsäure lieferte. Demgemäss steht das Carboxyl der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure an  $\alpha$ -Stelle. Merkwürdiger Weise resultirte dieselbe  $\beta$ -Chlornaphtoessäure auch, als ich die Oxynaphtoessäure mit Phosphor-pentachlorid destillirte, in der Absicht, zu einem Dichlornaphtalin zu gelangen, und das Destillat mit Wasser versetzte. Diese Bildungsweise einer Chlornaphtoessäure statt eines Dichlornaphtalines ist ein Beweis für die auch bei ferneren Versuchen constatirte äusserst feste Bindung des Carboxyles in der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216°, und sie bietet die Möglichkeit einer weit leichteren

<sup>1)</sup> D. R.-P. 22705 vom 9. Sept. 1882 (erloschen).

und besseren Darstellung der betreffenden  $\beta$ -Chlornaphtoësäure, als es die ältere Methode gestattet. Nachdem festgestellt war, dass das Carboxyl der zu untersuchenden Säure an  $\alpha$ -Stelle steht, handelte es sich darum, zu entscheiden, ob dasselbe dem gleichen Kern angehörte, wie die Hydroxylgruppe oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde die  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt  $216^\circ$  vorsichtig mit Permanganat in alkoholischer Lösung oxydirt und lieferte hierbei

Hemimellithsäure  $\left( \begin{array}{l} \text{---CO}_2\text{H} \\ \text{---CO}_2\text{H} \\ \text{---CO}_2\text{H} \end{array} \right)$ , indem der Benzolkern des Naph-

talins, der die Hydroxylgruppe enthielt, verbrannt wurde. Folglich sind die Carboxyl- und Hydroxylgruppe auf die beiden Benzolkerne der fraglichen Oxynaphtoësäure vertheilt, da andernfalls Phtalsäure als Product der Oxydation auftreten müsste. Demnach blieb noch festzustellen, ob die Gruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  das Wasserstoffatom an 5. oder 8. Stelle substituirt hat. Da der gebräuchliche Weg, die Darstellung eines bekannten Dichlornaphtalins durch Destillation der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit Phosphorpentachlorid versagte, so wurde dieselbe sulfurirt.

Beim Eintritt einer Sulfogruppe muss die Stellung derselben durch das im Molekül vorhandene Carboxyl beeinflusst werden. Es war zu hoffen, dass bei der Kalischmelze unter Ersetzung der Sulfogruppe gegen Hydroxyl die Carboxylgruppe eliminirt würde. Durch das so entstandene Dioxynaphtalin war dann die Stellung der Sulfogruppe, welche sich mit dem Carboxyl im gleichen Kern befinden muss, bestimmt, wodurch wieder der Rückschluss auf die Stellung des Carboxyles gegeben war. Die Orthostellung der Carboxyl- zur Sulfogruppe ist ausgeschlossen, ausserdem würde sich eine Orthosulfocarbonsäure leicht nachweisen lassen, insbesondere durch die zweifellos leicht eintretende Anhydridbildung. Vielmehr muss die Sulfogruppe die Meta- oder Para-Stellung zum Carboxyl einnehmen.

Stände die Sulfogruppe in  $\alpha$ -5 oder  $\beta$ -6, so würde daraus hervorgehen, dass das Carboxyl in 8 steht, während bei  $\alpha$ -8- oder  $\beta$ -7-Stellung des Sulforestes das Carboxyl in  $\alpha$ -5 sich befinden muss.

Indessen erwies sich auch diese Methode als nicht geeignet, da bei der Kalischmelze der  $\beta$ -Oxynaphtoësulfosäure überraschender Weise die Carboxylgruppe gemäss ihrer enorm festen Bindung nicht abgespalten wurde, sondern eine Dioxynaphtoësäure, die erste bis jetzt dargestellte, entstand.

Während also durch diese Versuche klargelegt ist, dass die Carboxylgruppe der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt  $216^\circ$  an  $\alpha$ -Stelle steht und dass Carboxyl- und Hydroxylgruppe auf die beiden Kerne des Naphtalins vertheilt sind, gelang es nicht festzustellen, ob das Carboxyl an  $\alpha$ -5- oder  $\alpha$ -8-Stelle steht.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\beta$ -Oxynaphtoösäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ .

Wolffenstein<sup>1)</sup> und Rabe<sup>2)</sup> behandelten  $\alpha$ -Oxynaphtoösäure, 1.2, und die  $\beta$ -Oxynaphtoösäure, 2.1, mit Phosphorpentachlorid und gelangten dabei zu einer Reihe von Zwischenproducten.

Während Wolffenstein bei der Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Oxynaphtoösäure in gelinder Wärme Dichlorphosphorsäureoxyaphtotrichlorid erhielt, zeigte Rabe, dass bei der  $\beta$ -Oxynaphtoösäure, 2.1 der Process unter denselben Bedingungen so verlief, dass nur 1 Mol. Phosphorpentachlorid in Reaction trat. Es entstand also ein Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid,  $C_{10}H_8OPOCl_2COCl$ .

Ganz analog verläuft die Reaction bei der  $\beta$ -Oxynaphtoösäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ . Ich erwärmte daher 1 Mol. der Säure mit  $1\frac{1}{4}$  —  $1\frac{1}{3}$  Mol. Phosphorpentachlorid circa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit.

Die Reaction trat schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter lebhafter Entwicklung von Salzsäuredämpfen ein.

Es entstand ein dunkel gefärbtes Oel, welches mit viel Petroläther extrahirt wurde.

Derselbe hinterliess beim Abdunsten im Vacuum rein weisse Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther durch Stehen über Schwefelsäure und flüssigem Paraffin von Resten des Lösungsmittels befreit wurden. Leider ist das Chlorid so ausserordentlich zersetzlich, dass es nicht möglich war, eine stimmende Analyse zu erhalten. Trotz Aufbewahrens im Exsiccator zeigte sich schon nach 24 Stunden, dass ein grosser Theil sich unter Salzsäureabgabe zersetzt hatte, und schon nach wenigen Tagen war die Hauptmenge in ein chlorfreies Product verwandelt.

Selbst das frisch bereitete und sofort analysirte Chlorid ergab bei der Chlorbestimmung stets ein Minus von circa 2 pCt.

Das Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid krystallisirt aus Petroläther in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $63^{\circ}$ , löst sich leicht in Benzol, Chloroform und ist, wie oben bemerkt, ausserordentlich zersetzlich.

#### $\beta$ -Oxynaphtoëphosphorsäure.

Der Beweis für die Richtigkeit der oben für das  $\beta$ -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid aufgestellten Formel wurde erbracht durch die Analyse der Oxynaphtoëphosphorsäure. Lässt man das Chlorid über Kalilauge und Wasser stehen, so zeigt sich nach einigen Tagen, dass sich eine in Petroläther unlösliche, in Wasser dagegen lösliche Substanz gebildet hat. Zur Analyse wurde von ganz reinem Chlorid ausgegangen, und das chlorfreie Product mehrfach mit Ligroin ausge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1186.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 392.

kocht. Der Körper erwies sich als Oxynaphtoëphosphorsäure, entstanden durch Einwirkung von 3 Mol. Wasser auf das Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_4PO_6$ .

Procente: C 49.25, H 3.36, P 11.57.

Gef. » » 49.23, » 4.04, » 11.74.

Die Oxynaphtoëphosphorsäure löst sich leicht in warmem, schwerer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, sie ist unlöslich in Petroläther. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung zerfällt sie in Phosphorsäure und  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure, welche letztere sich krystallinisch ausscheidet.

Die Säure schmilzt unzersetzt bei  $174^\circ$ , bei andauerndem Erhitzen auf  $110^\circ$  bräunt sie sich.

#### $\beta$ -Chlornaphtoëssäure.

Zur Darstellung der  $\beta$ -Chlornaphtoëssäure wurde 1 Mol.  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure mit  $3\frac{1}{2}$  Mol. Phosphorpentachlorid 8 Stunden im Rohr auf  $180^\circ$  erhitzt, und darauf das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Dabei hinterblieb ein dunkles dickflüssiges Oel von grünlicher Fluorescenz, welches das Chlornaphtotrichlorid darstellte.

Dasselbe wurde in Eisessig gelöst, mit der doppelten Menge des zur Zersetzung nöthigen Wassers gekocht, bis keine Salzsäure mehr entwich, und solange in der Siedehitze mit Wasser versetzt bis eine leichte Trübung eintrat. Beim Erkalten schied sich die Chlornaphtoëssäure in dichten gelben, warzenartigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Krusten aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig wurde die Substanz mehrere Male mit viel Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, ausgekocht. Zuletzt blieb ein dunkelgelber, in Wasser unlöslicher Rückstand, während das Filtrat schwach gelbgefärbte Nadeln ausschied, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein waren und den Schmelzpunkt  $193^\circ$  zeigten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7ClO_2$ .

Procente: C 63.92, H 3.39, Cl 17.19.

Gef. » » 63.68, » 3.54, » 17.5.

Darstellung der  $\beta$ -Chlornaphtoëssäure durch Destillation der  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure mit Phosphorpentachlorid.

Ein Gewichtstheil  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure wurde mit dem zehnfachen Gewicht Phosphorpentachlorid so lang destillirt, bis im Destillationskolben vollständige Zersetzung eintrat. Zuerst ging Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid, dann ein schwach gelb gefärbtes Oel über. Sobald dunkel gefärbte Producte auftraten, wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat vom wieder erstarrten Phosphorpentachlorid ab in eine Schale gegossen und vorsichtig mit

Wasser versetzt. Zunächst zerfiel das Phosphoroxchlorid, und dann erst zeigte sich bei dem Rest des Destillates eine lebhafte Reaction, die augenscheinlich durch die bei der Zersetzung des Oxchlorides frei gewordene Wärme eingeleitet worden war. Nach Beendigung derselben blieb eine gelblich gefärbte krystallinische Masse.

Ebenso wurde mit dem in der Vorlage gebliebenen Rückstande verfahren, auch hier verlief der Vorgang analog. Die so gewonnene Substanz liess sich durch Auswaschen mit Wasser von Phosphorsäure befreien und aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisiren.

Beim Erkalten schied sich die  $\beta$ -Chlornaphtoësäure in prachtvoll glänzenden, schönen gelben Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und einmaligem Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser rein waren und den constanten Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  besaßen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7ClO_2$ .

Procente: C 63.92, H 3.3, Cl 17.1.

Gef. » » 63.64, » 3.6, » 17.2.

Die Differenz in den Schmelzpunkten der auf verschiedene Weise dargestellten  $\beta$ -Chlornaphtoësäuren rührt davon her, dass bei der ersten der beiden Darstellungsweisen es nicht gelingt, die äusserst hartnäckig anhaftenden höher chlorirten Producte vollständig zu entfernen, so dass sie, wenn auch durch die Analyse kaum nachweisbar, die Schönheit der Krystallisation beeinträchtigen und den Schmelzpunkt herabdrücken.

Kalksalz der  $\beta$ -Chlornaphtoësäure  $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2H_2O$ .

Zur Darstellung des chlornaphtoësauren Calciums wurde die alkoholische Lösung der trockenen reinen Säure mit geglühter Soda erhitzt, filtrirt, der Alkohol verjagt und die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Calciumchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{12}Cl_2O_4Ca + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  7.2.

Gef. » » 7.4.

Calciumbestimmung:

Analyse: Ber. für  $[C_{10}H_6\overset{Cl}{CO_2}H]_2Ca$ .

Procente: Ca 8.87.

Gef. » » 8.57.

Die von mir dargestellte  $\beta$ -Chlornaphtoësäure ist mit keiner der bereits bekannten Chlornaphtoësäuren identisch. Bisher sind folgende dargestellt worden:

Erstens drei  $\alpha$ -Chlornaphtoësäuren:



1. 1.8 Schmp. 167<sup>01)</sup>, 1.5 Schmp. 245<sup>02)</sup>, 1.2 Schmp. 196<sup>0</sup>,  
ferner eine<sup>3)</sup>  $\beta$ -Chlornaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure von der Constitution 2.1 Schmp.  
152—153<sup>0</sup>.

#### Reduction der $\beta$ -Chlornaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure.

Zu diesem Zweck suspendirte ich die  $\beta$ -Chlornaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure in Wasser und trug langsam die doppelte Menge des berechneten drei-procentigen Natriumamalgams ein, indem ich dabei die Temperatur auf 10—12<sup>0</sup> hielt. Die Reduction, die ausserordentlich langsam vor sich ging, war nach ca. 48 Stunden erst vollendet. Es resultirte eine beinahe farblose L $\acute{o}$ sung des Natriumsalzes der fraglichen Naphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure, die nach Abgiessen vom Quecksilber mit verd $\acute{u}$ nnter Schwefel-s $\acute{a}$ ure versetzt wurde. Neben etwas Harz fiel die S $\acute{a}$ ure in rein weissen Flocken aus, die ich abfiltrirte und einige Male aus Wasser umkrystallisirte, wodurch eine reine, in gut ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 160<sup>0</sup> krystallisirte Naphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure erhalten wurde. Hieraus ging hervor, dass die fragliche S $\acute{a}$ ure als  $\alpha$ -Naphtalincarbon-s $\acute{a}$ ure anzusprechen war.

#### Oxydation der $\beta$ -Oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure.

50 g  $\beta$ -Oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure wurden mit der zur Bildung des basischen Salzes  $C_{10}H_8 < \begin{matrix} OK \\ CO_2K \end{matrix}$  n $\acute{o}$ thigen berechneten Menge von 30 g Kaliumhydroxyd in Wasser gel $\acute{o}$ st, die berechnete Menge von 200 g Kaliumpermanganat in 12 Theilen Wasser zugesetzt und die Temperatur auf 10—20<sup>0</sup> gehalten.

Nachdem die gesammte L $\acute{o}$ sung des Permanganates allm $\acute{a}$ hlich eingetragen war, entf $\acute{a}$ rkte sich die Fl $\acute{u}$ ssigkeit auch nach Verlauf von 48 Stunden nicht, die Reaction war also vollendet.

Der Ueberschuss des Oxydationsmittels wurde mit Alkohol entfernt, vom Braunstein abfiltrirt, schwach mit Salzs $\acute{a}$ ure anges $\acute{a}$ uert, um das Natrium-salz der gebildeten S $\acute{a}$ ure zu zersetzen und die Fl $\acute{u}$ ssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der R $\acute{u}$ ckstand wurde mit Aceton ausgezogen, da Aether kein zweckm $\acute{a}$ ssiges L $\acute{o}$ sungsmittel bildet. Nach dem Abdunsten resultirte eine mit harzigem Oel durchsetzte Krystallmasse, die sich in viel heissem Wasser l $\acute{o}$ ste, beim Erkalten aber nur das Oel in Gestalt gelber Flocken ausschied. Durch mehrfaches Eindampfen, L $\acute{o}$ sen und Filtriren gelang es mir, die  $\acute{o}$ lige Beimischung fast vollst $\acute{a}$ ndig zu entfernen. Beim S $\acute{a}$ tigen der concentrirten w $\acute{a}$ ssrigen L $\acute{o}$ sung mit Chlorwasserstoff schied sich eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Substanz ab. Die Vermuthung, dass dies Hemimelliths $\acute{a}$ ure sei, wurde durch die Analyse

<sup>1)</sup> Ekstrand, diese Berichte 19, 1131.

<sup>2)</sup> Wolfenstein, diese Berichte 21, 1190.

<sup>3)</sup> Rabe, diese Berichte 22, 392.

bestätigt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren mittels Fällen durch Salzsäure ergab die Analyse:

Ber. für  $C_9H_6O_6$ .

Procente: C 51,4, H 2,9.  
Gef. » » 51,9, » 3,7.

Die Hemimellithsäure ist in der Hitze unbeständig, und daraus erklärt es sich, dass bei Oxydation der  $\beta$ -Oxynaphtoösäure in der Wärme wenig oder gar keine Ausbeute daran gewonnen wurde. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften stimmt die von mir erhaltene Tricarbonsäure völlig mit der von Baeyer<sup>1)</sup> aus Mellithsäure dargestellten Hemimellithsäure überein.

#### $\beta$ -Oxynaphtoëlsulfosäure.

In ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter und 2 Theilen krystallisirter rauchender Schwefelsäure wurde ein Theil  $\beta$ -Oxynaphtoëlsäure langsam eingetragen und 48 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit schied ein Tropfen dieses Gemisches in Wasser gegossen keine  $\beta$ -Oxynaphtoëlsäure ab, die Bildung der Sulfosäure war demnach vollendet. Das Reaktionsgemisch wurde sodann langsam in das gleiche Volumen Wasser gegossen und erstarrte beim Erkalten vollständig zu einer Krystallmasse, die durch Absaugen und Auswaschen mit 30 pCt. Salzsäure möglichst von Schwefelsäure befreit wurde. Die so erhaltene, graue, in Nadeln krystallisirte Sulfosäure wurde mehrere Male aus wenig verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und schied sich dabei in hellgelb gefärbten einheitlichen Nadeln ab, die mit Salzsäure ausgewaschen und durch Stehen im Vacuum über Kali und Aetzkalk von Salzsäure befreit und getrocknet wurden.

In heisser verdünnter Salzsäure und in Wasser ist die Sulfosäure sehr leicht löslich, aus der wässrigen Lösung wird sie durch Einleiten von Salzsäuregas gefällt.

Zur Krystallwasserbestimmung wird die reine Säure aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt und andauernd auf  $150^\circ$  erhitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8SO_6 + 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  21,2.  
Gef. » » 21,0.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8SO_6$ .

Procente: C 49,22, H 3,0,  
Gef. » » 49,18, 49,19, » 3,14, 3,3.

Das neutrale Baryumsalz  $C_{11}H_8SO_6Ba$  entsteht, wenn man die concentrirte wässrige Lösung der Oxynaphtoëlsulfosäure mit kalt gesättigter Barytlösung bis zum Eintritt der alkalischen Reaction versetzt. Der Ueberschuss an Baryumhydroxyd wird durch Einleiten

<sup>1)</sup> Suppl. 7 der Annalen.

von Kohlensäure in die siedende Lösung entfernt und das Filtrat eingeeengt. Das Salz krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln mit Krystallwasser, welches erst bei 160° vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8SO_3Ba + 5aq.$   
 Procente:  $H_2O$  18.2.  
 Gef. » » 18.2.

Das entwässerte Salz ergab:

Ber. Procente: Ba 34.0.  
 Gef. » » 33.7.

#### Kalischmelze der $\beta$ -Oxynaphtoö-sulfosäure.

Bei der Kalischmelze diente das saure Natriumsalz der Sulfosäure als Ausgangsmaterial. Es wurde sehr bequem gewonnen durch Versetzen der heissen concentrirten wässrigen Lösung der Sulfosäure mit concentrirter Kochsalzlösung. Nach kurzer Zeit erstarrte die gesammte Lösung zu einem weissen Krystallbrei, der abgesaugt, auf Thontellern abgedrückt und bei 150° getrocknet wurde. Zur Anwendung kamen auf 1 Theil des Natriumsalzes 5 Theile Aetzkali, die in gewohnter Weise unter Zusatz von einigen ccm Wasser geschmolzen, bis zum ruhigen Flusse erhitzt und auf die Temperatur von 260° gebracht wurden. Beim Eintragen des Natriumsalzes, wobei ich die Temperatur auf gleicher Höhe hielt, schäumte die Masse lobhaft auf und nahm eine hellbraune Färbung an.

Das Schmelzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Masse anfang sich dunkler zu färben. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Unter heftiger Entwicklung von schwefliger Säure schied sich eine hellgelbe, voluminöse Masse aus, die nach dem Erkalten abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Die so gewonnene Substanz war in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und liess sich daraus auf Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisiren, wobei sie in schönen, gelb gefärbten, glänzenden Nadeln ausfiel. Nach häufigem Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel zeigten die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 265° an.

Die so gewonnene Dioxynaphtoö-säure enthält lufttrocken noch ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8O_4 + H_2O.$   
 Procente:  $H_2O$  8.1.  
 Gef. » » 8.3.

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

Ber. für  $C_{11}H_8O_4.$   
 Procente: C 64.7, H 3.9.  
 Gef. » » 64.5, 64.6, » 4.0, 4.0.

Die Dioxynaphtalincarbon-säure vom Schmelzpunkt 265° ist die erste bis jetzt dargestellte. Sie krystallisirt aus Wasser in gut aus-

gebildeten Nadeln. Die unreine Säure ist ohne Zusatz von Thierkohle schwer zur Krystallisation zu bringen, doch muss man mit dem Zufügen derselben sehr vorsichtig sein, da bei grösseren Mengen von Thierkohle die Säure quantitativ von ihr absorbiert wird. Die Dioxy-naphtalincarbonsäure wirkt als Abkömmling des Dioxy-naphtalins stark reducierend, sie reducirt Silberlösung sofort in der Kälte und beim gelinden Erwärmen auch Fehling'sche Lösung.

Während die Dioxy-naphtaline sowohl in Lösung als auch im trocknen Zustande grosse Neigung haben, zu verharzen, ist die Dioxy-naphtalincarbonsäure sehr beständig. Die vollkommene Reinigung der Säure aus Wasser gelingt erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren, da das mitgebildete Kaliumsulfat dem Rohproduct hartnäckig anhaftet. Es erwies sich demnach als zweckmässig, die durch Zersetzung der Schmelze gewonnene rohe Säure mit Aether auszuziehen, in dem sie sehr leicht löslich ist.

Zur weiteren Charakterisirung der Dioxy-naphtalincarbonsäure wurde die Diacetylverbindung und der Aethylester dargestellt. Das Diacetat lässt sich aus wenig Eisessig umkrystallisiren und zeigt den Schmelzpunkt 188°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}O_6$

Procente: C 62.5, H 4.2.

Gef. » » 62.6, » 4.6.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Dioxy-naphtalincarbonsäureäthylester entsteht beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 148—150°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_4$ .

Procente: C 67.2, H 5.2.

Gef. » » 67.3, » 5.0.

Wie eine grosse Anzahl von Versuchen ergab, gelingt es nicht, durch Schmelzen der Oxynaphtoësulfosäure im offenen Gefäss die Carboxylgruppe abzuspalten und zu einem Dioxy-naphtalin zu gelangen.

Hält man die Schmelze dauernd auf 360°, wobei anscheinend das Carboxyl langsam eliminirt wird, so tritt vollständige Verharzung ein. Einmal gelang es mir, eine geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz zu erhalten, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren von 178° auf 182° stieg. Doch war leider bei der äusserst geringen Menge eine weitere Reinigung nicht möglich. Zweifellos gelingt es durch energische Ausführung der Kalischmelze im geschlossenen Gefäss, wobei die an der Luft stets eintretende Verharzung vermieden wird, ein Dioxy-naphtalin zu erhalten. Indessen standen mir die dazu nöthigen Hilfsmittel nicht zur Verfügung.

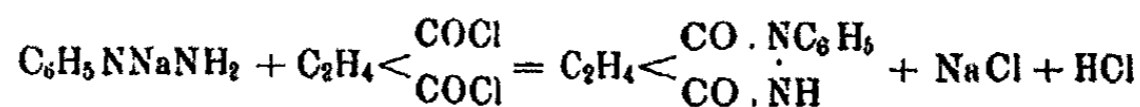
133. A. Michaelis und R. Hermens: Ueber das  $\beta$ -Succinylphenylhydrazid oder das 1-Phenyl-3,6-Orthopiperazon.

## II. Mittheilung.

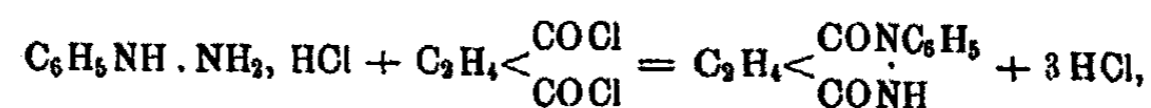
[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. März.)

In unserer letzten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass das 1-Phenyl-3,6-*o*-piperazon durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin, entsprechend der Gleichung:



entsteht. Die Entwicklung von freier Salzsäure erfolgte erst beim Erhitzen und hielt während längerer Zeit an. Wir haben schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Salzsäureentwicklung nur secundärer Natur und durch die Einwirkung von Succinylchlorid auf eine dritte Substanz bedingt sei; unsere weiteren Versuche haben dies durchaus bestätigt. Fügt man zu zerriebenenem, unter Benzol befindlichen Natriumphenylhydrazin die moleculare Menge von Succinylchlorid, so findet unter lebhafter Erwärmung Reaction statt, die erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade zu einer Salzsäureentwicklung führt. Es wurde, bevor diese Entwicklung eintrat, die Reaction unterbrochen und das Benzol von dem ausgeschiedenen festen Körper abfiltrirt. Letzterer enthielt (neben harzigen Körpern) Kochsalz,  $\beta$ -Succinylphenylhydrazid und salzsaures Phenylhydrazin, die Benzollösung unverändertes Succinylchlorid neben Bernsteinsäureanhydrid, das offenbar bei der Filtration der Benzollösung durch Anziehen von Feuchtigkeit aus Succinylchlorid entstanden war. Die Menge des  $\beta$ -Succinylphenylhydrazides war geringer, als wenn die Reaction durch Erhitzen zu Ende geführt worden wäre. Danach erschien es sehr wahrscheinlich, dass sich von letztgenannter Verbindung auch durch Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin gebildet habe:

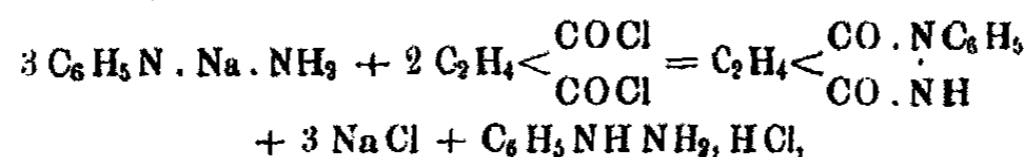


und hierdurch die Entwicklung von freier Salzsäure bedingt sei. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung: übergieast man fein gepulvertes salzsaures Phenylhydrazin mit Benzol und erhitzt mit der molecularen Menge von Succinylchlorid, so bildet sich sofort unter Entwicklung von Salzsäure das 1-Phenyl-3,6-*o*-piperazon. Diese Reaction scheint

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2751.

sich nicht auf das Succinylchlorid zu beschränken, sondern für alle Chloride zweibasischer Säuren gültig zu sein<sup>1)</sup>).

Danach drückt die oben angeführte Reaktionsgleichung nur die erste Phase der Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenyldiazin aus. Die vollständige Reaktionsgleichung der Einwirkung in der Kälte würde sein:



während in der Wärme ein drittes Molekül Succinylchlorid das gebildete salzsaure Phenylhydrazin in ein drittes Molekül  $\beta$ -Succinylphenylhydrazid überführt.

Die Darstellung des Phenylorthopiperazons ist danach eine einfache: 1 Mol. völlig trockenes fein gepulvertes salzsaures Phenylhydrazin (15 g) werden mit etwa dem vierfachen Gewicht an Benzol übergossen, 1 Mol. Succinylchlorid (21 g) hinzugefügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, als noch Salzsäureentwicklung stattfindet, wozu etwa 2 Stunden erforderlich sind. Alsdann wird filtriert, der Rückstand mit Benzol nachgewaschen, in einer Reibschale mit Alkohol zerrieben und mit diesem so lange ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos abläuft. Das rückständige Pulver wird nun mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat fast nicht mehr auf Chlor reagiert und das ungelöste aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Die ausgeschiedene Verbindung wird durch nochmaliges Umkrystallisieren ganz rein und farblos erhalten.

Das Phenylorthopiperazon schmilzt, wie schon früher angegeben, bei 199°. Die vollständige Analyse desselben ist bereits in unserer ersten Abhandlung mitgeteilt; eine Stickstoffbestimmung des nach oben angegebener Methode dargestellten Piperazons ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 14.7.  
Gef. » » 14.6.

Die Menge der gebildeten harzigen (in Alkohol löslichen) Nebenproducte ist ziemlich bedeutend, so dass die Ausbeute an dem reinen Piperazon nicht sehr gross ist. Bei längerem Stehen dieser Nebenproducte scheidet sich meist noch etwas der krystallisierten Verbindung aus.

<sup>1)</sup> So erhielt z. B. Hr. Creuz in ähnlicher Weise das schön krystallisierende 1-Phenyl-4 (oder 5?) methyl-3,6- $\alpha$ -piperazon durch Einwirkung von Bronzweinsäurechlorid auf salzsaures Phenylhydrazin. Auch durch Einwirkung von Succinylchlorid und dessen Homologen, sowie von Fumarsäurechlorid auf Acetylphenylhydrazin scheinen ähnliche Verbindungen zu entstehen. Ich möchte mir diese Reactionen vorbehalten. Michaelis.

Das Phenylorthopiperazon wird durch Erhitzen mit Salzsäure oder wässrigem Alkali leicht in Phenylhydrazin und Bernsteinsäure übergeführt. Erhitzt man es im Destillationskölbchen, so geht über 360° ein braunes Oel über, das allmählich erstarrt und beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser reines, bei 158° schmelzendes  $\alpha$ -Succinylphenylhydrazid liefert. Es findet also bei der Destillation molekulare Umlagerung in die isomere Verbindung statt. Destilliert man dagegen das Phenylpiperazon unter vermindertem Druck, so geht es bei 240° unter 10 mm Druck unverändert über. Unterwirft man ein Gemisch desselben mit der zehnfachen Menge Zinkstaub der Destillation, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei der Rectification zuerst Wasser und Anilin, dann  $\alpha$ -Succinylphenylhydrazid und ein dickes (in Alkohol leicht lösliches und dadurch von letztgenannter Verbindung trennbares) Oel liefert, das sich nicht in verdünnter, leicht in concentrirter Salzsäure löste und einen mit alkoholischer Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färbte. Vielleicht enthielt dasselbe das zu erwartende Phenylorthopiperazin, jedenfalls aber nicht ganz rein, sondern durch eine stickstoffreichere Verbindung verunreinigt, da eine Stickstoffbestimmung 21.6 pCt. Stickstoff ergab, während die Formel  $C_{10}H_{14}N_2$  nur 17.3 pCt. Stickstoff verlangt.

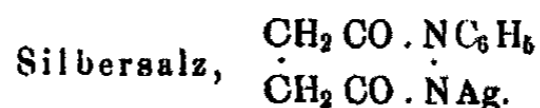
Die Constitution der beschriebenen Verbindung ist mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die angegebene Formel bezw. durch den Namen Phenylorthopiperazon ausgedrückt, doch ist die Möglichkeit einer anderen Atomanordnung wie z. B.

$$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \end{array}$$

nicht ganz von der Hand zu weisen.

#### Salze des 1-Phenyl-3,6-o-piperazons.

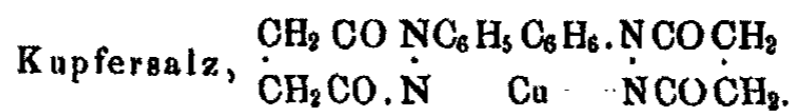
Die Salze des Piperazons sind, soweit wir dieselben untersucht haben, sämmtlich in Wasser löslich. Das Silbersalz und Kupfersalz krystallisiren, während die Lösungen des Blei- und Baryumsalzes gummiartig eintrocknen.



Zur Darstellung dieses Salzes erhitzt man eine wässrige Lösung des Piperazons mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd, filtrirt und dampft ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Silbersalz in farblosen, büschelförmig gruppirten Kryställchen aus.

Analys. Ber. Procente: Cl 36.36.  
Gef. » » 36.48.

Das Salz ist auch in Alkohol löslich.



Das Kupfersalz wird, wie das vorherbeschriebene, durch Kochen von frisch gefälltem, völlig ausgewaschenen Kupferhydroxyd mit dem

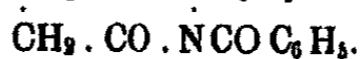
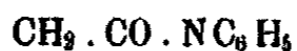
Piperazon und Wasser erhalten. Aus dem Filtrat scheidet es sich beim Verdunsten im Exsiccator in grünen Kryställchen aus.

Analyse: Ber. Procente: Cu 14.28.

Gef. » » 14.01.

Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

1-Phenyl-2-benzoyl-3,6-o-piperazon,



Ebenso leicht wie das in unserer ersten Mittheilung beschriebene Phenylacetyl-piperazon lässt sich auch die Benzoylverbindung erhalten. Man löst dazu metallisches Natrium in absolutem Alkohol und fügt die berechneten Mengen des Phenylpiperazons und Benzoylchlorids hinzu. Nach 24stündigem Stehen erhitzt man eine Zeit lang zum Sieden, filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und lässt verdunsten.

Die Benzoylverbindung scheidet sich dabei als beim Reiben leicht erstarrendes Oel ab und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: N 9.5.

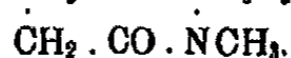
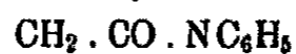
Gef. » » 9.2.

Das Phenylbenzoylorthopiperazon schmilzt bei 185°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt in weissen Blättchen.

Alkylderivate des Phenyl-o-piperazons.

Diese Verbindungen, bei denen das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch Alkyl ersetzt ist, lassen sich leicht durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silber- oder Natriumsalz erhalten. Sie krystallisiren gut und werden durch concentrirte Salzsäure oder Alkalien in offene Hydrazinderivate übergeführt.

1-Phenyl-2-methyl-3,6-o-piperazon,



1.2 g des Silbersalzes wurden in Alkohol gelöst und 1 g Jodmethyl hinzugefügt. Es schied sich sofort Jodsilber in reichlicher Menge aus, das nach einigen Stunden abfiltrirt wurde. Das Filtrat lieferte beim Verdunsten das methylirte Piperazon in noch dunkel gefärbten Kryställchen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Analyse: Ber. Procente N 13.7

Gef. » N 13.8.

Das Phenylmethylorthopiperazon schmilzt bei 180°, ist löslich in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Aether und Benzol.



1-Phenyl-2-äthyl-3,6-o-piperazon,  
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_2\text{H}_5$ .

0.24 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und 2 g des Phenylpiperazons und Jodäthyl im Ueberschuss hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen wurde eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten von dem reichlich ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Die Aethylverbindung scheidet sich dann als Oel aus, das beim Reiben allmählich erstarrt und durch Abpressen auf einer porösen Thonplatte und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Analyse: Ber. Procente N 12.9  
 Gef. » N 13.1.

Das Phenyläthylorthopiperazon bildet farblose bei 60.5° schmelzende Krystalle, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Sie werden durch Erhitzen mit Alkalien zersetzt und reduciren deshalb Fehling's Lösung beim Kochen.

1-Phenyl-2-benzyl-3,6-o-piperazon,  
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Das Phenylbenzylpiperazon wurde wie die Aethylverbindung unter Anwendung von 1.8 g Natrium, 15 g Piperazon und 15 g Benzylchlorid dargestellt. Aus der vom Chlornatrium abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt die Benzylverbindung in langen farblosen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente C 72.89, H 5.70, N 10.00  
 Gef. » C 72.70, H 5.90, N 10.07.

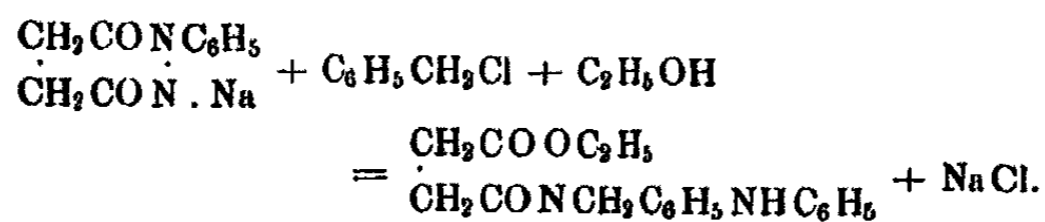
Die Verbindung schmilzt bei 159° und ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sie reducirt Fehling's Lösung in der Wärme.

Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäureäthylester,  
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Aus der Mutterlauge, die bei der Darstellung des eben beschriebenen Phenylbenzylpiperazons erhalten wird, krystallisirt eine zweite Verbindung, die bei 79° schmilzt, gegen verdünnte Säuren und Alkalien in der Kälte indifferent ist und sich bei der Analyse als der oben bezeichnete Ester ergab:

Analyse: Ber. Procente C 69.9, H 7.0, N 8.6  
 Gef. » » 69.5, » 7.2, » 8.8.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die alkoholische Lösung des Natriumsalzes des Piperazons war also zum Theil gleichzeitig 1 Mol. Alkohol mit in Reaction getreten:



Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure,  
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$   
 $\text{CH}_2\text{CONCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5.$

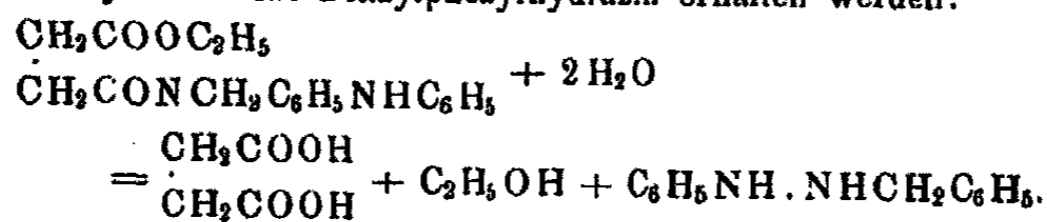
Erhitzt man den beschriebenen Ester kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge, so wird derselbe verseift. Durch Zusatz von Wasser, Verdampfen bis zur Entfernung des Alkohols und Uebersättigen mit Salzsäure wird die freie Hydrazinbernsteinsäure ausgeschieden und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente C 68.5, H 6.0, N 9.4  
 Gef. » » 68.1, » 6.3, » 9.7.

Die Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure bildet lange farblose Nadeln, die bei 142° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol und verdünntem Alkali leicht löslich sind. Die Verbindung reducirt Fehling's Lösung beim Erwärmen sehr energisch. Auch durch Erhitzen des Phenylbenzylpiperazons mit concentrirter Salzsäure scheint dieselbe Verbindung zu entstehen, die jedoch schon bei 135° schmolz.

Symmetrisches Benzylphenylhydrazin,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5.$

Durch weiteren Abbau der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure oder deren Ester musste aus diesen Bernsteinsäure (bezw. Alkohol) und das symmetrische Benzylphenylhydrazin erhalten werden:



Wir glauben die letztere Verbindung auch erhalten zu haben; da jedoch unsere Versuche nur mit einer nicht allzugrossen Menge Substanz ausgeführt werden konnten, so betrachten wir unsere Mittheilung über diese Verbindung nur als vorläufige.

Der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäureester wurde mit concentrirter Salzsäure so lange am Rückflusskühler gekocht, bis sich fast Alles gelöst hatte und nur wenige ölige, röthlich gefärbte Tropfen<sup>1)</sup> zurückgeblieben waren. Beim Abkühlen des Filtrats schied sich ein fester Körper in röthlich gefärbten Blättchen ab, die aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, farblos erhalten wurden. Sie er-

<sup>1)</sup> Diese ergaben sich als Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure.

gaben sich ihrem Chlorgehalt nach als salzsaures Benzylphenylhydrazin.

Analyse: Ber. Procents: Cl 15.1.  
Gef. » Cl 14.8.

Der Schmelzpunkt des Salzes lag bei 167–170°, war also fast identisch mit demjenigen des salzsauren unsymmetrischen Benzylphenylhydrazins, das bei 167° schmilzt<sup>1)</sup>. Das wie angegeben erhaltene Salz unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass es stets in Blättchen krystallisirt, während das Salz der unsymmetrischen Base nur in Nadeln krystallirt erhalten werden kann. Sehr wesentlich verschieden verhalten sich die symmetrischen und unsymmetrischen Hydrazine gegen Quecksilberoxyd, indem jene hierdurch zu Azoverbindungen, diese zu Tetrazonen oxydirt werden.

Um das Verhalten der aus Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure-ester erhaltenen Base in dieser Beziehung festzustellen, wurden 3 g dieses Esters wie vorhin angegeben verseift, die salzsaure Lösung mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, welche die symmetrische Base enthalten musste, wurde dann ohne weiteres mit gelbem Quecksilberoxyd behandelt, so lange bis neu zugesetzte Mengen desselben nicht mehr reducirt wurden. Beim Verdampfen des ätherischen Filtrats hinterblieb ein röthlich gefärbtes Oel, aus dem sich allmählich ein fester, weisser bei 200–201° schmelzender Körper abschied, der durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht von einer öligen Verbindung getrennt werden konnte. Letztere liess sich durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen. Diese Verbindung entspricht in ihre Eigenschaften dem von E. Fischer<sup>2)</sup> durch Oxydation des symmetrischen Aethylphenylhydrazins erhaltenen Azophenyläthyl und ist wahrscheinlich die entsprechende Benzylverbindung  $C_6H_5N:NCH_2C_6H_5$ . Der feste bei 200° schmelzende Körper gab bei der Analyse 13.7 pCt. N, während die obige Formel 14.2 pCt. verlangt. Wir halten denselben für eine mit dem Azokörper isomere durch Umlagerung entstandene Verbindung.

Die durch Verseifen des Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure-esters erhaltene Base, deren salzsaures Salz wir analysirten, entspricht also in ihrem Verhalten gegen Quecksilberoxyd einem symmetrischen Benzylphenylhydrazin und verhält sich ganz anders wie das unsymmetrische Hydrazin, das durch Quecksilberoxyd in das bei 109° schmelzende Diphenyldibenzyltetrazon übergeht.

Die weitere Untersuchung des symmetrischen Benzylphenylhydrazins behalten wir uns vor.

Rostock im März 1893.

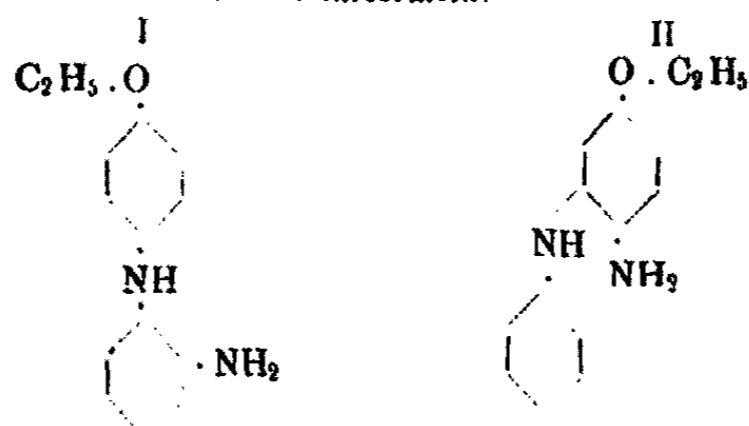
<sup>1)</sup> Michaelis u. Philips: Ann. d. Chem. 252, 287.

<sup>2)</sup> Fischer u. Erhardt: Ann. d. Chem. 209, 325.

184. P. Jacobson, F. C. Fertsch und W. Fischer: Untersuchungen über Reduktionsproducte von Azoverbindungen. II.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März 1892 von P. Jacobson.)

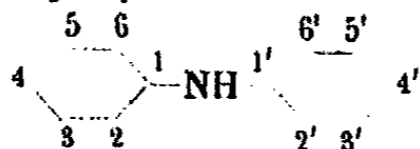
Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> berichteten P. Jacobson und W. Fischer über die Untersuchung einer Base, welche als Hauptproduct bei der Reduktion des Benzol-azo-phenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht. Es wurde nachgewiesen, dass diese schon früher von R. Bohn erhaltene Base aus der entsprechenden Hydrazoverbindung — dem Benzolhydrazophenetol,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  — durch einen eigenthümlichen Umlagerungsprocess hervorgeht, der als »halbe Benzidinumlagerung« interpretirt wurde. Durch ihre Reactionen erwies sich jene Base unzweideutig als ein Derivat des Orthoamidodiphenylamins, und bei Berücksichtigung ihrer Entstehung konnten nach diesem Befund nur zwei Structurformeln:



*o*-Amidophenyl-*p*-Phenetidin.

*m*-Anilido-*p*-Phenetidin.

als Ausdruck ihrer Constitution in Betracht kommen.<sup>2)</sup> Legt man der Bezeichnung von Diphenylamin-Derivaten — das Schema:



zu Grunde, so sind diese beiden Möglichkeiten als  
2-Amido-4'-Aethoxy-diphenylamin (I) und  
2-Amido-5'-Aethoxy-diphenylamin (II)

von einander zu unterscheiden.

In dieser Abhandlung theilen wir die Versuche<sup>3)</sup> mit, welche uns zu einer definitiven Entscheidung betreffs der Constitution der »Bohn'schen Base« geführt haben.

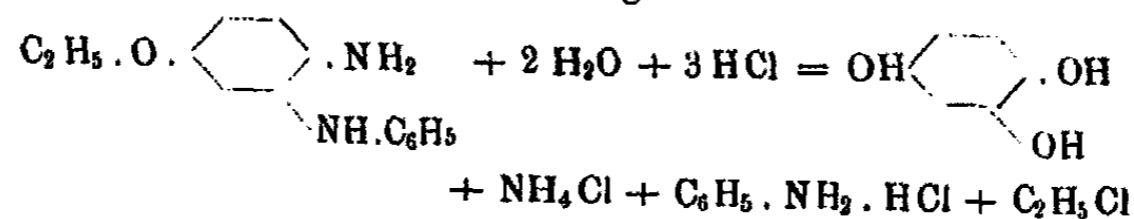
Einen wichtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage lieferte bereits die Untersuchung der Spaltung, welche die Bohn'sche Base

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 992 (1892).    <sup>2)</sup> l. c. S. 1006—1008.

<sup>3)</sup> Dieselben sind ausführlicher in den Dissertationen der Herren W. Fischer (Heidelberg 1892) und F. C. Fertsch (Heidelberg 1893) beschrieben.

erleidet, wenn man 5 g ihres Chlorhydrats mit 25 ccm 38procentiger Salzsäure und 25 ccm Wasser 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt. Das Rohr öffnet sich unter starkem Druck und Entweichen von Chloräthyl; der flüssige Rohrinhalt enthält eine dunkel gefärbte Substanz suspendirt, und die davon abfiltrirte salzsaure Lösung lieferte nun, als sie alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt wurde, ein stark ammoniak- und anilinhaltiges Destillat. Das Anilin wurde zunächst durch die Chlorkalk-Reaction erkannt. Da es uns aber darauf ankam, nachzuweisen, dass es als ein wesentliches Product der Spaltung in beträchtlicher Menge auftritt, so haben wir es auch in Substanz aus dem Destillat isolirt und erhielten 12 pCt. reines Anilin (auf die Menge des angewendeten Chlorhydrats berechnet).

Bei einer Betrachtung der beiden zur Wahl stehenden Formeln ist nun sofort ersichtlich, dass aus einer Verbindung der Formel I wohl kaum Anilin entstehen kann; die Formel II erklärt dagegen gut das Auftreten der beobachteten Spaltungsproducte — Ammoniak, Anilin und Chloräthyl —, wie die Gleichung:

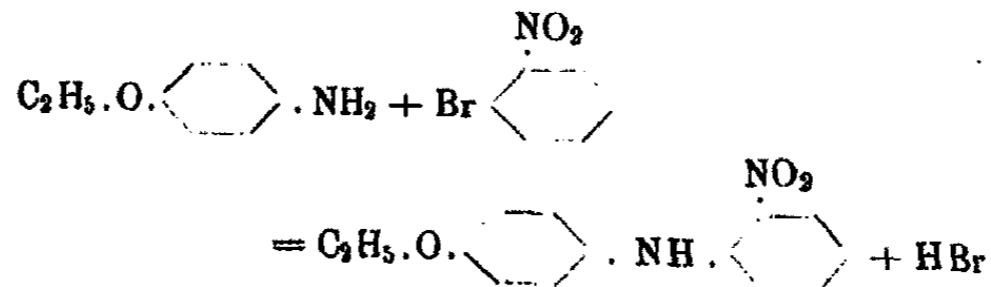


zeigt. Nach dieser Gleichung betrüge die theoretische Ausbeute an Anilin 35 pCt.

Sprach mithin das Resultat des Spaltungsversuchs auch schon deutlich zu Gunsten der Formel II, so haben wir uns doch bemüht, diese Formel auf noch sicherem Wege als richtig zu erweisen. Zu diesem Zwecke haben wir durch Reactionsreihen, welche die Constitution des Endproductes garantirten, die Verbindungen der Formeln I und II synthetisch dargestellt und sie mit der Umlagerungsbase des Benzol-hydrazo-phenetols verglichen.

#### I. Synthese des *o*-Amidophenyl-*p*-Phenetidins oder 2-Amido-4'-Aethoxy-diphenylamins.

Die Synthese gelang leicht, indem man Phenetidin mit Ortho-Bromnitrobenzol combinirte:



und in dem Reactionsproduct die Nitrogruppe reducirte.

**Orthonitrophenyl-Paraphenetidin** oder 2-Nitro-4'-Aethoxy-diphenylamin ( $C_2H_5O$ ) $C_6H_4$ .NH. $C_6H_4$ (NO<sub>2</sub>): 1 Th. Bromnitrobenzol wurde mit 1½ Th. Phenetidin und 1½ Th. Alkohol im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt — eine braune, dickflüssige Masse — wurde auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Phenetidin mit verdünnter Salzsäure digerirt. Als er nunmehr in heissem Alkohol gelöst wurde, schieden sich beim Erkalten der mit Thierkohle behandelten Lösung prächtige orangegelbe, prismatische Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 84° schmolzen und den der gewünschten Nitroverbindung entsprechenden Stickstoffgehalt zeigten.

Analyse: Ber. Procente: N 10.88.  
Gef. » » 10.89.

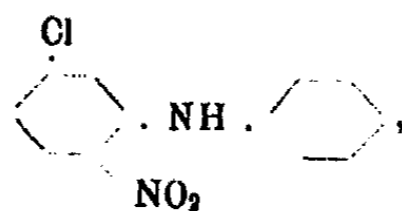
**Orthoamidophenyl-Paraphenetidin** oder 2-Amido-4'-Aethoxy-diphenylamin ( $C_2H_5O$ ) $C_6H_4$ .NH. $C_6H_4$ .NH<sub>2</sub>. Die Reduction der eben beschriebenen Nitroverbindung verlief unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure sehr leicht. Auf 1 g wurden 15 ccm einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38 procentiger Salzsäure verwendet. Nach beendigter Reduction schied sich beim Erkalten — ganz ähnlich wie bei der Reduction des Benzol-azophenetols<sup>1)</sup> — ein harziges Zinndoppelsalz ab, das in verdünnter Lösung entziunt wurde; aus der vom Schwefelzinn filtrirten Lösung fielen nach genügendem Einengen auf Zusatz von concentrirter Salzsäure reichliche Mengen eines Chlorhydrats aus. Die daraus in Freiheit gesetzte Base wurde durch Krystallisation aus vordünntem Alkohol gereinigt und analysirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31.  
Gef. » » 12.27.

Ueber die Eigenschaften der Base vergl. den Abschnitt III dieser Abhandlung.

## II. Synthese des *m*-Anilido-*p*-Phenetidins oder 2-Amido-5-Aethoxy-diphenylamins.

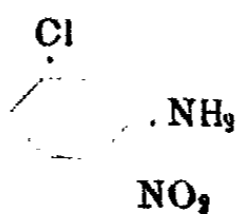
Für die Synthese dieser Base wählten wir das 2-Nitro-5-Chlor-diphenylamin:



welches bekanntlich nach Laubenheimer<sup>2)</sup> aus 1.3.4-Chlordinitrobenzol durch Einwirkung von Anilin in der Kälte erhalten wird, zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 994 (1892).    <sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 771 (1876).

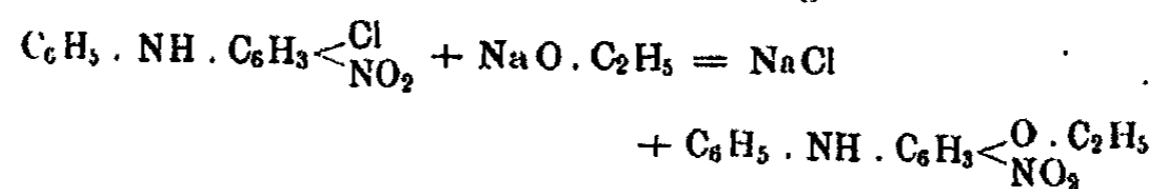
Ausgangspunkt; die Constitution dieser Verbindung kann als sicher festgestellt gelten, da das in analoger Reaction — nämlich aus Chlor-dinitrobenzol durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak — gebildete Chlornitroanilin <sup>1)</sup>):



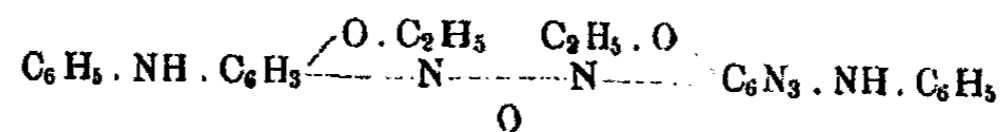
einerseits auch durch Nitrirung von *m*-Chloranilin <sup>2)</sup> entsteht und andererseits durch Einwirkung von Aethylnitrit <sup>1)</sup> in *p*-Chlornitrobenzol übergeht.

In diesem Nitrochlordiphenylamin tauschten wir durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche das Chloratom gegen Aethoxyl, darauf die Nitrogruppe gegen Amid aus und gelangten so zu dem gewünschten Amido-äthoxy-diphenylamin.

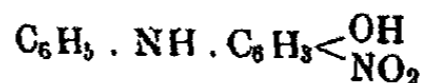
Zunächst wurde das Nitrochlordiphenylamin der Einwirkung von Natriumäthylat behufs Auswechslung des Chloratoms gegen Aethoxyl unterworfen; und zwar erhitzen wir je 3 g des Nitro-körpers in geschlossenen Röhren mit einer Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Alkohol 6 Stunden auf 120°. Die Untersuchung des Röhreninhalts zeigte, dass nur ein Theil (etwa 15 pCt.) der angewendeten Verbindung die gewünschte Umsetzung:



erlitten hatte; ein kleiner Theil war — augenscheinlich in Folge weiterer Einwirkung des Natriumäthylats — in die entsprechende Azoxyverbindung:



übergegangen; die Hauptmenge endlich (mehr als 50 pCt.) hatte ihr Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht und war in das Anilidonitrophenol:



verwandelt, welch' letzteres natürlich durch Aethylirung leicht in das entsprechende Anilidonitrophenetol übergeführt und auf diese Weise wieder für unsere Zwecke nutzbar gemacht werden konnte.

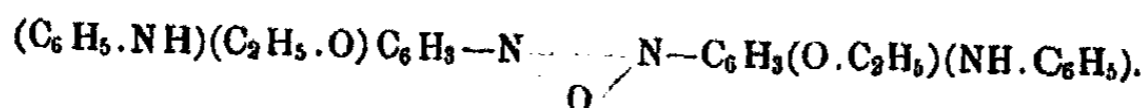
<sup>1)</sup> Laubenheimer, diese Berichte 9, 1826 (1876).

<sup>2)</sup> Beilstein und Kurbatow, Ann. d. Chem. 182, 105 (1876).

Wenn man den Röhreninhalt, der unter den obigen Reaktionsbedingungen erhalten wird, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, so scheidet sich zunächst das *m*-Anilido-*p*-Nitrophenetol (oder 2-Nitro-5-Aethoxy-diphenylamin)  $(C_6H_5.O)(NO_2)C_6H_3.NH.C_6H_5$  krystallinisch ab; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es gereinigt; es bildet schöne orangegelbe Nadelchen, schmilzt bei  $106-106.5^\circ$  und ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 65.09, H 5.44, N 10.88.  
Gef. » » 65.15, » 5.89, » 10.92.

Durch weiteren Wasserezusatz gewinnt man nun eine Fällung, die eine in Alkohol nicht so leicht lösliche Substanz enthält: das Dianilido-azoxy-phenetol



Nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol erhielten wir die Verbindung in hellgoldgelben schönen Nadelchen; sie schmilzt bei  $125^\circ$ , ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwerer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 71.74, H 6.00, N 11.99.  
Gef. » » 71.60, » 6.10, » 11.88.

Wenn man endlich die alkalisch-alkoholische Lauge, die auf weiteren Wasserezusatz keine Fällung mehr liefert, mit Schwefelsäure ansäuert, so erhält man das Hauptproduct der Reaction — das *m*-Anilido-*p*-Nitrophenol oder 2-Nitro-5-Oxydiphenylamin  $(OH)(NO_2)C_6H_3.NH.C_6H_5$  — als rothbraunen krystallinischen Niederschlag. Die Verbindung schmilzt bei  $165^\circ$ , ist in Alkohol leicht löslich und schießt daraus in rothbraunen, zu Würzchen vereinigten Krystallen an; schwerer löslich ist sie in Benzol, aus welchem Lösungsmittel sie in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.21.  
Gef. » » 12.29.

Durch Behandlung mit Bromäthyl und Natriumäthylat in alkoholischer, am Rückflusskühler siedender Lösung liess sie sich vollkommen glatt in das oben beschriebene Anilidonitrophenetol überführen. Die Hauptmenge des für unsere Versuche nothwendigen Materials wurde auf diese Weise bereitet.

Die Reduction des Anilidonitrophenetols zu *m*-Anilido-*p*-Phenetidin (oder 2-Amido-5-Aethoxydiphenylamin)  $(C_6H_5.O)(NH_2)C_6H_3.NH.C_6H_5$  wurde mittels alkoholischen Schwefelammoniums in geschlossenem Rohr ausgeführt<sup>1)</sup>, nachdem sich gezeigt hatte, dass das Gemisch von Zinnchlorür bzw. Zinn und Salzsäure selbst unter

<sup>1)</sup> Vgl. Schöpff, diese Berichte 23, 1842 (1890).



Zusatz von Alkohol die Reduction nur äusserst langsam bewirkt. Je 0.5 g des Nitrokörpers wurden mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung, welche letztere in 100 ccm etwa 11 g Schwefelammonium enthielt, 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in eine Schale gebracht, der Alkohol verjagt, der Rückstand etwa 20 Minuten mit sehr verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt; der in Salzsäure unlösliche Theil erwies sich als reiner Schwefel; die davon filtrirte salzsaure Lösung wurde im Kohlensäurestrom auf ein kleines Volum eingeeengt, worauf nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat der entstandenen Base reichlich ausfiel. Aus dem salzsauren Salze wurde durch Natronlauge die freie Base zunächst milchig abgetrennt; nachdem sie durch kurzes Stehen flockig und filtrirbar geworden war, wurde sie aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31.

Gef. " " 12.48.

Ueber die Eigenschaften der Base vergl. den folgenden Abschnitt.

### III. Vergleich der Bohn'schen Base mit den beiden synthetischen Basen.

Behufs Entscheidung der Frage, um die es sich bei unseren Versuchen handelte, musste die Untersuchung der beiden Basen, deren Darstellung im Vorstehenden beschrieben ist, weiter ausgedehnt werden, als anfänglich beabsichtigt war. Denn es zeigte sich, dass die beiden isomeren Basen — *o*-Amidophenyl-*p*-Phenetidin und *m*-Anilido-*p*-Phenetidin — in freiem Zustand sowohl wie auch als Chlorhydrate an ihren äusseren Eigenschaften kaum von einander zu unterscheiden sind. Beide krystallisiren in farblosen Nadeln, die sich an der Luft schwach violett färben; beide schmelzen bei 95°; die Chlorhydrate beider Basen sind in Wasser ziemlich leicht löslich, werden aber durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung als voluminöse Niederschläge ausgefällt. Genau die gleichen Eigenschaften zeigt auch das Umlagerungsproduct des Benzolhydrazophenetols — die Bohn'sche Base; es war somit zwar schon durch diese Feststellungen eine werthvolle Bestätigung der früher für ihre Bildung und Constitution gegebenen Interpretation<sup>1)</sup> gewonnen; allein für die definitive Auswahl unter den beiden möglichen Formeln erschien es unbedingt erforderlich, die beiden synthetischen Basen auch in ihren Umwandlungen zu studiren und an den Eigenschaften ihrer Derivate, womöglich gröbere, den Vergleich erleichternde Unterschiede aufzufinden. Die Ergebnisse der dahin zielenden Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1006—1007 (1892).

	I. <i>o</i> -Amidophenyl- <i>p</i> -Phenetidin.	II. <i>m</i> -Anilido- <i>p</i> -Phenetidin.
Verhalten gegen Eisenchlorid in salzsaurer Lösung.	Mit wenig Eisenchlorid intensive Rothfärbung, mit mehr Eisenchlorid rothbrauner Niederschlag; durch Zusatz von conc. Salzsäure wird die Färbung nur etwas intensiver, ändert aber ihre Nuance nicht.	Rothviolette Färbung, auf Zusatz von mehr Eisenchlorid intensiver werdend; durch Zusatz von conc. Salzsäure Umschlag in blauviolette Färbung.
Eigenschaften des Azimids.	Krystallisirt aus Ligroin in derben Spiessen, schmilzt bei 95—96°.	Krystallisirt aus Ligroin in Tafeln, schmilzt bei 107°.
Eigenschaften der Methenylverbindung.	Krystallisirt aus Ligroin in Täfelchen, schmilzt bei 79—80°.	Krystallisirt aus Ligroin in Täfelchen, schmilzt bei 77°.
Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung.	Bleibt beim Erhitzen auf dem Wasserbade der Hauptmenge nach unverändert; liefert beim Erhitzen unter Druck auf 150° eine Verbindung, welche aus Alkohol sich als schweres, aus kleinen Täfelchen bestehendes Krystallpulver abscheidet und bei 227° schmilzt.	Reagirt glatt beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; das Reactionproduct krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, leichten Nadeln und schmilzt bei 228°.
Eigenschaften der durch Condensation mit Benzil entstehenden Azoniumbase.	Sintert bei 170°, schmilzt bei 175—180°, löst sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrothbrauner Farbe.	Schmilzt zunächst bei 144° bis 147°, beginnt aber gleich wieder zu krystallisiren und schmilzt dann erst bei 164° bis 165°; löst sich in conc. Schwefelsäure mit himbeerrother Farbe.

Bei einem Vergleich der beiden Columnen fällt es auf, dass die beiden isomeren Basen, die in freiem Zustand gleichen Schmelzpunkt und gleichen Krystallhabitus zeigen, diese überraschende Aehnlichkeit auch in Gestalt einiger Derivate — man vergleiche die Methenylverbindungen — hervortreten lassen.

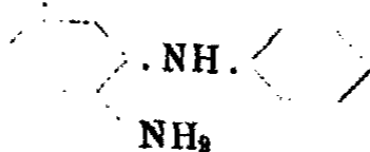
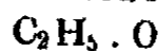
Allein andererseits ergeben sich doch auch markante Unterschiede; man beachte namentlich das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, die Eigenschaften des Azimids und des Benzilderivats.

Mit Hülfe dieser Unterschiede konnte die eingangs gestellte Frage beantwortet werden. Man braucht nur die in der ersten Abhandlung <sup>1)</sup> gegebene Charakteristik der Bohn'schen Base durchzusehen, um in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25. 992 ff. (1892).

dem Verhalten dieser Base alle in der Columne II für das *m*-Anilido-*p*-Phenetidin aufgeführten Merkmale getreu wiederzufinden.

Damit ist die Frage nach der Constitution der Bohn'schen Base gelöst; diese Base, welche als Hauptproduct bei der Umlagerung der Benzolhydrazophenetols  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  auftritt, ist als *m*-Anilido-*p*-Phenetidin oder 2-Amido-5-Aethoxydiphenylamin:



aufzufassen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

135. P. Jacobson, F. Henrich und J. Klein: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. III.  
(Eingegangen am 16. März.)

In den beiden vorangehenden Abhandlungen<sup>1)</sup> ist der Beweis erbracht, dass das Hauptproduct der Umlagerung des Benzolhydrazophenetols ein Derivat des Orthoamidodiphenylamins ist. Schon in der ersten Abhandlung<sup>2)</sup> wurde indess erwähnt, dass bei der Reduction des Benzolazophenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure noch eine zweite Base entsteht, welche ebenfalls dem Benzolhydrazophenetol isomer und daher als Umlagerungsproduct desselben anzusehen ist. Diese zweite, nur in verhältnissmässig geringer Menge gebildete Base, welche von W. Fischer<sup>3)</sup> zuerst beobachtet und analysirt, aber nicht näher untersucht wurde, soll auf den folgenden Seiten geschildert werden.

I. Gewinnung und Eigenschaften der Base.

Die Reduction des Benzolazophenetols führten wir in Portionen von je 5 g aus. In 80 g einer gelinde erwärmten Zinnchlorürlösung (40 g Zinnchlorür auf 100 ccm concentrirter Salzsäure) wurde diese Menge in kleinen Theilen eingetragen; nach erfolgter Lösung wurde schliesslich noch einige Minuten gekocht. Die auf diese Weise aus 20—30 Einzelversuchen gewonnenen farblosen Lösungen wurden vereinigt und schieden nach dem Erkalten in bedeutender Menge das harzige Zinndoppelsalz<sup>4)</sup> ab, welches die Bohn'sche Base enthält;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 992 (1892) und die vorstehende Abhandlung. <sup>2)</sup> S. 996.

<sup>3)</sup> Inaugural-Dissertation (Heidelberg 1892), S. 14—16.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 994 (1892).

die Lauge wurde davon abgegossen und blieb nun längere Zeit stehen. Es fiel dann allmählich das krystallinische Zinndoppelsalz, welches die neue, hier zu beschreibende Base enthält, ebenfalls in sehr bedeutender Quantität aus, so dass man hoffen durfte, eine beträchtliche Menge dieser zweiten Base zu erhalten. Allein jenes Zinndoppelsalz besitzt offenbar nicht die gewöhnliche Zusammensetzung der Zinndoppelchloride organischer Basen, sondern muss viel zinnreicher sein. Das Entzinnen der wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff — bekanntlich auch sonst nicht gerade eine rasch verlaufende Operation — erforderte in diesem Falle geradezu auffallend lange Zeit und sehr starke Verdünnung; es fielen wohl gewaltige Massen von Schwefelzinn nieder, aber die davon filtrirte Lösung enthielt verhältnissmässig geringe Mengen der organischen Base.

Die entzinnte Lösung wurde zunächst im Kohlensäurestrom auf etwa die Hälfte concentrirt und darauf mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Nach ganz kurzer Zeit beginnt nun die Abscheidung eines prächtig krystallisirten Quecksilberdoppelchlorids in glänzenden, farblosen Blättchen, die sich an der Luft leicht färben. Die Verwandlung in dieses Doppelsalz erwies sich als sehr geeignet für die Reindarstellung der neuen Base. Wenn man die heisse wässrige Lösung desselben mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Quecksilbersulfids eine Lösung des Chlorhydrats, aus welcher in der Kälte durch Ammoniak die Base schon in krystallinischer Form gefällt wird. Zur Reinigung krystallisirt man sie aus Ligroin oder aus verdünntem Alkohol um.

Die Ausbeute betrug bei einem Versuch, der mit 145 g Benzolazophenetol unternommen war, 5 g reine Base; die Abscheidung des krystallinischen Zinndoppelsalzes (vergl. oben) hatte in diesem Falle ziemlich bald begonnen und war nach einigen Tagen unterbrochen worden. Bei einem späteren Versuch erhielten wir aus 120 g Azokörper 6 g Base; das krystallinische Zinndoppelsalz hatte hier erst nach mehreren Tagen sich auszuscheiden begonnen und war erst nach dreimonatlichem Stehen der salzsauren Lösung gesammelt worden.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_{14}H_{16}N_2O$ :

Ber. Procente: C 73.63, H 7.03, N 12.31.

Gef. » » 73.77, » 7.20, » 11.92.

Die Base krystallisirt in hübschen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft rasch färben, schmilzt bei  $98-99.5^\circ$  und ist in Alkohol sehr leicht, in Ligroin selbst in der Wärme nicht gerade leicht löslich. Von der Bohn'schen Base unterscheidet sie sich wesentlich dadurch, dass ihr Chlorhydrat in verdünnter Salzsäure keineswegs sehr schwer löslich ist und daher beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure nicht so leicht gefällt wird, in besonders prägnanter Weise

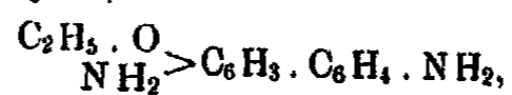
aber durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen salpetrige Säure.

Mit Eisenchlorid giebt die verdünnte salzsaure Lösung zunächst eine intensive Blaufärbung, welche schon durch Zusatz von mässig concentrirter Salzsäure wieder verschwindet.

Ganz eigenthümlich ist das Verhalten gegen salpetrige Säure. Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung mit einem Tropfen Natriumnitrit, so tritt eine tief dunkelviolette Färbung auf; fügt man tropfenweise mehr Nitrit hinzu, so hellt sich die Flüssigkeit auf, und man erhält schliesslich eine klare goldgelbe Lösung.

## II. Die Constitution der Base.

Durch die Untersuchung der Bohn'schen Base hatte es sich gezeigt, dass das Benzolhydrazophenetol seiner Hauptmenge nach die »halbe Benzidinumlagerung« erleidet. Wir vermutheten zunächst in der als Nebenproduct der Umlagerung auftretenden Base, um die es sich in dieser Abhandlung handelt, das Resultat einer eigentlichen Benzidinumlagerung. Wir glaubten, dass dieser Base nun die Formel eines Aethoxydiphenylins,



zukommen möchte, welche früher fälschlich der Bohn'schen Base zuertheilt war.

Als wir indess Versuche anstellten, diese Auffassung durch Diazotirung und Ueberführung in den entsprechenden Dioxykörper,



zu stützen, machten wir Beobachtungen, die zu einer ganz anderen Constitutionsauffassung führten und für den weiteren Gang unserer Untersuchung entscheidend wurden.

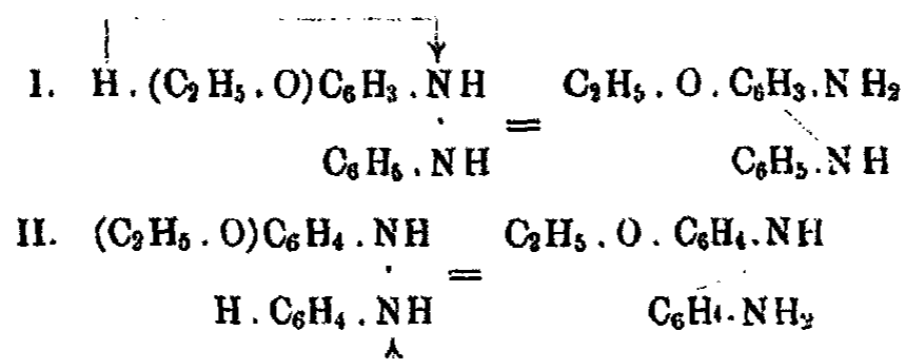
Wir hatten — entsprechend jener Auffassung — die Base in salzsaurer Lösung mit 2 Molekülen Nitrit diazotirt und die vermeintliche Tetrazolösung gekocht. Unter Stickstoffentwicklung war die Abscheidung eines Products erfolgt, welches sich aber bei den Reinigungsversuchen als höchst unerfreulicher Natur erwies. Wir hofften nun, vielleicht bei der Zersetzung der Tetrazolösung durch längeres Stehen in der Kälte günstigere Resultate zu erzielen und liessen daher eine diazotirte Probe über Nacht stehen. Am folgenden Tage fanden wir in der That eine prächtige Krystallisation von langen gelben Nadeln vor, deren Verhalten indess keineswegs auf den erwarteten Dioxykörper passte; diese Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich waren, erwiesen sich vielmehr sogleich als ein salzsaures Salz, da ihre Lösung mit Silbernitrat eine reichliche Chlorsilberfällung lieferte. Die nächstliegende Vermuthung, dass ein Diazo-

chlorid (bezw. Tetrazochlorid) vorliegen möchte, wurde bald zur Gewissheit; denn es zeigte sich, dass die wässrige Lösung der Substanz mit alkalischer Phenol- und  $\alpha$ -Naphthollösung sehr intensive Färbungen giebt und beim Versetzen mit Alkali — wobei zunächst ein gelber harziger Niederschlag abgeschieden wird — und darauffolgendem gelindem Erwärmen reichlich Stickstoff entwickelt.

Aber andererseits zeigte jene schön krystallisirte Verbindung doch wieder Eigenschaften, die man von einem dem Aethoxydiphenylin entsprechenden Tetrazochlorid nicht erwarten konnte. Sie ist intensiv gelb gefärbt und besitzt eine für Diazoverbindungen höchst auffallende Beständigkeit; ohne jede Schwierigkeit lässt sie sich aus warmem Wasser umkrystallisiren; kleine Mengen ihrer wässrigen Lösung konnten sogar einige Zeit über der freien Flamme gekocht werden, ohne dass eine Veränderung wahrnehmbar war.

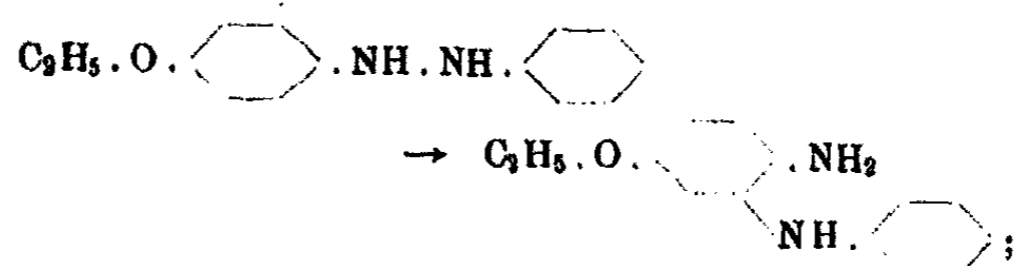
Aehnliche Beobachtungen sind nun von Ikuta<sup>1)</sup> bei der Diazotirung des Paraamidodiphenylamins gemacht worden. Ikuta beschreibt das Diazosulfat dieser Base als goldgelbe Nadeln, die aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Diese Analogie legte uns die Erwägung nahe, ob nicht in unserer Base ein Derivat des Paraamidodiphenylamins vorliegen möchte.

Wie ein solches durch Umlagerung des Benzolhydrazophenetols entstehen könnte, ist auf Grund der Erklärung, die früher<sup>2)</sup> für die Bildung der Bohn'schen Base gegeben wurde, leicht einzusehen. Es ist daselbst schon darauf hingewiesen, dass für die »halbe Benzidinumlagerung« jener Hydrazoverbindung zwei Alternativen bestehen:



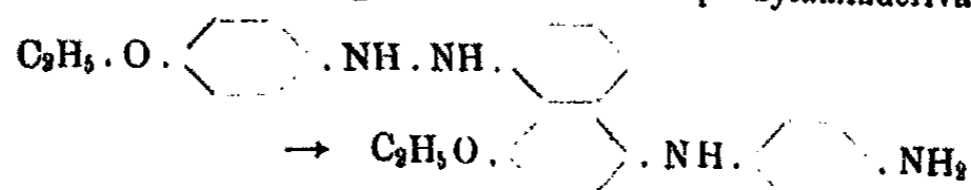
Im ersten Fall greift der äthoxylfreie Benzolkern mit der zugehörigen Imidgruppe in den äthoxylhaltigen Kern ein; da er hier die Parastellung zur stickstoffhaltigen Gruppe, welche ja nach allen unseren Erfahrungen bei derartigen Substitutionen bevorzugt wird, besetzt findet, so ist es von vornherein zu erwarten, dass er die Orthostellung aufsucht:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 243, 281 (1888). <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1007 (1892).



dieser Vorgang wird durch die Bildung der Bohn'schen Base realisiert und stellt die Hauptreaction dar.

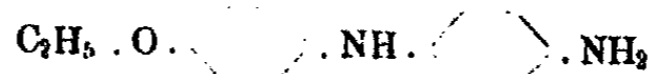
Im zweiten Fall dagegen greift der äthoxylhaltige Benzolkern in den äthoxylfreien Kern ein, welcher letzterer in der Para-Stellung zur stickstoffhaltigen Gruppe kein den Eintritt hinderndes Substituens enthält; wenn mithin die Reaction überhaupt nach dieser Richtung verläuft, so ist die Bildung eines Para-Amidodiphenylaminderivats:



zu erwarten. Diesem Vorgang konnte die als Nebenproduct auftretende Base, die uns hier beschäftigt, ihre Entstehung verdanken.

Um diese Auffassung, nach welcher unsere Base als

4-Aethoxy-4'-Amidodiphenylamin,



erscheint, zu begründen, beschlossen wir zunächst, durch möglichst viele Reactionen zu ermitteln, ob die Base Stickstoff in zweierlei Form enthält; da obige Formel eine Imidgruppe und eine Amidgruppe aufweist, so musste bei solchen Vorgängen, zu deren Eintritt die Amidgruppe im Gegensatz zur Imidgruppe befähigt, nur die Hälfte des vorhandenen Stickstoffs in Reaction treten.

Wir haben nun nachgewiesen, dass

- 1) das aus wässriger Salzsäure krystallisirende Chlorhydrat auf 1 Molekül der Base nur 1 Molekül Salzsäure enthält,
- 2) bei der Acetylirung der Base mit Eisessig ein Monoacetyl-Derivat, bei der Acetylirung mit Acetylchlorid dagegen ein Diacetyl-Derivat entsteht,
- 3) nur die Hälfte des Stickstoffs in diazotirbarer Form gebunden ist,
- 4) bei der Einwirkung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff die Reaction zwischen 2 Mol. Base und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff verläuft, und endlich
- 5) bei der Einwirkung von Aldehyden, auch wenn dieselben im Ueberschuss angewendet werden, nur einmal der Rest des Aldehyds in das Molekül der Base eintritt.

Im Folgenden geben wir kurz eine Beschreibung der Versuche, auf welche sich die eben ausgesprochenen Sätze stützen.

Das Chlorhydrat der Base fällt beim Erkalten der warmen, salzsauren Lösung von mässiger Concentration in Form farbloser Nadeln, die sich an der Luft allmählich dunkel färben, aus. Ueber Kalk getrocknet, zeigte es den der Formel  $C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl$  entsprechenden Chlorgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.40,  
Gef. » » 13.16.

Das Monacetyl-Derivat wird gewonnen, wenn man die Base mit überschüssigem Eisessig mehrere Stunden kocht, darauf mit Wasser fällt; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzenden Nadeln und schmilzt bei  $134^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_2O_2$ .  
Procente: C 71.04, H 6.68, N 10.40.  
Gef. » » 71.31, » 6.59, » 10.58.

Das Diacetyl-Derivat wurde durch halbstündiges Erhitzen der Base mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade, Zersetzen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol dargestellt; es bildet scharf begrenzte, rechteckige Täfelchen und schmilzt bei  $175-176^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}N_2O_2$ .  
Procente: C 69.40, H 6.12, N 9.03.  
Gef. » » 69.18, » 6.52, » 8.95.

Zur Herstellung des Diazochlorids wurde absichtlich auf 1 Mol. der Base nicht 1 Mol. Nitrit angewendet, sondern die doppelte Menge; denn es sollte durch diesen Versuch ja dargethan werden, dass auch bei Gegenwart von überschüssiger salpetriger Säure nur eine Diazo-, nicht eine Tetrazoverbindung entsteht. Die Base wurde in salzsäurehaltigem Wasser zu einer nicht zu verdünnten Lösung, die beim Erkalten das Chlorhydrat theilweise ausfallen liess, gelöst. Unter Eiskühlung liess man nun die Nitritlösung zutropfen; jeder Tropfen verursachte zunächst eine intensiv violette Färbung, welche beim Umschütteln verschwindet, während sich ein amorpher brauner Niederschlag abscheidet; diese Erscheinung wiederholte sich so lange, bis etwa 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Base zugesetzt war; während die zweite Hälfte der Nitritlösung zutropfte, verschwand allmählich der Niederschlag, und es resultirte schliesslich eine fast klare gelbe Lösung. Von einer geringen Menge brauner Flocken wurde abfiltrirt, und nun begann im Filtrat sofort die Abscheidung des schön krystallisirenden Diazochlorids, welche man durch etwa einstündiges Stehen in Eiswasser sich vollenden liess. Die Krystalle — hellgelbe Blättchen — wurden abgesaugt, aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt und über Nacht im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Da die Verbindung immerhin sich bei längerem Stehen zu verändern



beginnt, unterliessen wir es, das Trocknen längere Zeit bis zur Gewichtsconstanz fortzusetzen. Die Analyse lieferte wohl aus diesem Grunde etwas zu niedrige Werthe, die aber nichtsdestoweniger unzweifelhaft darthun, dass Stickstoff und Chlor in dem Atomverhältniss von 3 : 1 zugegen sind:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_3OCl$ .

Procente: N 15.29, Cl 12.36.

Gef. » » 14.73, » 12.33.

Die Zahlen würden noch besser stimmen, wenn man annimmt, dass die Diazoverbindung mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt (Ber. Proc.: 14.35 N, 12.08 Cl).

Auf die ungewöhnliche Beständigkeit dieser Diazoverbindung ist oben schon hingewiesen worden; es sei hier hinzugefügt, dass Kupferpulver, in ihre kalte wässrige Lösung eingetragen, keine Stickstoffentwicklung veranlasst. Indessen darf nicht unerwähnt bleiben, dass beim Kochen einer etwas grösseren Menge der Lösung nach ganz kurzer Zeit Stickstoffentbindung und Abscheidung eines Niederschlags erfolgte, während kleinere Mengen sich ohne Veränderung einige Zeit kochen lassen.

Der Sulfoharnstoff wurde erhalten, indem  $\frac{1}{2}$  g der Base, in wenig Alkohol gelöst, mit 2 g Schwefelkohlenstoff durch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wobei sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelte; nach dem Verjagen des Alkohols und Schwefelkohlenstoffs blieb eine gelbliche krystallinische Masse zurück, welche aus Alkohol in Form gelblichgrauer Nadelchen vom Schmp. 155—156° krystallisirte.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{15}N_2O)_2CS$ .

Procente: N 11.23, S 6.40.

Gef. » » 11.54, » 6.40.

Ein Monobenzylidenderivat resultirte, als die Base mit etwas mehr als der zwei Molekülen entsprechenden Menge Benzaldehyd durch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde; die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle zeigten nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 109—110°.

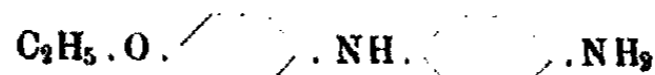
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}NO(N:CH.C_6H_5)$ .

Procente: N 8.86.

Gef. » » 9.23.

Durch die Zusammensetzung der eben beschriebenen Derivate ist bewiesen, dass unsere Base nur eine primäre Amidgruppe im Molekül enthält; dass das zweite Stickstoffatom in Form einer Imidgruppe gebunden ist, wird hiernach sehr wahrscheinlich. Mit einem Orthodiamin haben wir es nicht zu thun, da die Acetylierung nicht eine Anhydrobase, die Diazotirung nicht ein Azimid entstehen lässt. Dagegen erscheint die Annahme, dass Imid- und Amidgruppe in der

Parastellung zu einander stehen, in Rücksicht auf die völlige Analogie in dem Verhalten unserer Base mit dem *p*-Amidodiphenylamin durchaus berechtigt; zur Stütze derselben kann noch hinzugefügt werden, dass die Base, in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat kurze Zeit erwärmt, einen intensiven Chinongeruch entwickelt. Die oben entwickelte Formel:

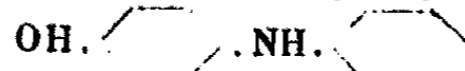


erklärt demnach das Verhalten unserer Base in allen Stücken.

III. Synthetische Gewinnung der Base.

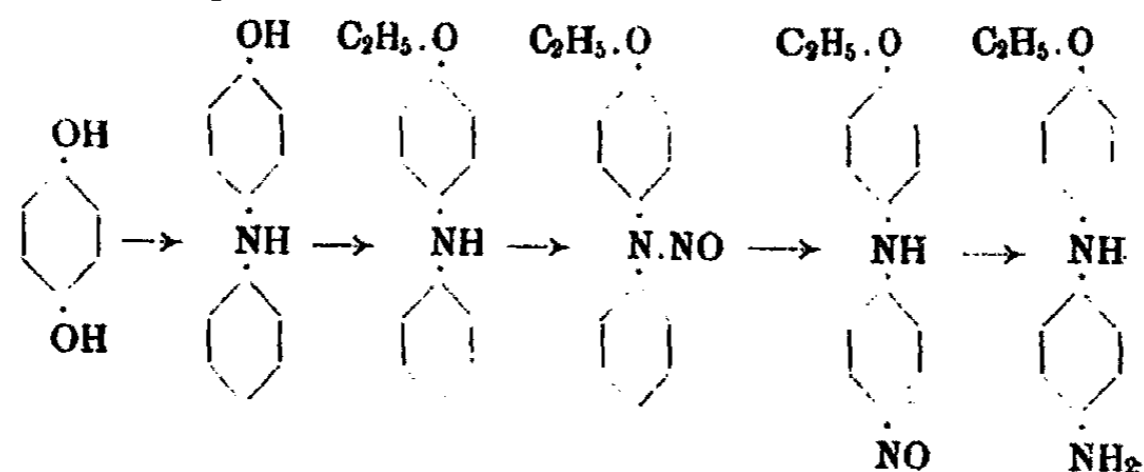
Um die Constitutionsauffassung, welche durch die im Abschnitt II beschriebenen Versuche gewonnen war, endgültig zu begründen, suchten wir einen Weg, der uns durch synthetische Reactionen von gut studirtem Verlauf als Endproduct das 4-Aethoxy-4'-amidodiphenylamin liefern musste, und verglichen die so erhaltene Base mit dem Umlagerungsproduct des Benzolhydrazophenetols.

Durch Erhitzen von Hydrochinon mit Anilin und Chlorcalcium hat Calm<sup>1)</sup> bereits vor einiger Zeit das *p*-Oxydiphenylamin:



dargestellt. Der Aethyläther dieser Oxybase erschien uns als ein für unseren Zweck geeigneter Ausgangspunkt. Genau so, wie man vom Diphenylamin durch Nitrosirung, Umlagerung des Nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure und Reduction des durch die Umlagerung entstandenen *p*-Nitrosodiphenylamins zum *p*-Amidodiphenylamin gelangt<sup>2)</sup>, konnte man die Ueberführung des *p*-Aethoxydiphenylamins in *p*-Aethoxy-*p*-amidodiphenylamin zu verwirklichen hoffen.

In der That verlaufen die angedeuteten Reactionen überaus glatt, und die Synthese, die vom Hydrochinon aus zu der gewünschten Base über die folgenden Zwischenstufen:



führt, gelang daher ohne Schwierigkeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2799 (1883); 17, 2431 (1884).

<sup>2)</sup> Vergl. Ikuta, Ann. d. Chem. 248, 272 (1888).

Zur Darstellung des *p*-Oxydiphenylamins haben wir — entsprechend den Angaben von Calm — 10 g Hydrochinon mit 34 g Anilin und 20 g Chlorcalcium 8—10 Stunden auf 250—260° erhitzt, das Reactionsproduct aber in etwas einfacherer Weise, als es von Philip und Calm vorgeschrieben ist, verarbeitet. Wir haben es nämlich direct im Wasserstoffstrom fractionirt, auf diese Weise das niedrig siedende Anilin vom hochsiedenden Oxydiphenylamin getrennt und letzteres durch nochmalige Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt. Das so gewonnene Product ist für die Aetherificirung durchaus rein genug; ganz rein erhält man es durch Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn.

*p*-Aethoxydiphenylamin,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Eine möglichst concentrirte, alkoholische Lösung von *p*-Oxydiphenylamin (1 Mol.) wird mit einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl (etwas mehr als 1 Mol.) und metallischem Natrium (1 Atom) vermischt und bis zum Eintritt der neutralen Reaction (3—4 Stunden) gekocht. Nach dem Erkalten fügt man nochmals etwas Jodäthyl und Natriumäthylatlösung hinzu, um wieder bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction im Sieden zu erhalten. Wenn man nun die erkaltete Lösung nach Zusatz von etwas Kalilauge vorsichtig mit Wasser fällt, so scheidet sich der Aethyläther des Oxydiphenylamins in feinen Nadelchen ab. Man trocknet ihn auf Thon und reinigt ihn zweckmässig durch Destillation; die zwischen 340 und 360° übergehende Fraction liefert durch einmalige Krystallisation aus Ligroïn ein reines Präparat.

Analyse: Ber. Procente: C 78.84, H 7.06, N 6.59.

Gef. " " 78.71, " 7.34, " 6.73.

Das Aethoxydiphenylamin krystallisirt in langen, flachen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 73—74°, siedet völlig unzersetzt bei 348° (corr.); es löst sich sehr leicht in Aether und Benzol, bedeutend schwerer in Ligroïn; in mässig concentrirter Salzsäure löst es sich in der Wärme und scheidet sich beim Erkalten wieder in Form eines mit Wasser leicht zersetzlichen salzsauren Salzes ab.

*p*-Aethoxy-diphenylnitrosamin:  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ .

Das Aethoxydiphenylamin (1 Mol.) wird, in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, mit concentrirter Salzsäure (1 Mol. HCl) versetzt; zu dieser in einem Kältegemisch befindlichen Lösung giebt man tropfenweise unter fortwährendem Schütteln eine möglichst concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.), wobei das Gemisch sich zunächst grün, dann braunroth färbt. Man fällt nun das Nitrosamin durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der abgekühlten Lösung, wäscht es mit Wasser aus und krystallisirt es nach dem Trocknen auf Thon mehrmals aus Ligroïn um.

Analyse: Ber. Procente: C 69.38, H 5.80, N 11.60.  
 Gef. « » 69.23, « 5.95, « 11.84.

Das Nitrosamin krystallisirt in vortrefflich ausgebildeten, durchsichtigen, derben, kurzen Prismen, schmilzt bei 73--75°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich und zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

*p*-Aethoxy-*p*-Nitroso-diphenylamin,  
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$ .

Die Umlagerung des Nitrosamins wurde nach dem schönen Verfahren von Otto Fischer und Hepp<sup>1)</sup> ausgeführt; die von den genannten Autoren für die Herstellung des *p*-Nitroso-Methylanilins gegebene Vorschrift erwies sich auch in unserem Falle als direct anwendbar. Das salzsaure Salz der Nitrosobase schied sich in bläulich schimmernden Kryställchen ab; durch Digeriren mit kaltem Wasser und schwacher Sodalösung wurde es in die freie Base verwandelt, letztere durch Krystallisation aus Benzol gereinigt.

Analyse: Ber. Proc.: N 11.60; gef. Proc.: N 11.80.

Die Nitrosobase krystallisirt in schönen, grünen Blättchen, schmilzt bei 150--155°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht.

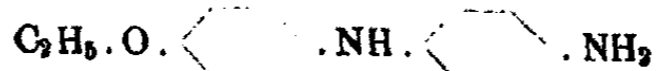
*p*-Aethoxy-*p*-Amido-diphenylamin,  
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

Die Reduction der eben beschriebenen Nitrosobase konnte mittels alkoholischen Schwefelammoniums genau nach der Vorschrift ausgeführt werden, welche Heucke<sup>2)</sup> für die Reduction des *p*-Nitrosodiphenylamins zu *p*-Amidodiphenylamin gegeben hat. Nach beendigter Reduction wurde das Aethoxy-Amidodiphenylamin mit Wasser ausgefällt und aus Ligroin umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.: N 12.31; gef. Proc.: N 12.41.

Die Base erwies sich nun durch ihren Schmelzpunkt, durch den Krystallhabitus, das Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen salpetrige Säure als durchaus identisch mit dem oben ausführlich charakterisirten Umlagerungsproduct des Benzolhydrazo-phenetols. Der Vergleich wurde zum Ueberfluss noch auf das Monacetyl- und Diacetyl-Derivat ausgedehnt.

Es ist demnach nunmehr erwiesen, dass die bei der Umlagerung des Benzolhydrazo-phenetols als Nebenproduct auftretende Base die Constitution des 4-Aethoxy-4'-Amido-diphenylamins:

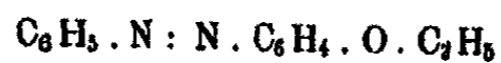


besitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2991 (1886).

<sup>2)</sup> Ann. 255, 188 (1889).

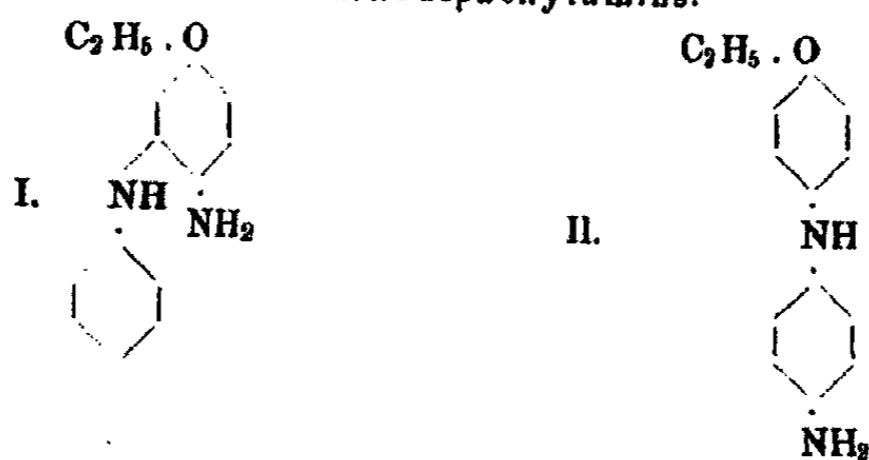
Die Versuche, welche in den beiden vorhergehenden Abhandlungen und in dieser Abhandlung mitgetheilt sind, geben nun einen klaren Ueberblick über die Vorgänge, welche sich abspielen, wenn Benzol-azo-phenetol:



in das warme Reductionsgemisch von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen wird.

Ein Theil des Azokörpers wird vollständig in Anilin und *p*-Phenetidin zerspalten; diese »Spaltungsbasen« konnten in einer Menge von ca. 25 pCt. isolirt werden.

Der grössere Theil dagegen wird nur bis zur Hydrazoverbindung reducirt, und diese Hydrazoverbindung erleidet nun die »halbe Benzidinumlagerung« in zweierlei Richtung; je nachdem der äthoxylhaltige oder der äthoxylfreie Kern ein Wasserstoffatom zur Sprengung der Hydrazogruppe hergiebt, entsteht ein Derivat des Ortho- oder des Para-Amidodiphenylamins:



Von diesen beiden »Umlagerungsbasen« entsteht die erste in überwiegender Menge — wir erhielten etwa 50 pCt. —, die zweite in geringer Menge — wir isolirten etwa 5 pCt.

Wir konnten demnach etwa 80 pCt. der Ausgangssubstanz in Form ihrer Umwandlungsproducte wiederfinden. Der Verlust von 20 pCt. wird leicht begreiflich erscheinen, da man ja für die Zerlegung derartiger Reactionsgemische in ihre Componenten keine quantitativen Methoden zur Verfügung hat. Er dürfte sich auf die angeführten vier Reactionproducte vertheilen und ihr relatives Mengenverhältniss, wie es sich in den obigen Zahlen ausdrückt, nicht wesentlich alteriren. Jedenfalls haben wir bei unseren recht zahlreichen Versuchen keine Beobachtung gemacht, die auf die Bildung noch anderer Reductionsproducte hindeutete.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

186. P. Jacobson: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. IV.

(Eingegangen am 16. März.)

In drei vorangegangenen Mittheilungen ist eingehend am Beispiel des Benzol-hydrazo-phenetols über eine bisher unbekannt Umlagerungsart der Hydrazoverbindungen berichtet worden. Von der gewöhnlichen Benzidin-Umlagerung, bei welcher die beiden mit der Hydrazogruppe verbundenen Benzolkern je ein Wasserstoffatom hergeben um aus der Hydrazogruppe zwei Amidgruppen zu bilden, unterscheidet sich diese neue Umlagerungsart dadurch, dass nur aus einem Benzolkern ein Wasserstoff entnommen wird, und demgemäss auch nur eine Amidgruppe entsteht; ich habe diesen Process daher als »halbe Benzidinumlagerung« bezeichnet. Die eigentliche Benzidinumlagerung führt zu Diamidderivaten des Diphenyls, die halbe Benzidinumlagerung zu Monamidderivaten des Diphenylamins, und zwar kann letztere sowohl Verbindungen vom Typus des Orthoamidodiphenylamins, wie auch des Paramidodiphenylamins entstehen lassen.

Gleichzeitig mit meiner ersten Mittheilung in diesen Berichten erschienen Arbeiten von Otto N. Witt und Christoph Schmidt<sup>1)</sup> und von E. Täuber<sup>2)</sup>, durch welche ebenfalls Umlagerungsproducte von Hydrazoverbindungen als Derivate des Ortho-Amidodiphenylamins erkannt wurden.

Nachdem somit dieser eigenartige Umlagerungsprocess von drei Seiten fast gleichzeitig an drei verschiedenen Beispielen beobachtet war, konnte man nicht daran zweifeln, dass er eine Reaction von allgemeinerer Geltung darstellt. Es sei auch daran erinnert, dass eine ganz ähnlich verlaufende Umlagerung bald darauf von Otto Fischer und Hepp<sup>3)</sup> beim Erhitzen von Azokörpern mit Eisessig beobachtet und zur Erklärung des Indulinbildungsprocesses herangezogen wurde.

Schon in meiner ersten Mittheilung stellte ich weitere Untersuchungen darüber in Aussicht, von welchen Umständen der Eintritt und Verlauf der halben Benzidinumlagerung abhängt. Ich habe seitdem mehrere Herren Praktikanten des hiesigen Universitätslaboratoriums zu Arbeiten über den fraglichen Gegenstand veranlasst und erlaube mir heute einige Resultate dieser Arbeiten ganz kurz mitzuthemen. Ein eingehender Bericht über die einzelnen Versuche<sup>4)</sup> wird später an anderer Stelle folgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1013.

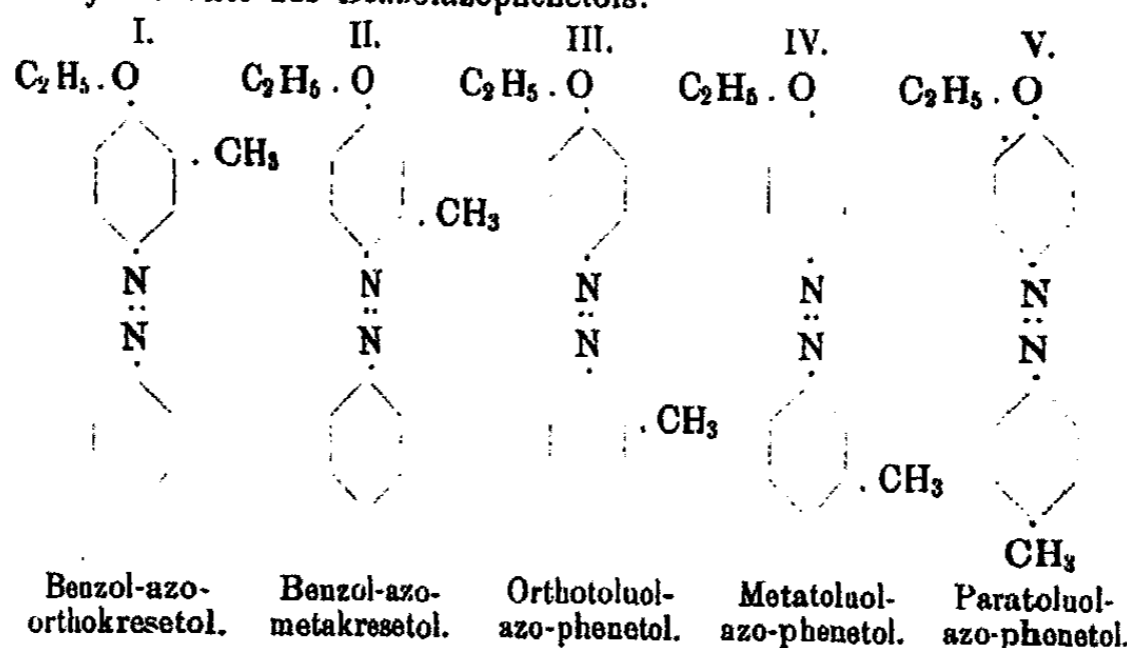
<sup>2)</sup> ebenda 1019.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2731.

<sup>4)</sup> Zum Theil sind dieselben schon ausführlich in den Dissertationen der Herren J. Klein (Heidelberg 1892), F. Marsden (Heidelberg 1892) und F. C. Fertsch (Heidelberg 1893) beschrieben.

Um die Ausdrucksweise bei Besprechung dieser Arbeiten zu erleichtern, schlage ich vor, die halbe Benzidinumlagerung fortan »Semidin-Umlagerung« zu nennen; statt der schleppenden Bezeichnungen »Orthoamidodiphenylaminbasen« und »Paraamidodiphenylaminbasen« kann man dann die bequemen Klassennamen »Orthosemidine« und »Parasemidine« gebrauchen. Ich bemerke ausdrücklich, dass ich hiermit nicht eine Aenderung in der Nomenclatur der einzelnen Umlagerungsproducte herbeiführen will; es wird sich vielmehr empfehlen, die einzelnen Umlagerungsbasen nach wie vor mit Namen zu belegen, die ihre Beziehung zu der gemeinsamen Stammsubstanz — dem Diphenylamin — hervortreten lassen; dagegen wird es sich auf den folgenden Seiten zeigen, dass es bequem ist, für die ganze Gruppe der durch die halbe Benzidinumlagerung gebildeten Basen eine kurze generelle Bezeichnung zur Verfügung zu haben.

Ich habe zunächst einige Herren veranlasst, Homologe des Benzolazophenetols in derselben Weise zu reduciren, wie dies für das Benzolazophenetol selbst geschehen war. Durch solche Versuche wollte ich anfangs nur die Semidin-Umlagerung in einigen neuen Fällen nachweisen, um ihre allgemeine Gültigkeit darzuthun. Allein der Verlauf dieser Versuche war so mannigfaltig, dass eine systematische Untersuchung über das Verhalten dieser Homologen von Interesse schien; es sind daher von den Herren C. Düsterbehn, F. C. Fertsch, J. Klein und F. Marsden alle fünf isomeren Monomethyl-derivate des Benzolazophenetols:



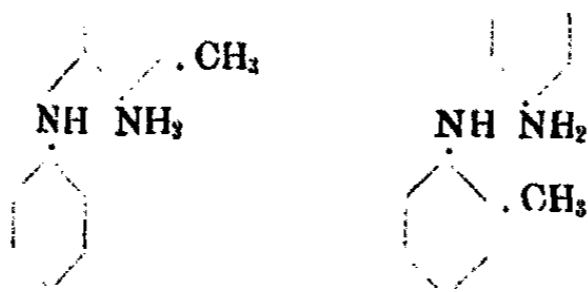
in Bezug auf ihr Verhalten beim Eintragen in das überschüssig angewendete warme Reducionsgemisch von Zinnchlorür und Salzsäure geprüft worden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Noelting und Werner (diese Berichte 23, 3252) haben bereits Mittheilungen über die Umlagerung der Azophenoläther I und III gemacht; aus ihren Angaben ist nicht ersichtlich, ob sie die Umlagerungsbasen oder die

Dabei hat sich nun gezeigt, dass lediglich das Benzolazortho-kresetol (Formel I) sich dem methylfreien Azokörper ganz analog verhält; wie das Benzolazophenetol liefert es als Hauptproduct der Umlagerung ein Orthosemidin, als Nebenproduct in sehr geringer Menge ein Parasemidin und wird theilweise — aber höchstens zu einem Drittel — gespalten. Einigermassen ähnlich verhält sich das Metatoluolazophenetol (Formel IV); es wird zur grösseren Hälfte in Semidine umgelagert, unter denen das Orthosemidin zwar vorherrscht, aber doch das gleichzeitig gebildete Parasemidin nur wenig an Menge übertrifft, zur kleineren Hälfte gespalten.

Benzolazometakresetol (Formel II) und Orthotoluolazophenetol (Formel III) werden zwar ebenfalls zur kleineren Hälfte gespalten, zur grösseren Hälfte umgelagert; aber als Umlagerungsproduct konnte in diesen Fällen kein Orthosemidin gefunden werden, während umgekehrt das Parasemidin in einer Menge von etwa 50 pCt. isolirt werden konnte. Die Parasemidinbildung, welche in den bisher besprochenen Fällen Nebenreaction war, wird hier also zum Hauptprocess, die Orthosemidinbildung dagegen, die bei dem methylfreien Stammkörper die Hauptreaction darstellt, tritt bei diesen Homologen überhaupt nicht ein.

Diese beiden Homologen nun, welche sich in so prägnanter Weise von ihrem Stammkörper unterscheiden, dagegen unter einander gleichartiges Verhalten zeigen, besitzen in ihrer Constitution die gemeinsame Eigenthümlichkeit, dass sie eine Orthostellung zur Azogruppe durch Methyl substituiert enthalten. Die Möglichkeit der Orthosemidinbildung ist dadurch theoretisch zwar keineswegs aufgehoben, denn es bleiben ja noch drei Orthostellungen zur Azogruppe frei. Aber die Producte einer etwa eintretenden Orthosemidin-Umlagerung



würden in ihren Molekülen drei Substituenten in der Orthostellung zu einander gewissermaassen angehäuft enthalten. Es scheint, dass

Spaltungsbasen oder Gemische in Händen hatten; sie fassen die Umlagerungsproducte als Diphenylbasen auf, ohne dafür Beweise zu bringen. Die Natur der entstehenden Umlagerungsbasen als Ortho- oder Parasemidine ist nur von uns in jedem einzelnen Falle durch eine eingehende Untersuchung festgestellt worden, über deren Einzelheiten indess erst später berichtet werden soll (vergleiche auch die eben citirten Dissertationen).

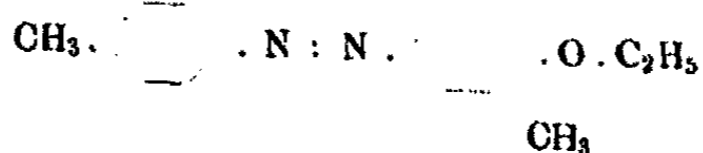


gegen das Zustandekommen einer solchen Atomgruppierung ein Widerstand besteht; es liegt nahe, diesen Widerstand auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen; durch derartige Erwägungen kann man sich eine Erklärung dafür schaffen, dass die Gegenwart einer orthoständigen Methylgruppe schon den Eintritt der Orthosemidinbildung verhindert und die Parasemidinbildung zur Hauptreaction macht.

Im Anschluss daran sei gleich erwähnt, dass die Herren Heber und Schwartz auch die isomeren Toluol-azo-kresetole untersucht haben; auch bei diesen Versuchen ist die Regel bestätigt worden, dass das Vorhandensein einer Methylgruppe in der Orthostellung zur Azogruppe die Orthosemidinbildung verhindert bzw. erschwert.

Wiederum ganz abweichend ist das Verhalten des *p*-Toluol-azophenetols (Formel V). Dieselben Reduktionsbedingungen, unter welchen seine Isomeren (I–IV) sowohl wie auch der methylnfreie Stammkörper der Hauptmenge nach Umlagerungsproducte der entsprechenden Hydrazoverbindung liefern, führen hier zu einer fast quantitativen Spaltung in *p*-Toluidin und *p*-Phenetidin. Trotzdem ist der entsprechende Hydrazokörper<sup>1)</sup> der Semidin-Umlagerung fähig; denn wenn man ihn aus dem Azokörper zunächst durch gelinde Reduktion mit Schwefelammonium isolirt, darauf in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür-Salzsäurelösung behandelt, so liefert er reichlich ein Orthosemidin. Aber bei der Einwirkung von warmer Zinnchlorürlösung erweist sich eben jener zweifach parasubstituirte Azokörper als besonders bereit zur Spaltung und als wenig geneigt zur Umlagerung.

Diese leichte Spaltbarkeit wird indessen nicht immer beobachtet, wenn zwei Parastellungen zur Azogruppe besetzt sind; das Paratoluol-azo-*o*-kresetol<sup>2)</sup>:



verhält sich vielmehr nach Versuchen von Hrn. Schwartz durchaus wie das Benzolazophenetol; es liefert, mit warmer Zinnchlorürlösung reducirt, mehr als 50 pCt. eines Orthosemidins und wird nur zur kleineren Hälfte gespalten.

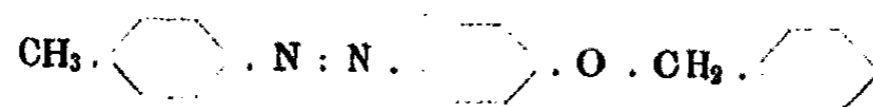
Man wird hiernach der Annahme zuneigen, dass die symmetrische Vertheilung der Substituenten zu beiden Seiten der Azogruppe die Bevorzugung der Spaltung gegenüber der Umlagerung bedingt. Man konnte sich dann weiter fragen, ob nicht die leichte Spaltbarkeit des *p*-Toluolazophenetols ebenso wie

<sup>1)</sup> Vergl. Noelting und Werner, diese Berichte 23, 3258.

<sup>2)</sup> Vgl. Noelting u. Werner, diese Berichte 23, 3261.

durch Einführung einer unsymmetrisch gestellten Methylgruppe in den Kern dadurch aufgehoben werden könnte, dass man die eine der para-ständigen Substituenten erheblich schwerer als die andere macht, dass man also bei symmetrisch bleibender Stellung der Substituenten die Massen zu beiden Seiten der Azogruppen möglichst ungleichartig vertheilt.

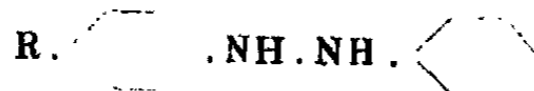
Aus diesem Grunde hat Hr. Schkolnik den Benzyläther des *p*-Toluolazophenols:



untersucht, hat aber gefunden, dass dieser Aether ebenso wie der Aethyläther äusserst leicht schon bei etwa 60° durch Zinnchlorür-Salzsäure-Lösung fast quantitativ in Toluidin und den Benzyläther des *p*-Amidophenols gespalten wird.

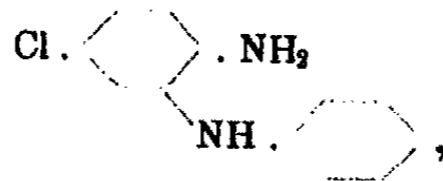
Neben diesen Untersuchungen, welche den Einfluss der Stellung indifferenten Substituenten auf das Verhalten der Azophenoläther bei der Reduction klarlegen sollten, habe ich einige Arbeiten zur Beantwortung der folgenden Frage veranlasst:

»Ist jedes einfach parasubstituirte Hydrazobenzol



der Semidinumlagerung fähig, oder übt die Natur der in der Parastellung befindlichen substituierenden Gruppe einen bestimmten Einfluss auf die Art der Umlagerung aus?«

Hr. Fertsch hat zunächst die Umlagerung des *p*-Chlorhydrazobenzols, die schon den Gegenstand einiger früherer Versuche von Mentha und Heumann<sup>1)</sup> bildete, untersucht und erhielt allerdings das entsprechende Orthosemidin:

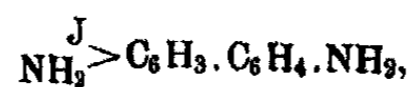


das schon von Ernst<sup>2)</sup> auf anderem Wege dargestellt war, — aber, wie nachdrücklich betont werden muss, nur in äusserst geringer Menge; es ist bisher noch nicht gelungen, über die Hauptproducte der Umlagerung in diesem Falle ein sicheres Urtheil zu gewinnen.

Dagegen konnte Hr. Fertsch aus dem Gemisch, welches sich bei der Reduction des *p*-Jodazobenzols mit Zinnchlorür und Salz-

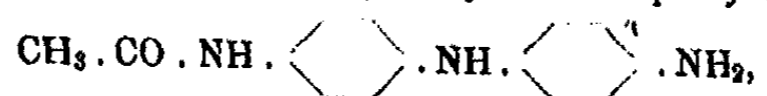
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2970.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3423.

säure bei Gegenwart von Alkohol bildet, eine Base in reichlicher Menge isoliren, welche unzweifelhaft ein Joddiamidodiphenyl,



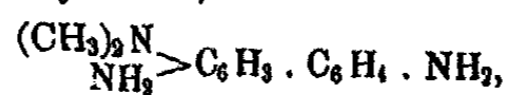
ist; denn durch Diazotirung und Zersetzung mit Jodkalium wurde der Stickstoff der Base völlig eliminirt; es entstand ein Trijoddiphenyl, das über Zinkstaub destillirt Diphenyl lieferte. Noelting und Werner<sup>1)</sup> haben bereits ein Umlagerungsproduct des Jodhydrazobenzols als Joddiphenylin aufgefasst, ohne dasselbe aber näher zu charakterisiren und ihre Auffassung zu begründen.

Ferner hat Hr. Kunz das *p*-Acetylamidohydrazobenzol<sup>2)</sup> mit Zinnchlorür und Salzsäure umgelagert und in reichlicher Menge eine Base erhalten, die sich als *p*-Acetyldiamidodiphenylamin,



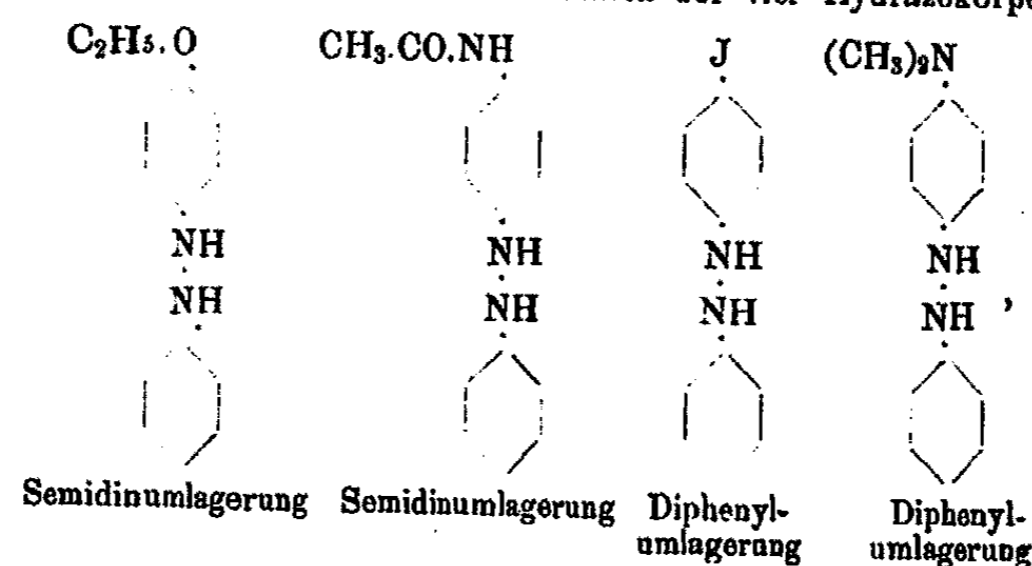
erwiesen hat, da sie durch Verseifung das Diamidodiphenylamin von Nietzki<sup>3)</sup> liefert. In diesem Fall also tritt die Parasemidin-Umlagerung als Hauptreaction ein.

Endlich hat Hr. Kunz das *p*-Dimethylamidoazobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und neben den Spaltungsbasen — Anilin und Amidodimethylanilin — eine Umlagerungsbase gewonnen, welche durch ihr Verhalten als primäres Diamin charakterisirt ist und daher als Diphenylderivat,



aufgefasst werden muss.

Ueberblickt man nun das Verhalten der vier Hydrazokörper:



so ergibt sich als Antwort auf die oben aufgeworfene Frage:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3255.

<sup>2)</sup> Vgl. G. Schultz, diese Berichte 17, 463.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1098.

»Für die Umlagerungsart der Hydrazokörper ist nicht nur die Stellung der Substituenten, sondern auch ihre Natur von bestimmendem Einfluss.«

Es scheint nach den bisher vorliegenden Versuchen, als ob bei Gegenwart von indifferenten Parasubstituenten die Semidinbildung, bei Gegenwart von stark elektronegativen oder elektropositiven Substituenten dagegen die Diphenylumlagerung eintritt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, um weiteres Material zur Beurtheilung der bei der Umlagerung von Hydrazoverbindungen obwaltenden Verhältnisse zu sammeln.

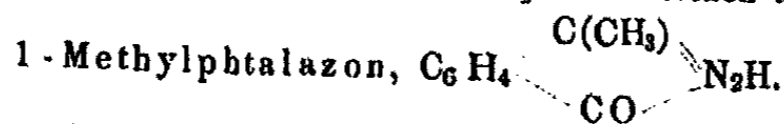
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

137. S. Gabriel und Albert Neumann: Ueber Derivate des Phtalazins und Isoindols (II)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 16. März.)

II. Acetophenon-o-carbonsäure und Hydrazin.

Man bereitet sich eine Lösung der genannten Säure, indem man 19 g Phtalylessigsäure mit 200 ccm normaler Natronlauge bis zur Lösung erwärmt, dann 200 ccm normaler Salzsäure hinzufügt und die Mischung unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasser solange gelinde kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufperlt, d. h. bis die zunächst entstandene Benzoylessigcarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , völlig in Kohlensäure und Acetophenoncarbonsäure zerfallen ist<sup>2)</sup>. Alsdann fügt man zur heißen Flüssigkeit eine heisse Lösung von 13 g Hydrazinsulfat in 40 ccm 5fach normaler Natronlauge und erhitzt das Ganze im Kolben auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde lang. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystallnadeln ab, deren Menge beim Erkalten der Flüssigkeit noch erheblich zunimmt. Die Krystalle (13 g) schiessen aus siedendem Alkohol, worin sie nur mässig löslich, in kurzen, schief abgeschnittenen Säulen an, schmelzen bei 222°, sieden bei 347—348° [755 mm] und bestehen aus



Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ :

Procente: C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » » 67.41, » 5.24, » 17.52.

Die Substanz löst sich in fixen Alkalien auf und wird beim Neutralisiren der Lösung wieder abgeschieden. Auch in starken Mineral-

<sup>1)</sup> Fortsetzung von S. 527.

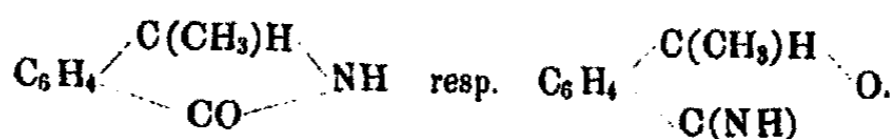
<sup>2)</sup> Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 1553.

säuren löst sie sich; aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser wieder gefällt.

*1. Reduction des 1-Methylphthalazons.*

Man löst 1-Methylphthalazon in 10 Th. Salzsäure ( $d = 1.19$ ) auf und giebt nach und nach Zinkschnitzel hinzu. Nach Verlauf einer Stunde wird die klare Flüssigkeit etwas verdünnt, mit Alkali bis zur Wiederauflösung des Zinkoxydes übersättigt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren verbleibt ein Oel (ca. 0.9 g), welches zu Krystallen erstarrt, die sich an der Luft bald röthen. Das Product destillirt bei sehr hoher Temperatur als zähes Oel, welches nach dem Erstarren durch Umkrystallisiren aus wenig Essigester-Ligroin und schliesslich aus reinem Essigester in farblosen, glasglänzenden Rhomben vom Schmp.  $110-111^\circ$  erhalten wird. Der neue Körper ist

1-Methylphthalimidin,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ :

Procente: C 73.47, H 6.12.

Gef. » » 73.47, » 6.37.

Das 1-Methylphthalimidin ist eine schwache Base, löst sich in Salzsäure, wird daraus durch Wasser wieder gefällt und liefert schön krystallisirte Gold- und Platinsalze.

*2. Aethylirung des 1-Methylphthalazons.*

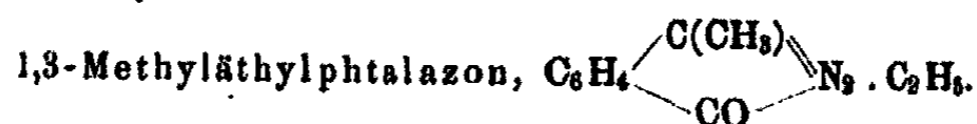
2 g Methylphthalazon werden in 15 ccm Alkohol unter Zusatz von etwa 3 ccm 5fach normaler Natronlauge auf dem Wasserbade gelöst, mit 3 g Jodäthyl versetzt und etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann verjagt man den Methylalkohol, nimmt den rückständigen Syrup mit Wasser auf und fügt starke Kalilauge hinzu, worauf das Ganze zu einem Krystallbrei geseht, den man absaugt und auf Thon über Schwefelsäure trocknet. Die Krystalle lösen sich unter Hinterlassung einer kleinen Menge eines Natronsalzes (A) in Aether; beim Verdunsten desselben bleibt ein bald radialfaserig erstarrendes Oel (1.9 g) zurück, welches bei  $309^\circ$  unter 735 mm Druck siedet und alsdann zu einer farblosen, harten Krystallmasse geseht, die bei  $75-76^\circ$  schmilzt und in Salzsäure sich löst. Die Analyse ergab:

Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ :

Procente: C 70.21, H 6.38.

Gef. » » 70.46, » 6.57.

Der Körper ist also



Das oben erwähnte Natronsalz (A), dessen Menge immer nur etwa  $\frac{1}{10}$  vom Gewicht des angewandten Methylphtalazons beträgt, löst sich leicht in wenig Wasser auf; übersättigt man diese concentrirte Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstabe ein Krystallpulver ab, welches aus einer kleiner Menge lauwarmen Wassers in derben, farblosen Prismen anschiesst. Letztere besitzen stark saure Reaction, lösen sich sehr leicht in Ammoniak und fixen Alkalien, werden aus diesen Lösungen bei hinreichender Concentration durch Säure wieder krystallinisch gefällt, treiben Kohlensäure aus Carbonaten aus, stellen also eine ausgesprochene Säure dar. Ihre Analyse ergab:

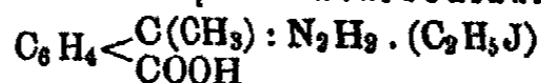
Ber. f.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$ :

Procente: C 39.52, H 4.49, J 38.02.

Gef. » » 39.80, » 4.85, » 37.88.

Die Verbindung ist mithin aus dem Methylphtalazon,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ , durch Anlagerung von  $1\text{H}_2\text{O}$  und  $1\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  entstanden, und zwar muss diese Anlagerung, da der Körper den Charakter einer Carbonsäure trägt, unter Sprengung des Ringes statgefunden haben, sodass man den Körper  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$  als

Jodäthylat des Acetophenoncarbonsäurehydrazons,



ansprechen kann. Der Körper schmilzt unter vorangehendem Erweichen, Bräunung und Aufschäumen bei  $128 - 189^\circ$ ; dabei entweichen Wasser und Jodäthyl und verbleibt als Rückstand 1-Methylphtalazon.

Als vollständiges Analogon der eben beschriebenen Verbindung hat sich das

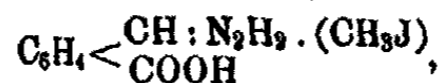
*Nebenproduct bei der Methylierung des Phtalazons*

erwiesen, auf welches bereits in der ersten Mittheilung (S. 525) hingedeutet worden ist, und welches man zweckmässig in folgender Weise bereitet.

4.4 g Phtalazon werden in 7.5 cc 4fach normalem Natron und 30 cc Holzgeist gelöst, mit 6 g Jodmethyl versetzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann das Ganze auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Den erstarrten Rückstand löst man in einer eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols und lässt erkalten, worauf die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Weitere Mengen derselben Krystalle werden durch Zusatz von Aether gefällt; sie stellen ein Natronsalz (ca. 1 g) dar, welches sich sehr leicht in Wasser löst. Die

Lösung des Salzes in wenig Wasser giebt auf Zusatz von Salzsäure glasglänzende Rhomben resp. schief abgeschnittene Nadeln einer Säure, die in ihren Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Jodäthylat des Acetophenoncarbonsäurehydrazons übereinstimmt und durch die Analysen sich in der That als

Jodmethylat des Phtalaldehydsäurehydrazons,



erwiesen hat:

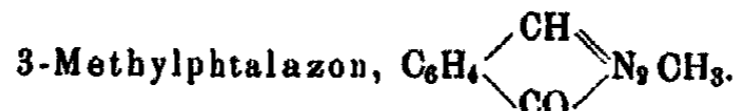
Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{J}$ .

Procente: C 35.30, H 3.59, J 41.50.

Gef. » » 35.34, » 3.74, » 41.56.

Der Körper schmilzt unter Aufschäumen und Bräunung bei 179 bis 180°, indem Wasser und Jodmethyl entweichen; wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, verbleibt Phtalazon (Schmp. 182°) im Rückstande.

Die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen, aus denen sich das eben besprochene Jodmethylat abgeschieden hat, hinterlassen nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade eine Salzkruste (ca. 6 g) zurück, welche sich leicht in Wasser löst. Aus dieser Lösung setzen sich während mehrstündigen Stehens Krystalle ab, welche durch etwas anhaftendes Jod dunkelgefärbt sind und bei 111–112° unter vorangehender Entfärbung schmelzen; eine weitere Menge derselben Substanz wird erhalten, wenn man ihre wässrige Mutterlauge mit Kalilauge versetzt und die dadurch entstandene, bald erstarrte Emulsion aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnenen glasglänzenden Rhomben schmelzen scharf bei 111–112° und sind der Analyse zufolge



Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 67.50, H 5.00.

Gef. » » 67.75, » 5.09.

Der Körper destillirt gegen 300°; das Destillat erstarrt sofort krystallinisch und schiesst aus Alkohol in Rhomben vom Schmp. 102 bis 103° an. Diese Krystalle schmelzen also 8–9° niedriger, als die nicht destillirte Substanz, besitzen aber ebenfalls die Zusammensetzung des Methylphtalazons (vergl. S. 524). Somit liegen anscheinend 2 Modificationen des 3-Methylphtalazons vor.

### 3) Chlorirung des 1-Methylphtalazons.

Die Chlorirung des Methylphtalazons wird in derselben Weise mittels Phosphoroxychlorids bewerkstelligt, wie es früher (S. 525) für die Darstellung von Chlorphtalazin aus Phtalazon angegeben

worden ist. Die Erscheinungen bei der Bereitung sind dieselben. Aus der wässrigen Lösung des Reactionsproducte wird durch Alkali



als Krystallbrei gefällt; es löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und schießt aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $130^{\circ}$  an. Die Analysen ergaben:

Ber. für  $C_8H_7ClN_2$ :

Procente: C 60.50, H 3.92, Cl 19.89, N 15.69.

Gef. » » 60.77, » 4.12, » 20.25, » 15.99.

Die Verbindung löst sich als ausgesprochene Base mit Leichtigkeit selbst in verdünnten Säuren auf. Das Chlorhydrat (schwerlöslich in starker Salzsäure), das Gold- und Platinsalz, sowie das Pikrat, Chromat und Ferrocyanat sind sämmtlich krystallinisch.

a) *Methylchlorphtalazin und Natriumäthylat*

setzen sich, wenn man sie in alkoholischer Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht, unter Abscheidung von Kochsalz um; nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt ein Oel zurück, welches man mit Wasser versetzt und mit Aether auszieht.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches sich in den üblichen Mitteln, auch in heissem Wasser leicht löst und aus siedendem Ligroïn nach Zusatz von Thierkohle in feinen Nadeln vom Schmp.  $56\text{--}57^{\circ}$  anschießt. Der neue Körper ist nach Entstehung und Analyse



Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2O$ :

Procente: N 14.89.

Gef. » » 14.95.

Es löst sich leicht in Säuren; die salzsaure Lösung giebt mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat, Platinchlorid und Kaliumeisencyanür schön krystallisirte Fällungen. Die Base ist also von dem oben erwähnten Methyläthylphtalazon (Schmp.  $75\text{--}76^{\circ}$ ), mit welchem sie isomer, durchaus verschieden.

b) *Reduction des Methylchlorphtalazins.*

1) Mit Jodwasserstoffsäure (6 ccm) und Phosphor (0.5 g) findet die Reduction des Chlorkörpers (1 g) erst nach mehrstündigem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  statt. Der Rohrinhalt stellt eine rothgelbe Flüssigkeit dar, in welcher sich Ammoniumjodidkrystalle und braune, allmählich erstarrende Oeltropfen befinden. Letztere bilden das Perjodid einer Base, welche man bequemer nach dem folgenden Reductionsverfahren bereiten kann.



2) Mit Zink und Salzsäure. Man löst 4 g Methylchlorphtalazin in 30 cc etwa 20procentiger Salzsäure auf, wirft allmählich Zinkschnitzel ein und lässt etwa 1 Stunde stehen; dann erhitzt man das Ganze, um die auf den Zinkstücken abgeschiedenen Krystalle zu lösen; sollte die Flüssigkeit sich tiefrothgelb gefärbt haben, so fügt man während des Erhitzens allmählich noch kleine Mengen starker Salzsäure hinzu, bis die Lösung nahezu farblos oder hellgelb geworden ist, und entfärbt sie mit Thierkohle. Beim Stehen der heissfiltrirten Lösung scheidet sich über Nacht ein Krystallpulver ab; es lässt sich aus concentrirter, heisser Salzsäure in salmiakähnlichen, gezahnten Nadeln erhalten, welche meist schwach röthlich gefärbt sind; sie stellen ein

Zinkdoppelsalz  $(C_9H_9N)_2H_2ZnCl_4$

dar. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab nämlich bei der Analyse:

Ber. für  $C_{18}H_{20}N_2Cl_4Zn$ :

Procente: C 45.86, H 4.25, N 5.95, Cl 30.15, Zn 13.80.

Gef. » » 46.06, » 4.48, » 6.01, » 30.55, » 13.94.

Das Salz löst sich leicht in Wasser; die wässrige Lösung liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein schwerlösliches Chloroplatinat,  $(C_9H_9N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ , in feinen, gelben Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 50° folgende Werthe ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}N_2PtCl_6O$ :

Procente: C 31.34, H 3.19, N 4.06, Pt 28.16.

Gef. » » 31.51, 31.42, » 3.15, 3.55, » 4.39, » 28.02, 27.78.

Das Krystallwasser liess sich durch Erwärmen des Salzes auf 100° nicht austreiben, und oberhalb 100° trat unter Schwärzung eine tiefgreifende Zersetzung ein.

Das Pikrat der Base,  $C_9H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$ , fällt selbst aus stark verdünnten Lösungen des Zinksalzes als feinkörnig krystallinischer Niederschlag aus:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_4O_7$ :

Procente: C 50.00, H 3.33, N 15.55.

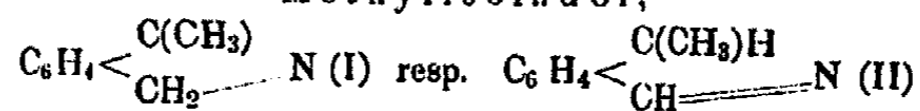
Gef. » » 50.19, » 3.54, » 15.73.

Aus den Analysen dieser drei Salze geht mit Sicherheit hervor, dass sich bei der Reduction des Methylchlorphtalazins nicht, wie man nach den beim Chlorphtalazin gemachten Erfahrungen erwarten sollte,

eine Base  $C_9H_{11}N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(CH_3)H \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} N H$  (Methyldihydroisindol),

sondern eine um 2 H ärmere Substanz  $C_9H_9N$  gebildet hat, welche man als

Methylisindol,



bezeichnen kann.

Da das Methylisindol aus dem 1,4 - Methylchlorphtalazin hervorgeht unter denselben Bedingungen, welche beim Chlorphtalazin zum Dihydroisindol führen, scheint also gerade durch das vorhandene Methyl die weitere Anlagerung von Wasserstoff erschwert zu werden: hiernach würde die Formel I zu bevorzugen sein, in welcher das die Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff fixirt hat. Weitere Untersuchungen sind jedoch nöthig, um zwischen diesen Formeln zu entscheiden.<sup>1)</sup>

Die Bearbeitung wird erschwert durch die Unbeständigkeit der freien Base und ihrer einfachen Salze; sie zeigt nämlich folgende Eigenschaften.

Das Methylisindol wird durch starke Alkalilauge aus seinem Zinndoppelsalz als farbloses Oel abgeschieden, welches chinolinähnlich riecht und einen Geschmack besitzt, der anfangs chinolinähnlich ist und später widerwärtig bitter und kratzend wird. Die Base geht mit Wasserdampf in farblosen Oeltropfen über, welche von Wasser merklich gelöst werden und sich nach kurzer Zeit gelb und dann braun färben und nun mit Säuren nicht mehr, wie anfangs, eine farblose, sondern eine citronengelbe bis braune Lösung geben. Die Lösung der freien Base und ihrer Salze färbt die Haut braun bis schwarz. Bringt man in die saure Lösung einen Fichtenspahn, so bleibt er ungefärbt; fügt man nun aber Alkali hinzu und kocht, so nimmt er kirschrothe Färbung an. (Unterschied von den Indolen.)

Beim Eindampfen der salzsauren Lösung tritt Zerfall unter starker Dunkelfärbung und Bildung eines blauen Schaumes ein. — Entzieht man einer wässrigen Lösung die Base durch Schütteln mit Aether, so bleibt sie nach dem Verdunsten desselben stark zersetzt als dunkelbrannes Oel zurück.

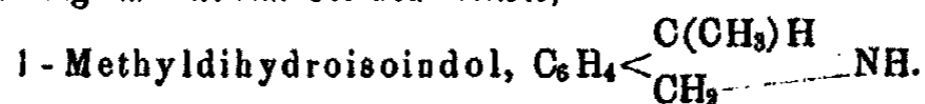
Wesentlich beständiger als das Methylisindol ist die Base, welche man bei weiterer Reduction erhält. Zu ihrer Gewinnung kann man eine Lösung des oben erwähnten Zinkdoppelsalzes in 10 Thln. rauchender Salzsäure mit Zinn eine Stunde lang erhitzen; dasselbe Ziel wird aber bequemer erreicht, wenn man von der Darstellung des Zinksalzes absieht und die Reduction des Methylchlorphtalazins

3. mit Zinn und Salzsäure vornimmt. Zu dem Ende wird eine Lösung der chlorirten Base (5 g) in 50 ccm rauchender Salzsäure mit überschüssigem Zinn im Kolben auf dem Wasserbade zunächst 4 Stunden und dann nach Zusatz von 20 ccm derselben Säure noch ebenso lange erwärmt. Unterbricht man die Reaction vor der angegebenen Zeitdauer, so ist im Product immer noch das inter-

<sup>1)</sup> Noch eine dritte Formel,  $C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3) \\ \cdot \\ CH \end{matrix} NH$ , ist in Betracht zu ziehen.

mediär entstandene Methylisöndol vorhanden, welches sich an dem Geruch und der Fichtenspanreaction (s. o.) erkennen lässt.

Der Kolbeninhalt wird nach vollendeter Reduction jetzt mit Alkali übersättigt und mit Dampf abgeblasen, wobei neben Ammoniak mit dem Wasser anfangs Oeltropfen übergehen, die sich aber allmählich in dem wässrigen Destillat wieder auflösen. Das stark alkalische Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit festem Kali versetzt: es entwickelt sich reichlich Ammoniak und steigt ein Oel an die Oberfläche, welches nach dem Trocknen mit Kali und Natrium bei 213° unter 758 mm siedet. Die neue Base ist, wie die Analyse ihres Chlorhydrates,  $C_9H_{11}N \cdot HCl$ , welches aus Alkohol in haarfeinen Nadeln anschiesst und bei 170° unter Violettfärbung schmilzt, und wie die Dampfdichtebestimmung im Vacuum bei 182° lehrte,



Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NCl$ :

Procente: C 63.72, H 7.08, N 8.26, Cl 20.94.

Gef. » » 64.40, » 7.37, » 8.36, » 20.87.

Dampfdichte: Ber. für  $(C_9H_{11}N)_4 = 66.50$ ; gefunden 63.01.

Die Base gleicht in ihrem Verhalten dem früher (S. 526) beschriebenen Dihydroisöndol: sie löst sich ziemlich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction und zieht Kohlensäure an unter Bildung einer krystallinischen Kruste. Beim Aufbewahren färbt sie sich allmählich himbeerroth.

Als secundäre Base liefert sie mit Leichtigkeit ein Nitrosamin,  $C_9H_{10}N \cdot NO$ , wenn man ihr Chlorhydrat mit Natriumnitrit versetzt und dann mit Essigsäure ansäuert: das Gemisch wird bald milchig trübe und erstarrt zu einem Brei feiner Nadeln, welche sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol lösen und aus etwa 50procentigem Alkohol in seidenglänzenden Spiessen vom Schmp. 98° anschiessen.

Analyse: Ber. f.  $C_9H_{10}N_2O$ :

Procente: C 66.67, H 6.17, N 17.29.

Gef. » » 66.68, » 6.47, » 17.30.

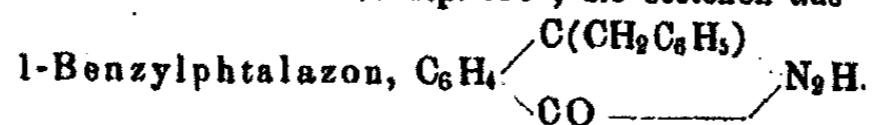
Der Körper riecht beim Erwärmen anisartig und giebt, wenn man ihn mit Phenol zusammenschmilzt und dann mit Vitriolöl vorsichtig erwärmt, eine blaugrüne Färbung, die allmählich verblasst.

### III. $\alpha$ -Desoxybenzoïn-o-carbonsäure und Hydrazin.

Wenn man  $\alpha$ -Desoxybenzoïn-carbonsäure <sup>1)</sup> (1 Mol.) in der berechneten Menge verdünnter, etwa 3procentiger, heisser Natronlauge löst und nun eine heisse wässrige Lösung von Hydrazinsulfat (1 Mol.) und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1019; 18, 2447.

Natriumhydrat (1 Mol.) hinzugebt, so geseht das klare Gemisch nach wenigen Minuten zu einem Krystallbrei, der nach dem Erkalten abfiltrirt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält lange, farblose Nadeln vom Schmp. 196°; sie bestehen aus

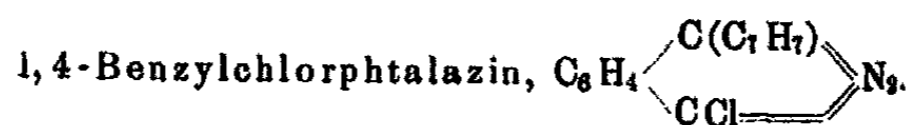


Analyse: Ber. f.  $C_{15}H_{19}N_2O$ :

Procente: N 11.87.

Gef. » » 11.92.

Wird diese Verbindung (5 g) mit Phosphoroxchlorid (15 ccm)  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Ganze allmählich in etwa 60 ccm Wasser gegossen, so entsteht eine Lösung, in welcher Natronlauge eine krystallinisch-pulvrige Fällung hervorruft. Letztere schießt aus siedendem Alkohol in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 152° an; dieselben sind:



Analyse: Ber. f.  $C_{15}H_{11}N_2Cl$ :

Procente: N 11.01.

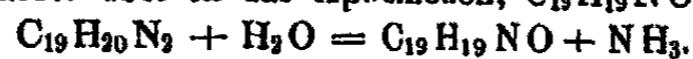
Gef. » » 11.12.

Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

### 188. Wilhelm Koenigs: Ueber Oxydationsproducte des Apocinchens.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 16. März.)

Das Cinchonin und das mit demselben isomere Cinchonidin,  $C_{19}H_{27}N_2O$ , lassen sich bekanntlich durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit alkoholischem Kali überführen in das um die Elemente von einem Molekül Wasser ärmere Cinchen,  $C_{19}H_{20}N_2$ . Diese Base geht bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von einem Mol. Ammoniak und Aufnahme von 1 Mol. Wasser über in das Apocinchen,  $C_{19}H_{19}NO$ :



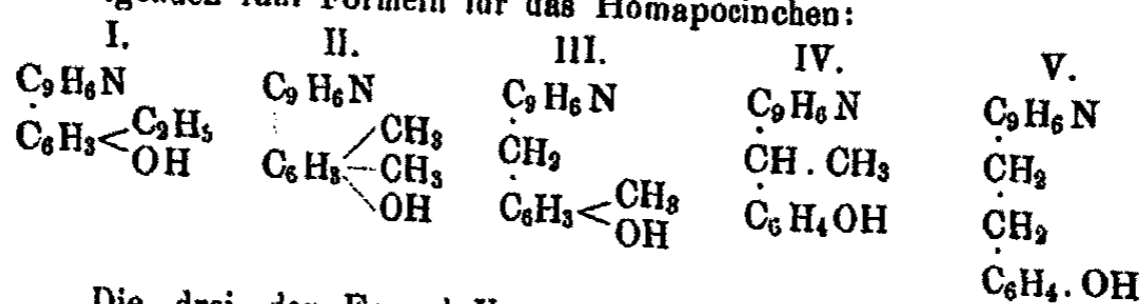
Wie schon früher<sup>1)</sup> mitgetheilt, enthält das Apocinchen noch den Chinolinrest des Cinchonins, da es bei Oxydation mit Chromsäure reichlich Cinchoninsäure (Py-3-Chinolincarbonsäure) liefert. Der Sauerstoff ist in Form von Hydroxyl vorhanden und zwar besitzt

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 14, 1855.

dasselbe die schwach saure Function eines Phenolhydroxyls. Dass sich ausserhalb des Chinolinrestes noch ein Benzolkern im Apocinchen befinden muss, welcher das Hydroxyl enthält, geht aus den früheren Untersuchungen von Hrn. Comstock <sup>1)</sup> und mir hervor. Man darf also für das Apocinchen die aufgelöste Formel  $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{12} \cdot OH$  schreiben, in welcher der Rest  $C_{10}H_{12} \cdot OH$  einem Homologen des Phenols angehört.

Nach Art der Phenole lässt sich das Apocinchen durch Behandlung mit Kali und Jodalkylen in Alkyläther überführen. Durch Oxydation des Aethyläthers oder des »Aethylapocinchens«,  $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{12} \cdot OC_2H_5$ , mittels Salpetersäure gewannen Comstock und ich früher die Aethylapocinchensäure,  $C_9H_6N \cdot C_8H_7 \begin{matrix} CO_2H \\ \diagdown \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ . Beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure spaltete dieselbe Bromäthyl und Kohlensäure ab und verwandelte sich in ein niederes Homologes des Apocinchens, das »Homapocinchen«,  $C_{17}H_{16}NO$  oder  $C_9H_6N \cdot C_8H_8 \cdot OH$ . Die Formel des Apocinchens kann man also weiter auflösen in das Symbol  $C_9H_6N \cdot C_8H_7(C_2H_5)OH$ .

Es handelte sich nun wesentlich darum zu ermitteln, ob das Homapocinchen den Benzolkern des Phenolrestes  $C_6H_5OH$  direct an das Py-3-Kohlenstoffatom des Chinolins gebunden enthält, ob es also ein Derivat des Py-3-Phenylchinolins,  $C_9H_6N \cdot C_6H_5$ , ist, oder ob noch ein oder zwei Kohlenstoffatome sich zwischen dem Chinolin- und Benzolrest befinden. Diesen verschiedenen Eventualitäten entsprechen die folgenden fünf Formeln für das Homapocinchen:



Die drei der Formel V entsprechenden isomeren Oxybenzyl-Lepidine,  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH$ , habe ich mit Hrn. Heymann <sup>2)</sup> synthetisch dargestellt durch Condensation des Py-3-Methylchinolins oder Lepidins mit den drei Oxybenzaldehyden und Reduction der zunächst entstehenden Oxybenzylidenlepidine,  $C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4OH$ , mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Da alle drei vom Homapocinchen verschieden sind, so fällt also Formel V ausser Betracht.

Ich habe mich lange vergeblich bemüht, durch weitere Oxydation der Aether des Homapocinchens eine Entscheidung zwischen den noch möglichen vier Constitutionsformeln herbeizuführen. Die Behandlung mit Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat führte nicht zum

<sup>1)</sup> Comstock und Koenigs ib. 18, 2379 und namentlich 20, 2674.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1424 u. 2167.

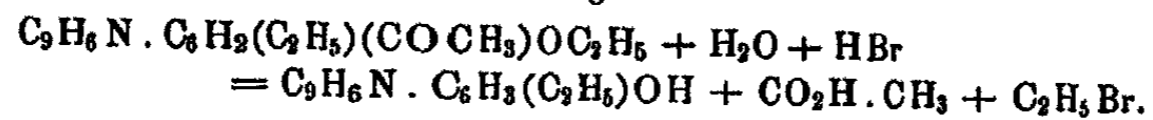
Ziel. Die Methode <sup>1)</sup> der Oxydation der sauren Phosphorsäureäther von Phenolen mittels alkalischer Chamäleonlösung scheiterte in diesem Falle namentlich an der Schwierigkeit, welche die Verseifung der durch Oxydation erhaltenen Phosphorsäureäther bot. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir nun gelungen, den Aethyläther des Apocinchens zu einer Dicarbonsäure,  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(CO_2H)_2OC_2H_5$ , zu oxydiren und aus dem Homapocinchen eine Verbindung zu erhalten, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Phenolchinolins,  $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$ , besitzt. Die Constitution des Apocinchens lässt sich daher höchst wahrscheinlich durch die Formel  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(C_2H_5)_2OH$  ausdrücken und die des Homapocinchens durch das obige Symbol I  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(C_2H_5)OH$ .

Im Folgenden möchte ich mir nun erlauben, in aller Kürze über die Oxydationsproducte der Aethyläther des Apocinchens und Homapocinchens zu berichten; eine ausführlichere Mittheilung soll an anderer Stelle erscheinen.

Bei Oxydation von Aethylapocinchen mit Bleisuperoxyd oder besser mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen neben Aethylapocinchensäure zwei neue krystallisirte Producte: ein Keton,  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(C_2H_5)(COCH_3)OC_2H_5$ , das »Keto-Aethylapocinchen«, und ein Lacton,  $C_9H_6N \cdot C_6H_3(O C_2H_5)$

$\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix}$ , einer Aethylapocinchenoxysäure.

Das Ketoäthylapocinchen schmilzt bei 104—106° und giebt ein krystallisirtes Oxim vom Schmelzpunkt 181—184°. Kocht man dasselbe mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so spaltet es nicht nur Bromäthyl sondern auch Essigsäure ab und geht über in das Homapocinchen nach der Gleichung:



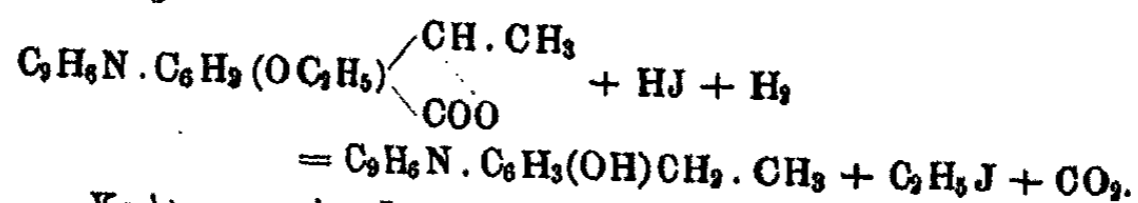
Diese auffällige Elimination der Gruppe  $(CO \cdot CH_3)$  konnte ich auch bei einem einfacher constituirten Keton, dem *p*-Amidoacetophenon,  $(4)NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCH_3(1)$ , bewerkstelligen. Dasselbe spaltet sich zwar nicht beim Kochen, wohl aber bei 200—210° unter dem Einfluss von concentrirter Bromwasserstoffsäure in Anilin und Essigsäure.

Das Lacton der Aethylapocinchenoxysäure schmilzt bei 212—213°. Es löst sich nicht in Soda, lässt sich aber durch Kochen mit alkoholischen Alkalien in die Salze der Oxysäure überführen und ebenso leicht wieder aus letzteren regeneriren durch Erwärmen mit überschüssiger Essigsäure oder Mineralsäure. Es entsteht auch beim Kochen von Aethylapocinchensäure mit Bleisuperoxyd und

<sup>1)</sup> Heymann und Koenigs ib. 19, 70 u. 3304; 20, 2390.

Schwefelsäure, enthält also die  $\text{CO}_2$ -Gruppe der genannten organischen Säure.

Durch Erwärmen mit amorphem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr im Wasserbad lässt sich das Lacton nahezu quantitativ überführen in Homapocinchen nach der Gleichung:

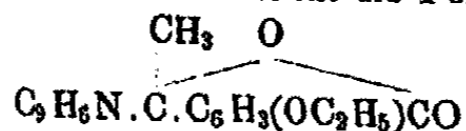


Kocht man das Lacton längere Zeit mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so spaltet es Bromäthyl ab und geht in das krystal-

lisirte Lacton der Apocinchenoxysäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{COO} \end{array}$

über, welches bei  $274^\circ$  schmilzt. Wenn man dieses in Natronlauge lösliche, in kalter Soda unlösliche Lacton mit überschüssiger Baryt- oder Natronlauge kocht, so verwandelt es sich in Salze der Apocinchenoxysäure. Die neutrale Lösung des Barytsalzes nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine deutliche gelbrothe Färbung an, welche auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Dieses Lacton lässt sich durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor ebenfalls in Homapocinchen überführen.

Auffallend ist die grosse Beständigkeit des Lactons der Aethylapocinchenoxysäure gegen Oxydationsmittel. Kochende Salpetersäure, sowie ein Gemisch von Kaliumbichromat und Eisessig wirken kaum ein, ebensowenig Brom in Chloroformlösung. Verwandelt man das Lacton durch Kochen mit alkoholischem Alkali in ein Salz der Aethylapocinchenoxysäure und verjagt man dann den Alkohol vollständig, so wirkt Permanganat selbst beim Erwärmen nur ausserordentlich langsam oxydierend, in der Kälte findet gar keine Einwirkung statt. Dieses Verhalten scheint mir übrigens ein weiteres wichtiges Argument gegen die Annahme eines etwa aus fetten ungesättigten Gruppen aufgebauten Restes  $\cdot \text{C}_8\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5$  im Aethylapocinchen zu bieten. Durch die Indifferenz gegen alkalische Chamäleonlösung unterscheidet sich das Lacton wesentlich vom Phtalid, welches durch das genannte Oxydationsmittel sehr leicht in Phtalsäure übergeführt<sup>1)</sup> wird. In Folge dieses abweichenden Verhaltens drängte sich mir die Vermuthung auf, dem Lacton käme vielleicht die Formel



zu und dem Apocinchen die Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ .

<sup>1)</sup> Baeyer und Hessert, diese Berichte 10, 124.

In der Absicht, die Synthese des Homapocinchens, welches dann  $C_9H_6N \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4OH$  (Formel IV) sein musste, zu versuchen durch Condensation von Py-3-Vinylchinolin und Phenol, prüfte ich damals das Verhalten<sup>1)</sup> von ungesättigten Kohlenwasserstoffen gegen Phenole und fand, dass sich dieselben unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure sehr leicht mit einander verbinden.

Inzwischen hatte ich durch das Studium der Oxydationsproducte des Homapocinchens die Unhaltbarkeit der obigen Formel IV für das letztere erkannt.

Es gelang mir endlich, die aus dem Lacton erhaltene alkalische Lösung der Aethylapocinchenoxyssäure zu der zweibasischen Säure  $C_9H_6N \cdot C_6H_2(CO_2H)_2OC_2H_5$ , welche ich als Chinolinphenetoldicarbonsäure bezeichnen will, zu oxydiren. Diese Säure entsteht in fast nahezu quantitativer Ausbeute durch gelindes Erwärmen mit einer kalt bereiteten Lösung von Brom in überschüssiger zehnpromentiger Natronlauge. Dabei wird ein Kohlenstoffatom eliminirt in der Form von Tetrabromkohlenstoff (Schmelzpunkt  $93-94^\circ$ ), welcher ebenfalls in fast theoretischer Menge entsteht. Derselbe verdankt seine Entstehung offenbar der Einwirkung<sup>2)</sup> des unterbromigsauren Natrons auf das zunächst gebildete Bromoform.

Auffallender Weise wollte die Oxydation der Aethylapocinchenoxyssäure mittels Jod und überschüssigem Kali durchaus nicht gelingen.

Die Chinolinphenetoldicarbonsäure,  
 $C_9H_6N \cdot C_6H_2(CO_2H)_2OC_2H_5$ ,

schmilzt unscharf unter Gasentwicklung zwischen  $230-240^\circ$ . Sie löst sich kaum in Wasser, wohl aber in kochenden verdünnten Mineralsäuren; beim Erkalten krystallisiren die betreffenden Salze aus, welche mit Wasser gekocht dissociiren. Die Säure giebt ferner gut charakterisirte Metallsalze, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch Kalium, Natrium, Baryum oder Silber vertreten sind. Das Silbersalz ist sehr schwer löslich.

Durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid lässt sich die Säure sehr leicht in das Anhydrid  $C_9H_6N \cdot C_6H_2(OC_2H_5) \begin{matrix} CO \\ < > \\ CO \end{matrix} O$  überführen, welches, aus Chloroform oder Essigäther umkrystallisirt, bei  $210-211^\circ$  schmilzt. Kochende Sodalösung regenerirt die ursprüngliche Säure. Das Anhydrid verbindet sich mit Resorcin zu einem Körper, welcher eine dem gewöhnlichen Fluoresceïn ähnliche sehr intensive Fluorescenz zeigt.

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 23, 3144; 24, 179; Koenigs und Carl, diese Berichte 24, 3889; Koenigs und Mai, diese Berichte 25, 2649.

<sup>2)</sup> Habermann, Ann. d. Chem. 167, 174.



Die Bildung des Anhydrids weist ebenso wie diejenige des Lactons, aus welchem es entsteht, darauf hin, dass die betreffenden Seitenketten in der Orthostellung zu einander stehen müssen.

Nach Analogie der Bildung von Carbostyril aus Chinolin durch die Einwirkung <sup>1)</sup> von unterchloriger Säure erschien es nicht unmöglich, dass bei der Behandlung der Aethylapocinchenoxyssäure mit unterbromigsaurem Natrium der Chinolinrest oxydirt wird. Diese Annahme trifft indessen nicht zu, weil die in der genannten Reaction entstehende Dicarbonsäure bei Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure liefert.

Die Oxydation des Aethylhomapocinchens,  $C_9H_8N \cdot C_6H_5(C_2H_5)OC_2H_5$ , wurde ebenfalls mittels Bleisuperoxyd oder zweckmässiger mittels Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt und ergab ausser Cinchoninsäure zwei neue krystallisirte Verbindungen: das Ketoäethylhomapocinchen,  $C_9H_8N \cdot C_6H_5(COCH_3)OC_2H_5$ , und die Aethylhomapocinchensäure,  $C_9H_8N \cdot C_6H_5(CO_2H)OC_2H_5$ .

Das Ketoäethylhomapocinchen schmilzt bei  $107-109^\circ$ , giebt ein gut krystallisirtes salzsaures Platindoppelsalz, ferner ein krystallisirtes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt  $218-220^\circ$ . Bei gelindem Erwärmen der Lösung des Ketons in reinem acetonfreiem Methylalkohol (aus reinem Oxalsäuremethyläther dargestellt) mit Jod und überschüssigem Kaliumcarbonat entsteht reichlich Jodoform und Aethylhomapocinchensäure. Diese Säure konnte aus der als Keton angesprochenen Verbindung dagegen weder durch Kochen mit alkoholischem Kali noch durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd erhalten werden. Dieser Umstand, sowie das Auftreten von Jodoform <sup>2)</sup> bei Einwirkung alkalischer Jodlösung berechtigt zu der Auffassung, dass die in Rede stehende Verbindung nicht etwa ein Aldehyd, sondern in der That ein Keton ist, welches die Gruppe  $-CO \cdot CH_3$  enthält. Am glattesten und zwar nahezu quantitativ erfolgt die Bildung der Aethylhomapocinchensäure aus dem Keton wiederum durch Behandlung mit einer alkalischen Lösung von Brom.

Durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht aus dem Keton zwar unter Abspaltung von Bromäthyl ein in Natronlauge lösliches Product, welches aber nicht krystallisiren wollte.

Die Aethylhomapocinchensäure,  $C_9H_8N \cdot C_6H_5(CO_2H)OC_2H_5$ , schmilzt bei  $253-254^\circ$ . Sie giebt ein sehr schwer lösliches krystallinisches Silbersalz. Sie unterscheidet sich von der homologen Säure namentlich durch die grössere Festigkeit, mit welcher das Carboxyl gebunden ist. Beide Säuren spalten bei längerem Kochen mit con-

<sup>1)</sup> Erlenmeyer und Rosenheck, diese Berichte 18, 3295; Einhorn und Lauch, ib. 19, 53.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 7, 218.

centrirter Bromwasserstoffsäure das Aethyl in Form von Bromäthyl ab. Die Aethylapocinchensäure verliert dabei aber ausserdem noch Kohlensäure, was bei ihrem niederen Homologen nicht der Fall ist. Dieses geht einfach in die Homapocinchensäure,  $C_9H_8N \cdot C_6H_3(CO_2H)CH$  über, welche bei  $290^\circ$  noch nicht schmilzt, ein gut krystallisirtes bromwasserstoffsaures Salz und ein unlösliches Silbersalz liefert.

Durch Erhitzen des äthylhomapocinchensauren Silbers auf  $280$  bis  $290^\circ$  entsteht unter Kohlensäure-Entwicklung das Chinolinphenetol,  $C_9H_8N \cdot C_6H_4OC_2H_5$ . Aus heisser verdünnter Salpetersäure scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in citronengelben Krystallen aus. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Weingeist und schmilzt bei  $80-81^\circ$ . Die Lösungen in Aether oder in Ligroin zeigen schwach blaue Fluorescenz.

Das Chinolinphenol,  $C_9H_8N \cdot C_6H_4OH$ , entsteht sehr leicht aus dem Phenetol durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Dasselbe krystallisirt farblos aus Weingeist, schmilzt bei  $208^\circ$ , es löst sich ebenso wie das Apo- und Homapocinchen in fixen Alkalien und in Mineralsäuren mit gelber Farbe und fällt aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder farblos aus. Das salzsaure, bromwasserstoffsaure und das Platindoppelsalz krystallisiren gut und sind in der Kälte ziemlich schwer löslich. Das salzsaure Salz schmilzt bei  $260^\circ$ . Die Alkalisalze sind in einem Ueberschuss der betreffenden Laugen leicht löslich. Zur Durchführung der Zinkstaub-Destillation reichte leider die Menge des Chinolinphenols nicht mehr aus.

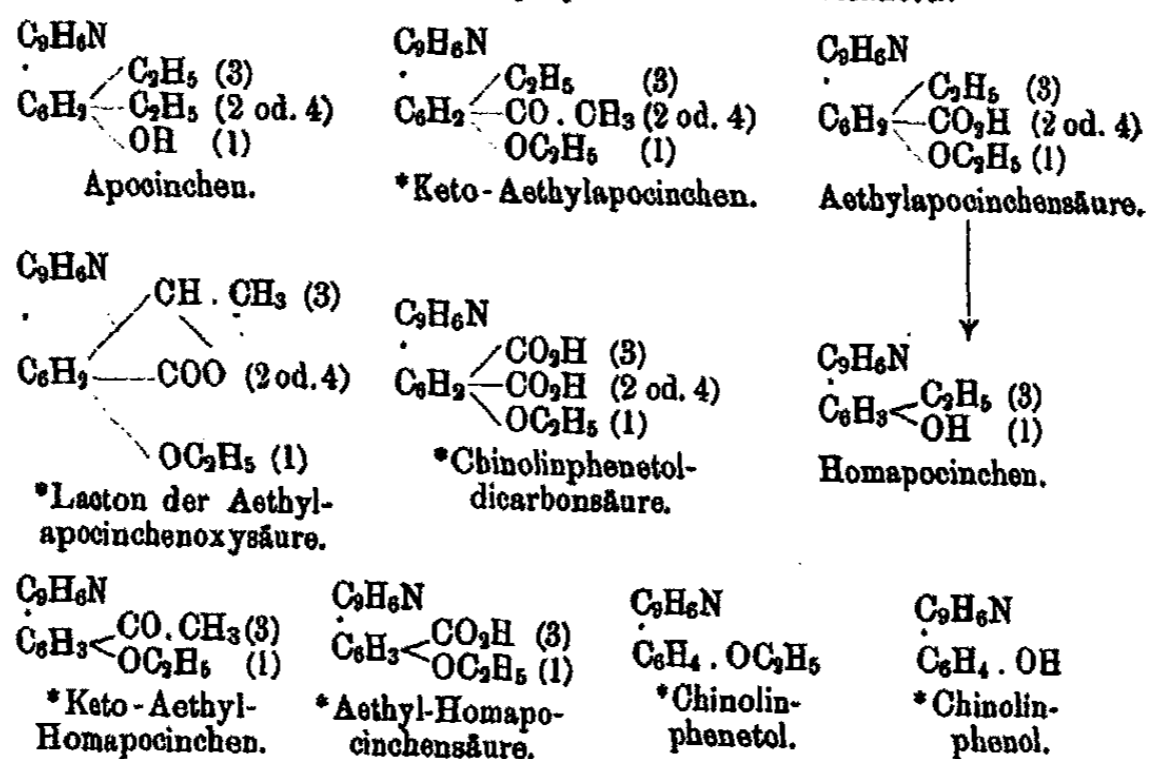
In seinen Eigenschaften kommt das durch Abbau des Apocinchens erhaltene Chinolinphenol dem sogen.  $\gamma$ -Phenolchinolin am nächsten, welche Hr. Nef<sup>1)</sup> und ich vor mehreren Jahren aus dem Py-3-Phenylchinolin durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren dargestellt haben. Leider bildet sich nun gerade die  $\gamma$ -Modification in so geringer Menge, dass ein eingehenderes Studium des  $\gamma$ -Phenolchinolins und eine Identification mit der oben beschriebenen Verbindung bisher noch nicht möglich war. Nach vorläufigen Versuchen von Hrn. F. Meimberg und mir bildet sich beim Sulfariren des Py-3-Phenylchinolins und nachherigen Verschmelzen der Sulfosäure mit Kali hauptsächlich wiederum das sogen.  $\alpha$ -Phenolchinolin und in geringer Menge die  $\beta$ -Modification.

Da man jetzt nach der schönen Methode von Claisen und C. Beyer<sup>2)</sup> aus Acetophenon und Essigäther das Benzoylacetone und aus dem Anilid der letzteren Verbindung das Py-3-Phenylchinaldin leicht darstellen kann, so wird man voraussichtlich, ausgehend von *o*-, *m*- und *p*-Methoxy-Acetophenonen, zu Py-3-Phenolchinolinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 627.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2180 und 1771.

gelangen können, in welchen die relative Stellung des Phenolhydroxyls sich ohne Weiteres aus der Synthese ergibt. Dabin zielende Versuche sind bereits im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden und hoffe ich, durch Vergleich der synthetisch erhaltenen Chinolinphenole mit der aus dem Cinchonin gewonnenen Verbindung die Constitution der letzteren definitiv feststellen zu können.

Um die Uebersicht zu erleichtern, stelle ich die Oxydationsproducte des Apocinchens und Homapocinchens in der folgenden kleinen Tabelle zusammen. Die mit einem Stern versehenen Verbindungen waren bisher noch nicht beschrieben; der Pfeil soll an die Bildung des Homapocinchens aus der Aethylapocinchensäure erinnern.



Das Apocinchen wäre demnach, wie schon früher<sup>1)</sup> vermuthet, ein Derivat des Py-3-Phenylchinolins. Genau in derselben Weise wie aus dem Cinchonin das Apocinchen, so entsteht aus dem Chinin und Conchinin das Apochinen,  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{OH})\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$ . Höchst wahrscheinlich besitzen die stickstofffreien Reste  $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$  in beiden Basen dieselbe Constitution, so dass dann auch das Apochinen sich vom Py-3-Phenylchinolin ableiten würde.

Lässt man das Apocinchen als ein Derivat des Py-3-Phenylchinolins gelten, so hat man zur Beantwortung derstellungsfrage der Substituenten in dem ausserhalb des Chinolins befindlichen Benzolrest folgende Anhaltspunkte:

Die beiden Aethylgruppen des Apocinchens müssen in der Orthostellung zu einander stehen, wie aus der Bildung des Lactons der Aethylapocinchenoxyssäure, sowie des Anhydrids der Chinolinphenetoldicarbonensäure hervorgeht.

<sup>1)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 20, 2686.

Dasjenige Aethyl, welches bei der Oxydation des Aethylapocinchens zu Aethylapocinchensäure in Carboxyl übergeht, muss sich in der Ortho- oder in der Parastellung zum Hydroxyl des Apocinchens befinden, weil nur *o*- oder *p*-Oxybenzocarbonsäuren eine ähnlich leichte Abspaltung der Kohlensäure erleiden, wie dies beim Uebergang der Aethylapocinchensäure in Homapocinchensäure der Fall ist.

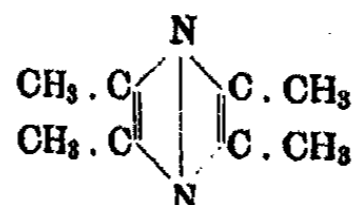
Das zweite Aethyl des Apocinchens oder also das Aethyl des Homapocinchens muss demnach in der Metastellung zum Hydroxyl stehen, und damit stimmt auch der Umstand überein, dass die Homapocinchensäure ebensowenig Neigung documentirt, Kohlensäure zu verlieren, wie man dies bei den *m*-Oxybenzoesäuren zu sehen gewohnt ist.

Bei den vorstehend skizzirten Versuchen, welche die Geduld oft auf eine harte Probe stellten, bin ich in dankenswerthester Weise von Hrn. Karl Bernhart mit nie ermüdender Ausdauer unterstützt worden.

### 189. Ludwig Wolff: Ueber das Pyrazin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Jena.]  
(Eingegangen am 16. März.)

Auf Grund einiger Versuche<sup>1)</sup> über das aus  $\beta$ -Hydroxy- oder  $\beta$ -Bromlävulinsäure leicht erhältliche Tetramethylpyrazins (Tetramethylaldin) wurde für letzteres die Constitutionsformel



in Erwägung gezogen und begründet durch die Bildungsweise der Base und die Beobachtung, dass die Verbindung zwei tertiär gebundene Stickstoffatome und vier Methylgruppen besitzt. Das Tetramethylaldin konnte durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in eine vierbasische Säure übergeführt werden, welche in Form des Silbersalzes analysirt wurde.

Ueber den Fortgang der Untersuchung, welche eine längere Unterbrechung erfahren musste, werde ich im Folgenden berichten. Es ist mir gelungen, von der Pyrazintetracarbonsäure ausgehend, durch successive Abspaltung der Carboxylgruppen, zur Di- und Monocarbonsäure und schliesslich zur Muttersubstanz, dem Pyrazin,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 427.

selber zu gelangen und in letzterem einen Körper aufzufinden, dessen Verhalten demjenigen des Tetramethylpyrazins vollkommen entspricht.

Ferner wurde das Verhalten des Pyrazins und des Tetramethylpyrazins gegen nasc. Wasserstoff untersucht und gefunden, dass die Verbindungen leicht 6 Wasserstoffatome aufnehmen und dabei in secundäre Basen übergehen, welche der Reihe der Piperazine angehören; das aus Pyrazin entstehende Hexahydroproduct,  $C_4H_{10}N_2$ , ist identisch mit A. W. Hofmann's Diäthylendiamin, und damit sind die nahen Beziehungen der Pyrazine zu den Piperazinen zum ersten Mal experimentell festgestellt.

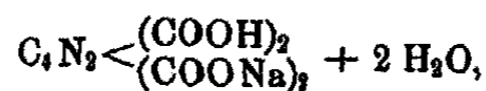
Diese Thatsachen sind, wie ich glaube, ausreichend, um die Constitution der Pyrazine und Piperazine im Wesentlichen als bewiesen ansehen zu können, denn die Parastellung der Stickstoffatome lässt sich aus den verschiedenen Bildungsweisen dieser Körper ableiten. Dass die Stickstoffatome im Pyrazin direct mit einander verbunden sind, halte ich für wahrscheinlich, vermag aber hierfür völlig einwurfsfreie Anhaltspunkte nicht zu geben; diese Frage wird nur schwer mit Sicherheit zu entscheiden sein und ist vorläufig ohne Belang.

Die Pyrazintetracarbonsäure,  $C_4N_2(COOH)_4 + H_2O$ , bildet weisse Blättchen, die sich in warmem Wasser, Aceton und Alkohol sehr leicht, in Aether und Benzol wenig lösen; sie schmilzt bei 204 bis 205° unter Zersetzung und giebt, wie auch die im folgenden beschriebenen Säuren, mit Eisenvitriol eine violette bis kirschrothe Färbung, die auf Zusatz einer Mineralsäure wieder verschwindet.

In Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit und überaus stark sauren Natur machte es mir anfänglich Schwierigkeiten, die Verbindung völlig rein, insbesondere aschenfrei zu erhalten.

Die neutralen Salze des Kaliums und Natriums sind in Wasser leicht löslich, diejenigen des Baryums,  $C_4N_2(COOBa)_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ , des Calciums,  $C_4N_2(COOCa)_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$ , und des Silbers,  $C_4N_2(COOAg)_4 + \frac{1}{2} H_2O$  nahezu unlöslich.

Sehr charakteristisch sind das schön krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kalium- und Natriumsalz,



die sich zur Abscheidung und Reinigung der Säure besonders gut eignen.

Das zweifach saure Kaliumsalz spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 200° leicht Kohlensäure ab und giebt neben anderen Producten Pyrazin und dessen Dicarbonsäure.

Die Pyrazindicarbonsäure,  $C_4H_2N_2(COOH)_2 + 2H_2O$ , krystallisirt aus viel kochendem Wasser in Prismen, die, ohne zu schmelzen, sich bei 282° verflüchtigen und dabei in Pyrazincarbonsäure,

Pyrazin und Kohlensäure zerfallen. Die Säure löst sich sehr schwer in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform.

Aus der wässrigen Lösung werden durch Baryum-, Calciumchlorid, sowie Silberlösung schwer lösliche Niederschläge der entsprechenden Salze ausgefällt. Das Silbersalz bildet Flocken,  $C_4H_2N_2(COOAg)_2$ , das Calciumsalz,  $C_4H_2N_2(COOca)_2 + 4H_2O$ , krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen Nadeln.

Pyrazincarbonsäure,  $C_4H_2N_2COOH$ , entsteht neben Pyrazin bei rasch geleiteter Destillation der Dicarbonsäure. Sie ist in Wasser ziemlich leicht, in Aether, Alkohol und Chloroform wenig löslich und krystallisirt aus Wasser in weissen Prismen, welche bei vorsichtigem Erhitzen schön sublimiren und bei  $225^\circ$  in Pyrazin und Kohlensäure zerfallen.

Ihr Calciumsalz,  $(C_4H_2N_2COO)_2Ca + 4H_2O$ , und Silbersalz,  $C_4H_2N_2COOAg$ , sind gut krystallisirende Körper.

Pyrazin,  $C_4H_4N_2$ , lässt sich aus allen drei beschriebenen Säuren erhalten, wird aber am besten durch langsame Destillation der Pyrazindicarbonsäure dargestellt, indem man Sorge trägt, dass die primär entstehende Monocarbonsäure möglichst vollkommen zersetzt wird.

Die Base siedet, nachdem sie von den letzten Spuren Wassers mittels Baryumoxyd befreit worden ist, ohne jede Zersetzung bei  $115^\circ$  (730 mm Druck) und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer weissen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei  $55^\circ$  liegt.

Aus wenig Wasser krystallisirt sie in grossen, gut ausgebildeten Prismen, die ebenfalls wasserfrei sind.

Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, insbesondere Wasser, wird sie sehr leicht aufgenommen. Ihr Geruch ist eigenartig, er erinnert an Heliotrop oder Fenchel.

Die typischen Eigenschaften des Tetramethylpyrazins finden sich bei dem Pyrazin wieder vor.

Die wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral, die Salze mit 1 Aeq. Säure reagiren schon stark sauer.

Besonders charakterisirt ist die Base durch ihre überraschend grosse Flüchtigkeit und die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen zu sublimiren. An der Luft verflüchtigt sie sich sehr rasch, und die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten kaum einen Rückstand.

Salpetrige Säure und Benzoylchlorid wirken auf die Base kaum ein.

Das salzsaure Salz,  $C_4H_4N_2.HCl$ , stellt grosse, hygroskopische, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadelchen vor, welche oberhalb  $135^\circ$  sublimiren, ohne zu schmelzen, und sich schon im Exsiccator dissociiren.

Das Pikrat,  $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3 OH$  krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $157^\circ$ .

Die Base vereinigt sich direct mit Metallsalzen zu schön krystallisirenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Verbindungen.

Das Goldsalz,  $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ , bildet prachtvolle, goldgelbe, glänzende Blättchen, die bei ca.  $200^\circ$  schmelzen.

Das Silbersalz,  $C_4H_4N_2 \cdot AgNO_3$ , fällt aus der heissen wässrigen Lösung in Form kleiner Prismen aus (Schmp.  $257^\circ$ ).

Das Quecksilbersalz wird aus der Lösung der Base mit Quecksilberchlorid in Nadeln ausgeschieden.

Jodkaliumjodwismuth erzeugt in der salpetersauren Lösung der Base einen sehr charakteristischen, zinnoberrothen Niederschlag.

Die Goldbestimmung kann nicht in der gebräuchlichen Weise, durch Verbrennen der Substanz, ausgeführt werden, weil sich hierbei stets etwas Gold verflüchtigt; hierdurch wird es erklärlich, dass ich für das Goldsalz des synthetisch aus Acetamin dargestellten Pyrazins auf Grund einer Goldbestimmung die unrichtige Formel  $C_4H_4N_2 \cdot (AuCl_3HCl)_2 + H_2O$  angab. (Diese Berichte 21, 1483.) Bei der folgenden Analyse wurde die Goldbestimmung durch Zersetzung des Salzes mit Natriumäthylat ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 51.36, C 12.5, H 1.04.

Gef. » » 51.14, » 12.6, » 1.4.

#### Anlagerung von Wasserstoff an Pyrazin und Tetramethylpyrazin.

Nach Versuchen, die ich mit Franz Scholl gemeinschaftlich ausführte, lagern die Basen beim Behandeln mit Natrium und Alkohol sechs Wasserstoffatome an; aus Pyrazin wird das Diäthylendiamin gebildet, während das Tetramethylpyrazin ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen von der Formel  $C_4H_6N_2(CH_3)_4$  giebt, von denen zwei in reinem Zustand isolirt werden konnten ( $\alpha$  und  $\beta$ ).

Eine dritte Modification entsteht nur in sehr kleiner Menge und konnte nicht völlig rein erhalten werden; ihr Dinitrosoderivat schmilzt bei etwa  $82-86^\circ$ .

$\alpha$ -Tetramethylpiperazin,  $C_4H_6N_2(CH_3)_4 + 2 H_2O$ , krystallisirt in weissen Nadeln, die sich in Wasser leicht und mit stark alkalischer Reaction lösen; es schmilzt bei  $84^\circ$ . Die wasserfreie Verbindung siedet unzersetzt bei  $171^\circ$  und schmilzt bei  $46^\circ$ .

Analysirt wurden das Hydrochlorat, das Platinsalz, die Dinitrosoverbindung (Schmp.  $154^\circ$ ) und das Dibenzoylderivat (Schmp.  $245^\circ$ ).

$\beta$ -Tetramethylpiperazin,  $C_4H_6N_2(CH_3)_4$ , bildet ein in Wasser leicht lösliches Oel vom Siedepunkt  $176^\circ$ .

Des Dinitrosoproduct schmilzt bei  $99^\circ$ , die Dibenzoylverbindung bei  $173^\circ$ .

**Piperazin.** Zum Vergleich der aus Pyrazin gewonnenen Base mit dem Diäthylendiamin haben wir von beiden Körpern einzelne, bereits bekannte Abkömmlinge dargestellt und vollkommene Uebereinstimmung in deren Eigenschaften beobachtet.

Das Dinitrosoprodukt krystallisirte aus heissem Wasser in ausgezackten Blättern vom Schmelzpunkt 156—158. Die Dibenzoylverbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 191°.

Die schwefelsaure Lösung der Base gab mit Jodkaliumjodwismuth den charakteristischen rothen, aus quadratischen Blättchen bestehenden Niederschlag.

Das Platinsalz fiel aus der heissen wässrigen Lösung in Form vierseitiger Blättchen aus, welche analysirt wurden.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 39.28.

Gef. » » 39.71.

Jena, den 14. März 1893.

#### 140. L. Claisen: Einige Bemerkungen über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, dass die sogenannten Formylderivate der Säureäther und der Ketone nicht die ihnen bis dahin beigelegte Constitution besitzen, dass sie vielmehr statt des einwerthigen Formylrestes  $-\text{COH}$  den zweiwerthigen Oxymethylenrest  $=\text{CH}(\text{OH})$  enthalten und daher richtiger als Oxymethylenverbindungen zu bezeichnen sind. In jeder Hinsicht verhalten sich diese Körper wie hydroxylhaltige Substanzen und unterscheiden sich dadurch aufs Schärfste von den  $\beta$ -Ketonsäureäthern,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , so dass für die letzteren die von Nef<sup>2)</sup> vertheidigte Formel  $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  nun als definitiv widerlegt gelten kann<sup>3)</sup>.

Eine werthvolle Bestätigung für die allgemeine Richtigkeit der erwähnten Auffassung hat neuerdings v. Pechmann<sup>4)</sup> geliefert, indem er zeigte, dass die Cumalinsäure

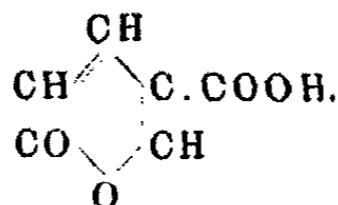
<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wissensch., mathem.-physik. Klasse 20 (1890), 445.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 52.

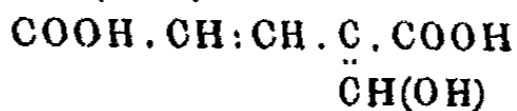
<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1776; vergl. auch v. Pechmann, ibid. 25, 1040.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 273, 164.

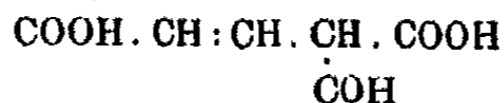




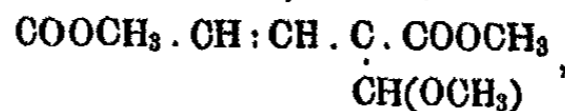
bei Aufspaltung der inneren Lactonbindung Abkömmlinge giebt, welche sich von der Oxymethylen-Glutaconsäure



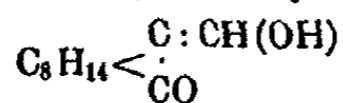
und nicht von der Formyl-Glutaconsäure



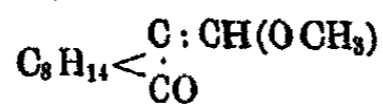
ableiten. So liefert die Cumalinsäure bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure ein Trimethylderivat,



in welchem nicht blos der Wasserstoff der beiden Carboxylgruppen, sondern auch der des Hydroxyls der Oxymethylengruppe durch Methyl ersetzt ist. v. Pechmann schliesst daraus, dass allgemein die Oxymethylgruppe ebenso wie der Carboxylrest ätherificirbar ist und beweist dies, indem er Oxymethylenampher



durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure in den Methyläther



verwandelt.

Zu letzterem möchte ich nun bemerken, dass die Aetherificirbarkeit der Oxymethylenverbindungen durch Alkohole und Salzsäure auch mir nicht entgangen ist und dass ich sie seit einem halben Jahre in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Roosen eingehend studirt habe und zwar auf folgende Veranlassung hin.

Aus Versuchen meiner Mitarbeiter, der Herren Dr. Zedel und Sinclair, hatte sich ergeben, dass das Benzoat des Oxymethylenamphers,

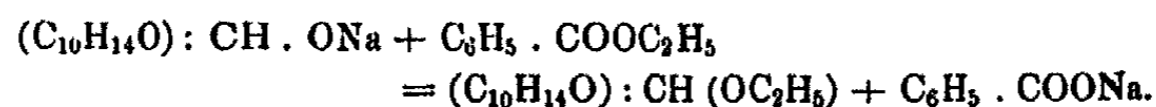


in zwei isomeren Modificationen auftritt. Es war wünschenswerth, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die eine oder die andere Modification gebildet wird und haben wir daher das Benzoat nach den verschiedenen Methoden bereitet, die für die Benzoylirung hydroxylhaltiger Substanzen anwendbar sind: zunächst durch directes Erhitzen von Benzoylchlorid und Oxymethylenampher, dann durch

Schütteln einer alkalischen Lösung des letzteren mit Benzoylchlorid (Schotten-Baumann'sche Reaction), endlich durch successive Behandlung des Oxymethylencamphers mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid. In letzterem Falle erfolgt eine glatte Bildung des Benzoats nur dann, wenn man in absolut-ätherischer Lösung und mit alkohol-freiem Natriumäthylat arbeitet. Bei Darstellung im Kleinen kann man sich zwar auch einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat bedienen, doch muss dabei stark und sorgfältig gekühlt werden. Als letzteres bei einer Operation im grösseren Maassstabe unterlassen wurde, trat bei dem Zufügen des Benzoylchlorids lebhaftere spontane Erwärmung ein und statt des Benzoats waren zwei andere Substanzen entstanden: Benzoäther und der Aethyläther des Oxymethylencamphers,

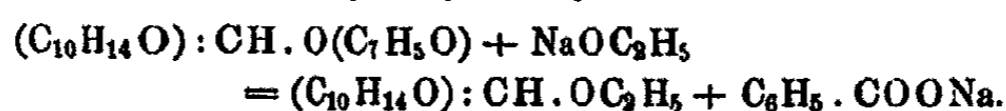


Zur Aufklärung dieses abweichenden Reactionsverlaufs habe ich zahlreiche Versuche anstellen lassen, welche zum Theil schon in der Dissertation des Hrn. Sinclair beschrieben sind und nach dessen Weggang von Hrn. Dr. Roosen weitergeführt wurden. Zunächst war denkbar, dass durch gleichzeitige Einwirkung des Natriumäthylats auf die beiden anderen Reactionscomponenten einerseits Benzoäther und andererseits das Natriumsalz des Oxymethylencamphers entstanden war. Beide konnten sich dann secundär zu benzoësaurem Natrium und dem Aethyläther des Oxymethylencamphers umgesetzt haben:



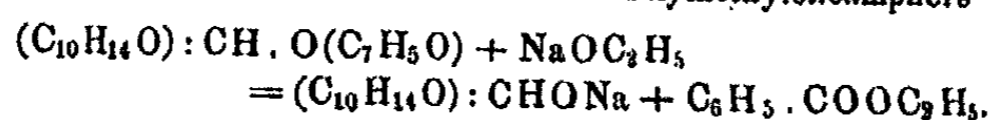
Der Versuch zeigte indessen, dass eine solche Umsetzung in alkoholischer Lösung selbst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° nicht eintritt; auf diese Weise konnte also der Aethyläther nicht entstanden sein.

Zweitens war es möglich, dass für einen Theil die Reaction in normaler Weise verlaufen war unter Bildung von benzoylirtem Oxymethylencampher; auf den letzteren hatte dann das noch vorhandene Natriumäthylat eingewirkt unter Bildung von Natriumbenzoat und dem Aethyläther des Oxymethylencamphers:



Auch diese Ansicht erwies sich, als sie durch den Versuch controllirt wurde, als unrichtig; allerdings wird das Benzoat durch alkoholisches Natriumäthylat leicht und zum grossen Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, aber nicht in der obigen Weise zu

Natriumbenzoat und äthylirtem Oxymethylenampher, sondern zu Aethylbenzoat und dem Natriumsalz des Oxymethylenamphers<sup>1)</sup>:

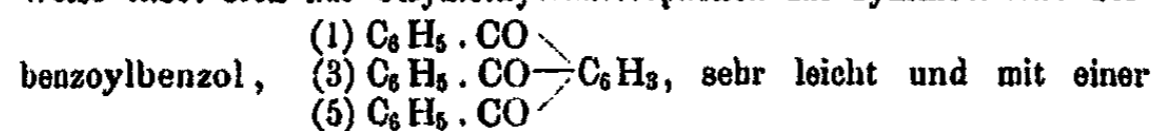


Somit verblieb zur Erklärung der Entstehung des Aethyläthers des Oxymethylenamphers nur noch die folgende Annahme: die Gesamtmenge des Natriumäthylats hatte lediglich auf das Benzoylchlorid eingewirkt unter Bildung von Benzoäther und Kochsalz; der vorhandene geringe Ueberschuss von Benzoylchlorid — ein solcher war bei allen Versuchen angewandt worden — hatte mit dem Alkohol Salzsäure erzeugt und letztere hatte dann eine einfache Aetherificirung des Oxymethylenamphers mit dem Alkohol bewirkt. Schon früher habe ich mitgetheilt, dass die Alkyläther der Oxymethylenverbindungen durch Alkalien leicht verseifbar sind, dass sie also in dieser Beziehung den Alkyläthern der Carbonsäuren näher stehen als denen der Phenole, welche bekanntlich von Alkalien nicht angegriffen werden. Es war also wohl denkbar, dass der Oxymethylenampher durch Alkohole bei Gegenwart von Mineralsäuren direct ätherificirt werde. Ein Versuch, bei dem die obigen Bedingungen nachgebildet wurden, gab hierfür die erwünschte Bestätigung. Als Oxymethylenampher zunächst in äthylalkoholischer und dann in methylalkoholischer Lösung mit einer kleinen Menge von concentrirter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, konnte in beiden Fällen die Bildung erheblicher Mengen der betreffenden Aether nachgewiesen werden. Reichlicher noch erfolgt sie beim Sättigen der alkoholischen Lösungen mit Salzsäuregas. Der Methyläther,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CH} . (\text{OCH}_3)$ , den Sinclair schon früher aus dem Chlorid des Oxymethylenamphers,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CHCl}$ , durch Umsetzung mit Natriumäthylat dargestellt hatte, ist übrigens nicht, wie v. Pechmann angiebt, ölig, sondern fest und schmilzt bei 40°.

Dem Oxymethylenampher analog verhalten sich die anderen nach der Formel  $\text{CO} . \text{C}(\text{R}) : \text{CH}(\text{OH})$  zusammengesetzten Oxymethylenverbindungen. Aus dem einfachen  $\text{CO} . \text{CH} : \text{CH}(\text{OH})$  dagegen habe ich auf dem angegebenen Wege keine Aether erhalten können; aus dem Natriumsalz des Oxymethylenacetons z. B. resultirte nach Uebergiessen mit Alkohol und Einleiten von Salzsäure nur das

<sup>1)</sup> In derselben Weise werden, wie Hr. Roosen feststellte, allgemein die Säureäther der Phenole durch alkoholisches Natriumäthylat zersetzt. Phenylbenzoat z. B. giebt mit letzterem nicht benzoësaures Natrium und Phenetol, sondern Aethylbenzoat und Phenolnatrium. Von Beobachtungen in gleicher Richtung ist mir nur eine bekannt, die von Seifert festgestellte Spaltung des Diphenylcarbonats durch Natriumäthylat in Phenolnatrium und Kohlensäurediäthyläther (Journ. f. prakt. Chem. 31, 476).

schon früher beschriebene Triacetylbenzol. Bezüglich dieser Condensation der Oxymethylenketone zu symmetrisch triacylirten Benzolen möchte ich noch erwähnen, dass dieselbe gemäss einer Beobachtung des Hrn. Dr. Roosen sehr leicht erzielt werden kann, indem man die betreffenden Salze in Eisessiglösung längere Zeit kocht. Auf diese Weise lässt sich aus Oxymethylenacetophenon das symmetrische Tri-

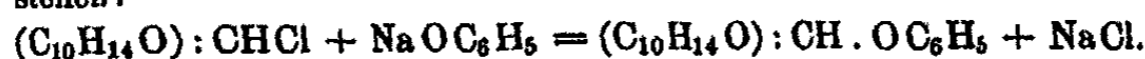


Ausbeute von 70—80 pCt. der Theorie bereiten. Es ist ein krystallinischer, bei 118—119° schmelzender, äusserst beständiger Körper.

Man hat also zur Zeit drei Methoden, aus dem Oxymethylenampher und verwandten Verbindungen die Alkyläther zu bereiten:

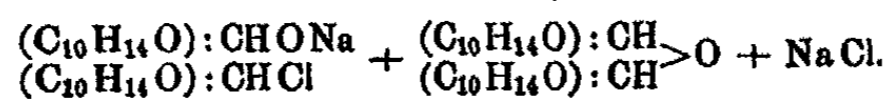
1. durch directe Aetherificirung mit Alkohol und Salzsäure;
  2. aus den Natriumsalzen durch Erwärmen mit Alkyljodiden
- $$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CHONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaJ};$$
3. aus den Chloriden durch Umsetzung mit Natriumalkylaten
- $$(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CHCl} + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}.$$

Durch Anwendung von Natriumphenolaten statt der Alkylate lassen sich nach dem letzteren Princip auch die Phenyläther darstellen:



Der Phenyläther des Oxymethylenamphers ist eine dickliche, farblose Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 13 mm bei 214° siedet; auch unter gewöhnlichen Druck ist er ohne stärkere Zersetzung destillirbar.

Ebenso leicht wirkt das Chlorid des Oxymethylenamphers auf dessen Natrium Salz ein, und man erhält so nach einem Verfahren, das der Bereitung der gewöhnlichen Säureanhydride vollkommen analog ist, das Anhydrid des Oxymethylenamphers als eine schön krystallisirende, bei 188—189° schmelzende Verbindung. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

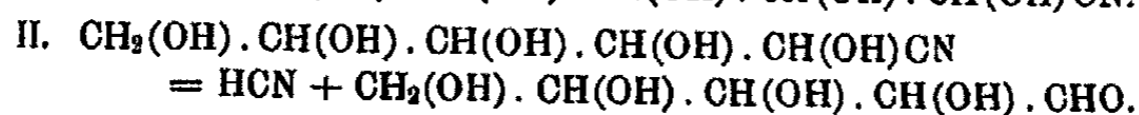
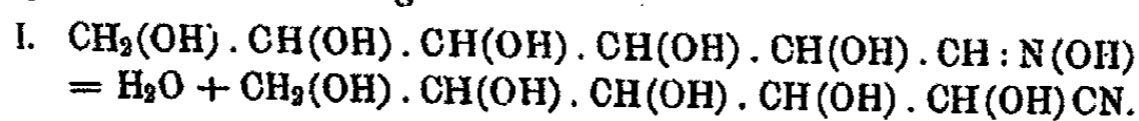


Ueber diese Verbindung und zahlreiche andere, welche ich aus dem Oxymethylenampher dargestellt habe und welche für die Charakteristik dieser Gruppe von Körpern von Interesse sind, werde ich demnächst in einer zusammenfassenden Abhandlung ausführlicher berichten. Ich hoffe, dass man mir die Untersuchung dieser von mir entdeckten und auch in ihrer Constitution zuerst klar gestellten Körperklasse noch für einige Zeit überlassen wird.

## 141. A. Wohl: Abbau des Traubenzuckers.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar vom Verfasser.)

Vor fast zwei Jahren habe ich<sup>1)</sup> über die Oxime des Traubenzuckers und der Fruktose (Lävulose) berichtet; dieselben wurden durch Auflösen der festen Zucker in heisser, möglichst wasserfreier alkoholischer Hydroxylaminlösung gewonnen. Ich theilte damals als charakteristische Reaction für die Oxime der Zuckerarten mit, dass sie mit concentrirter Alkalilösung bis zum Aufschäumen der Masse erhitzt ausnahmslos Blausäure abspalten, wie sich alsbald durch das Eintreten der Berlinerblaureaction erkennen liess. Erhitzen des Glukosoxims mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe eines Körnchens Chlorzink lieferte eine ölige Acetylverbindung, welche bereits an verdünnte Soda-lösung in der Kälte Blausäure abgab. Glückte es nun hierbei, die Blausäure ohne Nebenreactionen abzuspalten und die eingetretenen Acetylgruppen wieder zu entfernen, so durfte man erwarten, entsprechend den Gleichungen



zum ersten Male von einem Zucker einer höheren Reihe, (einer Hexose) zu einem Zucker der nächst niederen Reihe (einer Pentose) zu gelangen; damit war dann die Möglichkeit gegeben, durch Wiederholung der Reaction den Traubenzucker bis zum Formaldehyd abzubauen und zahlreiche neue Glieder der Zuckergruppe zu gewinnen. Ueber den ersten Schritt auf diesem Wege wird im Folgenden berichtet.

## Glukosoxim.

Die Darstellung des Glukosoxims mittels alkoholischer Hydroxylaminlösung ist bei genauer Innehaltung der folgenden Vorschrift recht bequem und ergiebig.

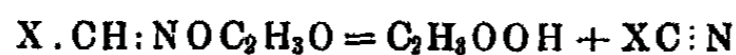
77 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm Wasser heiss gelöst; hierzu lässt man eine nicht ganz erkaltete Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol anfangs langsam, dann rascher hinzufliessen, so dass die Mischung heiss bleibt, aber nicht aufsiehet. Nach wenigen Minuten hat sich das Natriumalkoholat mit dem anfangs ausfallenden basischen Hydroxylaminsalz vollständig umgesetzt, so dass Phenolphthaleïn durch einen Tropfen der Lösung nicht mehr roth gefärbt wird; man lässt erkalten, saugt vom abgeschiedenen Chlornatrium ab, wäscht mit 300 ccm käuflichem absolutem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 993;

Alkohol nach, erwärmt das Filtrat im Wasserbade bis fast zum Sieden und trägt 180 g feingepulverten reinen Traubenzucker unter Umrühren ein; der Zucker geht fast augenblicklich in Lösung. Die Flüssigkeit wird in einem bedeckten Glase an einen mässig (35—40°C.) warmen Ort gestellt und, sobald sie die Temperatur der Umgebung angenommen hat, wird durch Eintragen von Glukosoximkrystallen oder Reiben mit dem Glasstabe die Krystallisation angeregt; dieselbe beginnt nach wenigen Stunden und liefert in einigen Tagen 110 g an völlig reinem Glukosoxim (Schmp. 137.5°). Die abfiltrirte alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten eine zweite Krystallisation von 26 g fast ebenso reiner Substanz. Durch Eindunsten oder Eindampfen der Mutterlauge werden dann noch 20 g an minder reiner Verbindung (Schmp. 125—130°) gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie auf Glukose, 72.2 pCt. der Theorie auf verwendetes Hydroxylaminchlorhydrat.

Wird schwächerer Alkohol genommen, als vorgeschrieben, so liefert die direkte Krystallisation nur geringe Mengen Oxim, die Hauptmenge muss durch Eindampfen der Mutterlauge und langsame Krystallisation des so erhaltenen Syrups gewonnen werden. Nimmt man zu grosse Mengen starken Alkohols oder weniger reinen Traubenzuckers oder lässt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich beim Erkalten regelmässig wasser- und glucosehaltiges Oxim als zäher Syrup am Boden ab. Derselbe wird nur langsam krystallinisch und liefert beim Aufstreichen auf Thon ebenfalls in schlechter Ausbeute ein wenig reines Product.

Nach der Theorie von Hantzsch und Werner sind für jedes Aldoxim zwei stereoisomere Formen möglich, die als Syn- und Antialdoxim bezeichnet werden. Die Synaldoxime sind dadurch gekennzeichnet, dass sie insbesondere in Form ihrer Acetylproducte leicht Wasser abspalten und entsprechend der Gleichung



Nitrile bilden; die Antialdoxime bilden beständige Acetylverbindungen, die auch von Alkalien nicht in Nitrile übergeführt, sondern verseift werden. Solche stereoisomeren Aldoxime sind in der aromatischen Reihe wohl bekannt, in der Fettreihe bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Das Glukosoxim liefert unter geeigneten Umständen sowohl ein völlig beständiges, also der Antireihe zugehöriges Hexaacetylderivat (Schmp. 109—110°), als auch das von der Synreihe sich ableitende Pentaacetylnitril. Ueber erstere Verbindung wird demnächst näher berichtet werden, für den Abbau des Traubenzuckers kommt nur die letztere in Betracht.

## Pentaacetylglukonsäurenitril.

Essigsäureanhydrid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Glukosoxim nicht merklich ein. Beim Erhitzen mit oder ohne Zugabe von Chlorzink entsteht, wie früher angegeben, ein öliges Gemenge verschieden hoch acetylierter Verbindungen. Da das Oel bereits an verdünnte Alkalien in der Kälte Blausäure abgab, musste darin entweder das gesuchte Nitril oder eine Acetylverbindung der Synreihe enthalten sein, die mit Alkalien das Nitril lieferte. Die Versuche jedoch, eine dieser Verbindungen daraus abzuscheiden oder von dem Gemenge aus direct zu einer Pentose zu gelangen, führten alle nicht zum Ziele.

Dagegen wurde das gesuchte Nitril direct aus dem Glukosoxim erhalten beim Acetylieren nach Liebermann mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

25 g wohlgetrocknetes Oxim und 25 g frischgeschmolzenes Natriumacetat werden in einem 2 L-Kolben, der ein langes und weites Kühlrohr trägt, mit 100 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter andauerndem Umschwenken vorsichtig bis zum Eintritt der Reaction angewärmt. Sobald die Masse an einer Stelle aufzuwallen beginnt, wird die Flamme entfernt. Unter überaus stürmischem Aufsieden geht dann in wenigen Augenblicken Alles in Lösung, zugleich nimmt die zuerst fast farblose Flüssigkeit schnell eine tiefdunkle Färbung an. Man giesst sofort unter Umrühren in etwa 250 ccm kaltes Wasser, lässt erkalten und stumpft mit Alkali ab bis die Reaction nur noch wenig sauer ist (erforderlich ca. 60 g Natronhydrat). Das acetylierte Product hat sich als schwarze, pechartig zähe Masse zu Boden gesetzt; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasser nachgewaschen und dann der Bodensatz mit etwa 50 ccm gewöhnlichem Alkohol unter Erwärmen in Lösung gebracht.

Aus dieser tief dunklen, alkoholischen Lösung krystallisiren beim Erkalten und mehrstündigen Stehen 17–20 g der neuen Verbindung; beim theilweisen Verdunsten der Mutterlauge werden noch 1–3 g gewonnen. Die Krystalle werden vor der Pumpe abgesaugt, mit wenig starkem, dann mit schwächerem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie werden so nicht ganz farblos erhalten, sind aber für die Weiterverarbeitung rein genug; zur Analyse etc. wurden sie aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt und schmelzen dann bei 80–81°.

Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. der theoretischen; lässt man die Reaction weniger heftig verlaufen, so entstehen nicht so viel dunkle Zersetzungsproducte, aber die Acetylierung bleibt unvollständig und die Ausbeute ist geringer.

Acetylbestimmung: 0.1168 g werden mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann mit  $\frac{1}{10}$  normaler Kalilösung titirt; verbraucht 65.0 ccm, entsprechend 77.1 pCt.

**Essigsäure.** Die Verbrennung ergab 49.45 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff.

Aus diesen Daten musste sich ergeben, wieviel Acetylgruppen in das Molekül des Glukosoxims eingetreten waren und ob ein Acetyl-oxim vorlag oder durch Wasserabspaltung ein Nitril entstanden war; es berechnet sich für den Eintritt von

	6 Acetylgruppen	5 Acetylgruppen	5 Acetylgruppen - H <sub>2</sub> O	gef.
Proc. C	48.32	47.41	49.61	49.45
» H	5.59	5.89	5.43	5.51
» N	3.13	3.46	3.62	—
» C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	80.54	74.07	77.5	77.1

Demnach hat die Verbindung die Zusammensetzung eines fünffach acetylierten Nitrils der Glukonsäure. Zum Nachweis ihrer Constitution wurden 4 g der Substanz durch halbstündiges Kochen mit 20 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.12 verseift. Die Lösung wurde dann bis zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und entsprechend der Vorschrift E. Fischer's<sup>1)</sup> zur Darstellung von Säurehydraziden mit 2 ccm Phenylhydrazin, 1 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade digerirt; nach dem Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt Glukonsäurephenylhydrazid (gef. N 9.89 pCt., ber. 9.82 pCt.) Schmelzpunkt 195-197°, nach E. Fischer bei 195—200°. Dadurch ist die acetylierte Verbindung unzweideutig als Glukonsäurederivat gekennzeichnet.

Aus verdünntem Alkohol wird die Substanz beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in messbaren Krystallen erhalten. Ich bin Hrn. Dr. H. Traube für die freundlichst übernommene krystallographische Untersuchung des Präparates zu bestem Danke verpflichtet. Derselbe berichtet darüber:

**Fünffach acetyliertes Nitril der Glukonsäure.**

**Krystallform:** Rhombisch-hemiëdrisch

$a : b : c = 0.66817 : 1 : 0.61841.$

**Beobachtete Formen:** (110), (011).

	Gemessen	Berechnet
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	67° 30'	
011 : 0 $\bar{1}\bar{1}$	63 28	
110 : 011	73 29	73° 0' 34"
011 : $\bar{1}\bar{1}0$	106 27	106 59 26
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	112 21	112 30
011 : 0 $\bar{1}\bar{1}$	116 43	116 32

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2626.



Die Hemiëdrie geht erst aus der Anordnung der asymmetrischen Aetzfiguren auf den Prismenflächen hervor. Die kleinen, wasserhellen Krystalle sind stets dünn-tafelförmig nach einer Prismenfläche, im Sinne der Vertikalaxe ausgedehnt und besitzen meist starkgerundete Flächen, sodass genaue Messungen selten möglich sind. Ziemlich deutliche Spaltbarkeit parallel 011.

Eine genaue optische Untersuchung war wegen der Kleinheit der Krystalle nicht möglich. Die Auslöschungen auf den Prismenflächen erfolgen parallel und senkrecht zu einer Prismenkante.

Das Pentaacetylglukonsäurenitril ist leicht löslich in heissem, schwerer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, wenig löslich in kaltem und etwas leichter in heissem Wasser. In normaler Kalilauge unter schwachem Erwärmen gelöst, giebt es mit Eisenoxyduloxylösung starke Blausäurereaction. Ammoniakalisches Silbernitrat wird auch bei Gegenwart von fixem Alkali nicht reduziert, aber es entsteht langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen Silbercyanid, das beim Ansäuern mit Salpetersäure ausfällt. Auch beim Erhitzen alkoholischer Lösungen des Nitrils mit essigsaurem Silber wird Cyansilber gebildet.

#### Blausäureabspaltung.

In allen Fällen, in denen die Abspaltung von Blausäure aus dem acetylierten Nitril beobachtet wurde, ist dieselbe unter wechselnden Versuchsbedingungen quantitativ verfolgt worden. Dies geschah in folgender Weise: es wurden z. B. 0.25 g Substanz in 5 ccm 50procentigem Alkohol gelöst und mit 3.8 ccm Normalkalilösung versetzt; nach 12stündigem Stehen wurde überschüssiges Silbernitrat und Salpetersäure zugegeben, das abgeschiedene Silbercyanid auf dem Filter gesammelt und nach dem Glühen als Silber gewogen; erhalten 40.5 pCt. der Theorie. In gleicher Weise wurde beim Erwärmen mit Alkali und bei Anwendung von Ammoniak etwas mehr gefunden, jedoch in keinem Falle wesentlich mehr als die Hälfte der Theorie.

Annähernd glatt erfolgt dagegen die Abspaltung der Blausäure aus dem Nitril bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung; 0.5 g Substanz in 4 ccm Alkohol gelöst, sofort mit 0.25 g Silbernitrat und überschüssigem Ammoniak versetzt und nach mehrstündigem Stehen angesäuert lieferten 0.136 g Silber statt der berechneten 0.140 g. Damit war also ein geeigneter Weg zur Ueberführung des Glukonsäurenitrils in ein Pentosederivat gefunden.

Um nicht die Gewinnung desselben durch Einführung von leicht löslichem Ammonsalz in die Lösung unnöthig zu erschweren, schien es angezeigt, statt des ammoniakalischen Silbernitrats eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak zu verwenden und das überschüssige Ammoniak durch Abdampfen zu entfernen, wobei sich das entstandene

Cyansilber unlöslich abscheiden musste; das in Lösung befindliche Silber konnte durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Eine so behandelte und mit Thierkohle entfärbte Lösung lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Syrup, der leichter in Alkohol als in Wasser löslich war und sich dadurch wie durch seine sonstigen Eigenschaften als nicht vollständig verseifte Acetylverbindung bzw. ein Gemenge solcher erwies; eine krystallisierte Pentoseacetylverbindung liess sich nicht daraus isoliren.

#### Abspaltung der Acetylgruppen durch Salzsäure.

Zur vollständigen Verseifung wurde der eben erwähnte Syrup mit zweifach normaler Salzsäure (auf 5 g angewandtes Nitril 20 ccm) eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Die Salzsäure wurde durch Digestion mit überschüssigem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, aus dem Filtrat das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und dann die filtrirte Lösung im Vacuum eingedampft. So wurde ein wenig gefärbter, nunmehr in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslicher Syrup erhalten, nicht ganz frei von Essigsäure und Ammoniak, der die gesuchte Pentose enthalten musste. Derselbe zeigt auch die charakteristischen Eigenschaften der Pentosezucker, reducirt Fehling'sche Lösung, giebt mit Schwefelsäure Furfurol, mit Salpetersäure weder Schleimsäure noch Zuckersäure. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene merklich nach links. Es gelang jedoch auf keine Weise, einen krystallisirten Zucker aus diesem Syrup zu erhalten. Dagegen lieferte derselbe ein wohlcharakterisirtes

#### Pentosazon.

Zur Gewinnung etwas grösserer Mengen benutzt man bequemer direkt die am Rückflusskühler erhitzte salzsaure Lösung. Dieselbe wurde mit der nach E. Fischer's Vorschrift berechneten Menge Phenylhydrazin und überschüssigem Natriumacetat versetzt und  $\frac{3}{4}$  Stunden im Wasserbade erwärmt. Die Hauptmenge des Osazons scheidet sich schon in der Wärme flüssig ab, wie es auch für die bisher bekannten Pentosazone angegeben ist; der Rest fällt beim Erkalten der Lösung in hellgelben Flocken aus. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, das mit einigen Tropfen Alkohol versetzt ist, bleibt der Schmelzpunkt bei 159—160° constant; für Arabinosazon und Xylosazon sind 160° angegeben.<sup>1)</sup>

Analyse: Ber. Procente: C 62.2, H 6.1, N 17.1.

Gef. » » 62.1, » 6.4, » 17.5.

Die Osazonreaction ist zwar ein ausgezeichnetes Mittel, Zuckerarten bzw. Gruppen derselben in Lösung nachzuweisen, im allgemeinen aber nicht der geeignete Weg, sie in Substanz zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Wheeler und Tollens, Lieb. Ann. 254, 304.

Es ist deshalb die Ueberführung des aus Glukosoxim erhaltenen Pentosazons in eine Pentose nicht versucht worden.

#### Abspaltung der Acetylgruppen als Acetamid.

Der aus 5 g Nitril durch Blausäureabspaltung erhaltene Syrup wurde mit 20 ccm 30 procentigem Ammoniak übergossen, 2 Tage bei Zimmertemperatur belassen, dann auf einem flachen Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Syrup, der schon beim Eindampfen am Rande zu krystallisiren beginnt, erstarrt durchweg beim eintägigen Stehen im Exsiccator. Sofort erfolgt die Abscheidung der krystallisirten Verbindung beim Anreiben des Syrups mit käuflichem absolutem Alkohol, welcher das in grossen Mengen entstandene Acetamid leicht, die neue Verbindung fast gar nicht löst.

Die Verseifung der Acetylgruppen durch starkes Ammoniak kann zweckmässig mit der Abspaltung der Blausäure durch ammoniakalisches Silberoxyd zu einer Operation verbunden werden. Man verfährt demgemäss folgendermaassen:

Aus 20 g Silbernitrat erhaltenes Silberoxyd wird in 200 ccm 30 procentigem Ammoniak gelöst und dazu eine Lösung von 40 g Pentaacetylglukonsäurenitril in 100 ccm Alkohol gegeben. Die Reaction entbindet Wärme. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung von Silbercyanid in grossen, flimmernden Krystallblättchen. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Reaktionsmasse im Wasserbade erhitzt und zugleich mit der Pumpe ein starker Luftstrom hindurchgesaugt, bis die Lösung concentrirt und der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dann wird mit etwas Wasser wieder verdünnt, von dem, zuletzt als dunkler Schlamm, abgeschiedenen Cyansilber abgesaugt, das Filtrat zur Abscheidung gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff und zur Entfärbung mit etwas Thierkohle behandelt und wieder filtrirt. Die farblose Lösung kann in vacuo oder auf einem flachen grossen Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft werden. Durch Anrühren mit käuflichem absoluten Alkohol werden 12.2 g der neuen Verbindung erhalten (entsprechend 47 pCt. der Theorie), der Rest lässt sich von dem bei dieser Reaction in grosser Menge entstehenden Acetamid nicht trennen.

Die Substanz bildet feine weisse Nadelchen vom Schmp. 187°, schmeckt deutlich süss, löst sich in etwa 25 Theilen heissem und 100 Theilen kaltem, 90 procentigem Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ihre Lösung dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach links. Specif. Drehungsvermögen für  $p = 10.03$ ,  $d_{20}^{\circ} = 1.0455$ ,  $l = 200$  gef.  $\alpha_{20}^{\circ} = 2.00^{\circ}$ , daraus ber.  $\alpha_D^{20} = -9.5^{\circ}$ .

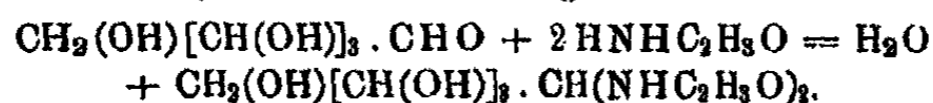
Die Verbindung ist nicht die erwartete Pentose, sondern ein stickstoffhaltiges Derivat von der Formel  $C_9H_{18}N_2O_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_6$ .

Procente: C 43.27, H 7.2, N 11.2.

Gef. » » 43.31, 43.02, 42.96, » 7.6, 7.4, 7.6, » 11.1

Die Bildung einer Verbindung  $C_9H_{18}N_2O_6$  unter den gegebenen Bedingungen kann kaum anders gedeutet werden als so, dass ein Molekül der durch Abbau entstandenen Pentose mit 2 Molekülen des gleichzeitig gebildeten Acetamids unter Wasserabspaltung zusammengetreten sind entsprechend der Gleichung:



Solche Acetamidverbindungen von Aldehyden sind vom Formaldehyd, Benzaldehyd, Chloral und anderen wohl bekannt, bei Zuckerarten sind sie bisher nicht beobachtet worden. Mit der Annahme, dass eine solche Acetamidverbindung hier vorliegt, stehen die Eigenschaften der Substanz im besten Einklange. So wird dieselbe von salpetriger Säure nicht verändert, reducirt direct nicht Fehling'sche Lösung, wohl aber nach dem Kochen mit Säuren, verbindet sich mit Platinchlorid weder in wässriger noch alkoholischer Lösung, scheidet aber bei längerem Stehen damit und schneller beim Erwärmen Platinsalmiak ab; alsdann ist auch Essigsäure in der Lösung nachzuweisen. Den Beweis für die angenommene Constitution liefert die hydrolytische Spaltung der Verbindung in ihre Componenten.

#### Spaltung der Pentoseacetamidverbindung.

Beim Erhitzen einer Lösung der vorbeschriebenen Substanz mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure im Wasserbade tritt eine starke Vermehrung der Linksdrehung ein; der hierbei entstehende Zucker ist also ebenfalls linksdrehend und besitzt ein wesentlich grösseres spezifisches Drehungsvermögen. Neben der Zerlegung der Acetamidverbindung in ihre Componenten muss dabei natürlich unter dem Einfluss der Säure ein zweiter hydrolytischer Vorgang verlaufen, die mehr oder minder vollständige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsaures Ammon.

Es wurde zunächst durch mehrere Versuchsreihen festgestellt, welche Säuremenge und Erhitzungsdauer erforderlich sind, um beim Erhitzen im Wasserbade das Maximum der Linksdrehung zu erreichen. Dabei ergab sich z. B., dass für eine 10 procentige Lösung der Acetamidverbindung Zusatz von  $\frac{2}{3}$  des Volumens an zweifach normaler Salzsäure und halbstündige Digestion genügen. Eine solche mit Salzsäure versetzte Lösung polarisirt vor dem Erhitzen im 200 mm-Rohr  $-1.35^\circ$  (berechnet aus dem Drehungsvermögen der reinen Acetamidverbindung für diese Concentration  $-1.45^\circ$ ); nach dem Erhitzen werden  $-9.4^\circ$  Drehung beobachtet. Daraus ergibt sich für den entstandenen Zucker ein ungefähres spezifisches Drehungsvermögen

von etwas mehr als  $-100^{\circ}$ , vorausgesetzt, dass die Spaltung glatt verlaufen war.

Zur Gewinnung des Zuckers wurde die erhitzte salzsaure Lösung nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Silberoxyd versetzt, vom Chlorsilber und ungelösten Oxyd filtrirt, aus dem Filtrat das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und dann in vacuo im schwach erwärmten Wasserbade eingedampft. So wird ein gelber Syrup erhalten, der ausser Pentose nur Acetamid und essigsaures Ammon enthält. Letztere Substanzen sind beide in einem Gemenge von einem Volumtheil Alkohol und zwei Volumtheilen Aether leicht löslich; für den Zucker war dies nicht zu erwarten. Der Syrup wurde demgemäss in käuflichem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen Aether versetzt und von dem am Boden und den Wänden des Gefässes sich fest ansetzenden Niederschlage abgosses. Der Niederschlag wird noch einmal in gleicher Weise behandelt, dann in wenig Wasser gelöst und über Schwefelsäure zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen hat sich die dicke Lösung in eine schmierige, von mikroskopischen Nadelchen durchsetzte Masse verwandelt; dieselbe wird auf Thon gestrichen und der Rückstand aus 90procentigem Alkohol durch theilweises Verdunsten des Lösungsmittels umkrystallisirt. Die so fast ganz rein erhaltene, in mikroskopischen Nadelchen krystallisirte Substanz ist die gesuchte Pentose. Das Drehungsvermögen wurde angenähert zu  $-103^{\circ}$  gefunden; die Spaltung der Acetamidverbindung war also bezüglich des Zuckers glatt verlaufen.

Zur Isolirung des andern Spaltungsproductes wurde die erste, vom Niederschlage abgossene alkoholisch-ätherische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wieder mit Alkohol und Aether behandelt, die vom Niederschlage abgossene Lösung von Neuem verdampft und nun der Rückstand ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Essigsaures Ammon verflüchtigt sich beim Abdampfen und bei längerem Stehen im Vacuumexsiccator, Acetamid musste zurückbleiben. Nach einiger Zeit erstarrte dann auch der Rückstand zu einer strahlig krystallinischen von Syrup durchtränkten Masse. Durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit und mit wenig Alkohol gewaschen, erwiesen sich die in sehr geringer Menge erhaltenen Kryställchen durch ihren Geruch ihre Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt als Acetamid.

#### Reindarstellung der Pentose.

Die vorbeschriebene Abscheidung der Pentose durch Alkohol und Aether ist mit sehr grossen Verlusten verbunden, denn wenn auch der reine Zucker in diesem Gemenge völlig unlöslich ist, so ist er es doch nicht bei Gegenwart derjenigen Substanzen, von denen er getrennt werden soll und noch weniger bei Gegenwart von Wasser, das

hierbei nicht ganz auszuschliessen ist. Zur Gewinnung grösserer Mengen des neuen Zuckers ist deshalb ein anderer Weg eingeschlagen worden.

Durch mehrere Versuchsreihen, entsprechend denen, welche zur Ermittlung des Maximums der Linksdrehung gedient hatten, wurden die Bedingungen für die vollständige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsaures Ammon festgestellt. Ich bediente mich dazu der schönen Methode von Ostwald<sup>1)</sup>, mittels deren er den zeitlichen Verlauf der Zerlegung des Acetamids durch Säuren aufgeklärt hat. Die mit wechselnden Säuren und Säuremengen bemessene Zeit erhitze Lösung wird im Knoop'schen Azotometer direct mit alkalischer Bromlösung behandelt. Der entwickelte Stickstoff ist mit Berücksichtigung gewisser Correctionen ein recht genaues Maass für die Menge des bereits gebildeten Ammonsalzes, da das unzerlegte Acetamid unter diesen Umständen keinen Stickstoff liefert.

Durch eine andere Versuchsreihe überzeugte ich mich, dass man Essigsäure aus wässriger Lösung durch 15- bis 20maliges Ausschütteln mit dem gleichen Volumen Aether annähernd vollständig entfernen kann, natürlich um so leichter und vollständiger, je concentrirter die Lösung ist.

Darauf gründet sich das folgende Darstellungsverfahren der neuen Pentose aus ihrer Acetamidverbindung.

10 g Substanz werden mit 50 ccm sechsfach normaler Schwefelsäure 15 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. In der früheren Angabe entsprechenden Concentration polarisirt die Lösung  $-9.2^{\circ}$  statt  $-9.4^{\circ}$ ; Stickstoff gefunden im Azotometer 95 pCt. der Theorie. Die erkaltete Lösung wird 15 Mal mit je 50 ccm Aether ausgeschüttelt; in den Aether gehen dabei 95.75 pCt. der theoretisch erwarteten Menge an Essigsäure. Die schwefelsaure Lösung wird mit etwas Wasser verdünnt und allmählich und unter Umrühren mit etwa  $\frac{4}{5}$  der auf Schwefelsäure berechneten Menge Barythydrat versetzt; um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, wird dasselbe heiss, in der gerade erforderlichen Menge Wasser gelöst, zugegeben. Man lässt erkalten, giebt den Rest der auf Schwefelsäure berechneten Menge Barythydrat nebst einem kleinen Ueberschusse als kaltgesättigte Lösung hinzu und fällt den Barytüberschuss sofort durch Kohlensäure wieder aus. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung ist frei von Baryt und Schwefelsäure und enthält ausser Zucker und leicht entfernbarem Ammoncarbonat nur Spuren von Acetamid und essigsaurem Ammon. Zur Austreibung des Ammoncarbonats wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. 127, 1.

mit directer Flamme zum lebhaften Sieden erhitzt. Sobald die alkalische Reaction verschwunden ist, wird das Eindampfen in vacuo oder auf dem Wasserbade fortgesetzt. War die Lösung vorher durch etwas Thierkohle entfärbt, so wird auch ein fast völlig farbloser Syrup erhalten. Derselbe krystallisirt über Schwefelsäure in 1—2 Tagen, falls Krystalle von einer früheren Operation eingebracht werden, in wenigen Stunden. Die Ausbente an Zucker beträgt 50—60 pCt. der Theorie auf angewandte Acetamidverbindung.

Der so gewonnene Zucker krystallisirt in langen farblosen glänzenden Prismen. Die harten Kryställchen knirschen zwischen den Zähnen und schmecken deutlich süß.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  Proc.: C 40.00, H 6.67; gef. Proc.: C 39.70, H 6.56.

Die Pentoseformel  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  wird durch die Zusammensetzung der Derivate erwiesen. Der Zucker bildet mit Phenylhydrazin das oben bereits beschriebene Pentosazon,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3(\text{N}_2\text{H}\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , mit Bromphenylhydrazin<sup>1)</sup>, wie Arabinose, ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Hydrazon der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{Br}$ .

Analyse: Ber. Proc.: N 8.83; gef. Proc.: N 9.1.

E. Fischer hat vor einiger Zeit (l. c.) kurz angegeben, dass sich Bromphenylhydrazin vorzüglich zur Unterscheidung der Pentosen eigne. Auf meine diesbezügliche Anfrage hatte Hr. Prof. Fischer die Güte, mir einige Gramm der bisher nicht beschriebenen Base für diesen Zweck zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm bestens danke.

Der Zucker giebt, wie zu erwarten war, mit starken Säuren Furfurol, mit Salpetersäure weder Schleimsäure noch Zuckersäure, färbt sich mit Alkalien gelb und reducirt Fehling'sche Lösung. Das spec. Drehungsvermögen wurde für etwa 10procentige wässrige Lösungen bei 20° C. zu  $-104.1^\circ$  gefunden; es wurde beobachtet für  $p = 10.11$ ,  $d_{20} = 1.0402$  und  $l = 200$   $\alpha_{20} = 10.95$ , daraus berechnet:  $\alpha_D^{20} = -104.1^\circ$ .

Aus den vorstehenden Angaben ergibt sich, dass der aus Glukosoxim entstandene Zucker mit keiner der drei bekannten Pentosen (Arabinose, Xylose und Ribose) identisch ist, sondern die bisher unbekannte

#### d. Arabinose,

das optisch entgegengesetzte Isomere der bekannten Arabinose, darstellt.

Die Beschreibung der Eigenschaften stimmt für beide Zucker durchaus überein.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 24, 4221.

Die Drehung der Polarisationssebene erfolgt im entgegengesetzten Sinne um den gleichen Betrag. d. Arabinose  $-104.1$ , l. Arabinose  $+104.4$  (J. Scheibler)  $+105.4$  (v. Lippmann).

Einen weiteren Beweis liefert die krystallographische Untersuchung der neuen Pentose.

Hr. Dr. H. Traube war wiederum so freundlich, diese Untersuchung zu übernehmen; ich verdanke ihm folgende Mittheilung:

Zucker aus Glukosoxim.

Krystallform: rhombisch.

$$a : b : c = 0.66810 : 1 : 0.48989.$$

Groth und Hintze (diese Berichte 6, 615) fanden für Pectinzucker (l. Arabinose):

$$a : b : c = 0.6783 : 1 : 0.4436.$$

Beobachtete Formen: (010), (110), (210), (130), (011).

	gemessen		berechnet		Groth und Hintze	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
010:110	56° 14'				55° 48'	55° 52'
010:011	63 54				63 40	63 40
110:210	15 20	15° 16' 54"			14 34	15 24
210:210	36 34	36 58 12				
110:110	67 22	67 32			68 16	
130:010	26 52	26 29 54				
130:110	29 20	29 44 6				
011:011	51 58	52 12			52 20	

Die kaum mm grossen, sehr dünnen, wasserhellen Krystalle sind in der Richtung der Verticalaxe ausgedehnt, Ebene der optischen Axen a b erste Mittellinie a,  $\rho > v$ , negative Doppelbrechung. Die Kleinheit der Kryställchen gestattete es nicht, durch Aetzfiguren die Hemiëdrie festzustellen.

Am Pectinzucker beobachteten Groth und Hintze noch (052). sonst geben beide Substanzen dieselben Formen; das von Groth und Hintze angegebene, unbestimmbare Brachyprisma ist jedenfalls identisch mit dem hier auftretenden (130).

Die geometrischen Constanten des Pectinzuckers (l. Arabinose) zeigen hiernach nahe Uebereinstimmung mit denen der hier gemessenen Krystalle.

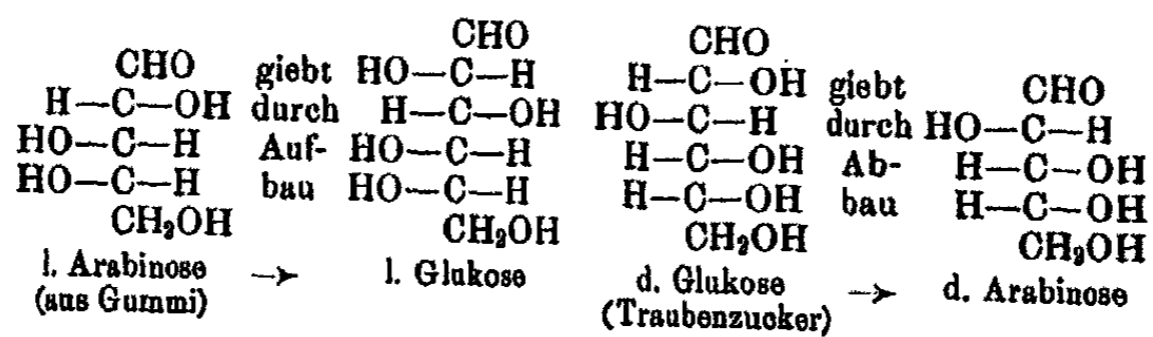
Die Ueberführung des Traubenzuckers in d. Arabinose bringt eine neue Bestätigung der grundlegenden und umfassenden Beobachtungen E. Fischer's über den genetischen Zusammenhang der einzelnen Zuckerarten. Durch Anlagerung von Blausäure und Reduction der erhaltenen Säure gelangte E. Fischer<sup>1)</sup> von der l. Arabinose zur l. Glucose, dem optisch entgegengesetzten Isomeren des Trauben-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 799.



zuckers. Wird nun aus dem Traubenzucker das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe als Blausäure abgespalten und so die Kiliani-Fischer'sche Reaction umgekehrt, so wird, wie vorstehend gezeigt ist, ganz entsprechend der optischen Antipode der bisher bekannten Arabinose, die d. Arabinose erhalten.

Unmittelbar werden diese Beziehungen durch die übersichtlichen Formeln E. Fischer's<sup>1)</sup> zur Anschauung gebracht:



Die länger bekannten Pentosen l. Arabinose, Xylose und Ribose sind bisher nur aus ihren natürlich vorkommenden Derivaten bzw. aus einander erhalten worden. Die d. Arabinose ist die erste synthetisch gewonnene Pentose, denn sie entsteht durch Abbau aus dem Traubenzucker, dessen vollständige Synthese E. Fischer durchgeführt hat.

#### i. Arabinose.

In 10 g einer 10 procentigen wässrigen Lösung von d-Arabinose, die bereits einige Zeit gestanden hatte, wurden genau 1 g reiner kristallisierter Arabinose aus Kirschgummi gelöst. Etwa 15 Minuten nach Herstellung der Lösung wurde im 100 mm-Rohr eine Drehung von  $+4^\circ$  beobachtet; in etwa einer Stunde ging dieselbe auf  $0.2^\circ$  zurück, nach einer weiteren Stunde war die Lösung inaktiv geworden und blieb es. Die Erscheinung ist natürlich auf die Birotation der frisch gelösten l. Arabinose zurückzuführen und zeigt, dass dieselbe durch die Gegenwart des optischen Antipoden nicht beeinflusst wird.

Von der inactiven Lösung wurde ein Theil zur Herstellung des

#### i. Arabinosazons

benutzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3(\text{N}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Procente: N 17.06.

Gef. » » 17.35.

Der Schmelzpunkt des Osazons wurde bei  $163^\circ$  gefunden, also etwa  $3^\circ$  höher als für die activen Isomeren.

Der Rest der inactiven Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der farblose Syrup erstarrte über Schwefelsäure vollständig zu einer harten aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Masse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2683.

Hr. Dr. H. Traube hatte wiederum die Güte, das Präparat kristallographisch zu untersuchen; er theilt darüber Folgendes mit:

i. Arabinose.

Die auf dem Boden der Krystallisationsschaale aufliegenden winzigen Kryställchen wurden mit dieser ohne losgelöst zu werden unter das Mikroskop gebracht. An Krystallen, welche ungefähr parallel 100 aufgewachsen waren, konnte gemessen werden:

	d-Arabinose	
	gemessen	berechnet
011:010 = 63° 30' approx.	63° 54'	—
011:010 = 52° 15' »	51° 58'	52° 12'

Die Krystalle zeigten ausser den Formen (010) und (011) noch ein Prisma, wahrscheinlich (110), sowie (100), letztere tritt weder an der d-Arabinose noch am Pectinzucker auf. Auslüftung erfolgt parallel und senkrecht zur Verticalaxe; deutlich optisch zweiaxig. Eine genaue optische Untersuchung war wegen der vielfachen Ueberschichtung nicht möglich.

Aus der nahen Uebereinstimmung der hier gemessenen Winkel mit den analogen der d-Arabinose kann man wohl auf kristallographische Uebereinstimmung schliessen.

Es scheint hier die racemische Verbindung und nicht ein Gemenge der Componenten vorzuliegen, ich werde versuchen, durch sehr langsames Verdunsten grösserer Mengen der optisch inactiven Lösung Krystalle zu züchten, die eine genauere kristallographische Untersuchung gestatten. Dadurch wird sich die Frage voraussichtlich einfach entscheiden lassen.

Abbau der Arabinose.

Für den weiteren Abbau von der Pentose zur Tetrosereihe ist es natürlich bequemer statt von der synthetisch erhaltenen d. Arabinose zunächst von der aus Kirschgummi leicht erhältlichen l. Arabinose auszugehen; das Oxim dieses Zuckers ist bisher nicht beschrieben worden. Mittels alkoholischer Hydroxylaminlösung wird das

l. Arabinosoxim

schnell, bequem und in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten. Die vollständige Umwandlung erfolgt hier in weit kürzerer Zeit als bei der Glukose. Wird reine krystallisirte Arabinose in heisser, alkoholischer Hydroxylaminlösung aufgelöst, so krystallisirt bereits beim Erkalten reines Oxim heraus; man verwendet zweckmässig einen Ueberschuss von Hydroxylamin (das 1½ fache der berechneten Menge) und doppelt soviel absoluten Alkohol als für die Bereitung des Glukosoxims vorgeschrieben ist.

Die Verbindung schmilzt bei 132—133°, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem 96procentigen Alkohol und giebt wie alle Oxime der Zuckerarten beim Schmelzen mit Alkali Blausäure.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}O_6N$

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.38.

Ebenso wie die Bildung des Oxims verläuft die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat günstiger als in der Hexosereihe. Die Masse färbt sich trotz der ebenso stürmischen Reaction nur wenig und dementsprechend wird hier etwas mehr als 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetylproduct erhalten. Das

#### Tetraacetylarabonsäurenitril

schmilzt bei 117—118°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt nicht unter heissem Wasser wie das Pentaacetylglukonsäurenitril, ist aber darin erheblich leichter löslich.

Acetylbestimmung: Ber. Essigsäure Procent: 76.2.

Gef. » » 75.8,

Verdünnte Alkalien spalten sofort Blausäure ab, mit ammoniakalischer Silberlösung wird Silbercyanid abgeschieden. Ueber das hierbei entstehende Tetrosederivat wird demnächst berichtet werden.

Auf demselben Wege, auf dem aus Glukosoxim die d. Arabinose erhalten wurde, wird voraussichtlich aus dem von Rischbieth<sup>1)</sup> beschriebenen Galaktosoxim eine neue Pentose entstehen. Auch auf Milchzucker und Maltose dürften sich die am Glukosoxim studirten Reactionen übertragen lassen und einiges Interesse bieten, da von dem schrittweisen Abbau vielleicht Aufschluss über die Art, in der die Componenten dieser Zuckerarten gebunden sind, erwartet werden darf. Nach diesen Richtungen hin gedenke ich die Untersuchung zunächst fortzuführen.

Berlin, II. Chem. Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2573.

## Sitzung vom 27. März 1893.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder Hrn. Geh.-Rath Prof. A. Ladenburg aus Breslau, Hrn. Dr. Franz Feist aus Zürich und Hrn. Prof. E. Lellmann aus Giessen.

Sodann verliest er den nachfolgend abgedruckten Aufruf zu einer  
**Schorlemmer-Stiftung.**

Eine unter dem Vorsitze von Sir Henry Roscoe M. P. F. R. S. am 15. November 1892 im Owens College zu Manchester abgehaltene Versammlung ehemaliger Schüler und Freunde des verstorbenen Prof. Carl Schorlemmer beschloss einstimmig, das Andenken des Verstorbenen durch Errichtung einer mit dem Owens College verbundenen Stiftung zu ehren und die zur Erreichung dieses Zweckes erforderlichen Schritte zu thun.

Prof. Schorlemmer hat länger als dreissig Jahre am Owens College als Forscher und Lehrer der organischen Chemie gewirkt. Seine wissenschaftlichen Arbeiten haben ohne Zweifel einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Entwicklung der modernen organischen Chemie und die Fortschritte der chemischen Technik auf diesem Gebiete gehabt.

Schorlemmer's Name lebt daher nicht nur in der Erinnerung der wissenschaftlichen Chemiker, sondern auch aller derjenigen, welche in der chemischen Industrie thätig sind.

Die Versammlung war der Meinung, dass die Schaffung eines Laboratoriums, welches speciell dem Studium der organischen Chemie dienen soll, die geeignetste Form wäre, um Schorlemmer's Namen im bleibenden Andenken zu erhalten.

Zur Ausführung dieses Planes hat sich ein General-Comité aus Vertretern der chemischen Wissenschaft und Technik gebildet, dem sich Freunde und ehemalige Schüler des Verstorbenen in England und im Auslande angeschlossen haben.

Die Absicht des Comité's geht dahin, eine Summe aufzubringen, welche die Kosten für die Erbauung und Ausstattung eines Laboratoriums für organische Chemie deckt. Dasselbe soll auf einer neben

den jetzigen chemischen Gebäuden des Owens College belegenen, von dem Curatorium desselben für diesen Zweck bereits abgetretenen Baustelle errichtet und dem College unter der Bedingung überwiesen werden, dass das neue Laboratorium den Namen »Schorlemmer Laboratorium« trägt und dem Studium der organischen Chemie gewidmet ist. Die hierfür erforderliche Summe wird auf 5000 £ geschätzt.

Beiträge sind entweder indirect durch die deutschen Mitglieder des Comités, oder direct an einen der Unterzeichneten einzusenden.

Der Secretär:

G. H. Bailey, The Owens College, Manchester.

Der Schatzmeister:

Ivan Levinstein, Hawkesmoor, Wilbraham Road, Fauowfield, Manchester.

Das Comité:

Sir Henry Roscoe, Präsident. G. H. Bailay. P. P. Bedson. A. Crum Brown. H. Caro. L. Claisen. R. S. Dale. H. B. Dixon. J. Dreschfeld. Sir John Evans. E. Frankland. F. Jones. W. Hesketh Lever. Ivan Levinstein. C. A. Martius. W. Mather. Ludwig Mond. W. Odling. T. Pauli. W. H. Perkin. W. H. Perkin jun. E. Schunck. A. Schuster. T. E. Thorpe.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wiskirchen, Dr. P., Kleinhof-Tapiau;  
 Partheil, Dr. A., } Marburg;  
 Pusch, Dr. M., }  
 Kippenberger, Dr. K., München;  
 Asbrand, Ernst, Charlottenburg;  
 Schoyer, A. F., Cambridge;  
 Urban, L. C., Madison, Wisc.;  
 Brenneche, A. H. Watertown;  
 Unger, O., München;  
 Epstein, B., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Heuser, F., Zieglergasse 23, VII, }  
 Blumenfeld, S., Lazarethgasse 3, IX, } Wien (durch J.  
 Reich, A., Praterstrasse 32, II, } Herzig u. Fr.  
 Wenzel, F., Türkenstrasse 23, IX, } Blau);  
 Sule, Dr. Ottokar, Brenntegasse 1, Prag (durch B. Brauner und B. Raymann);

Allen, George T., Jvy House, Bolton Road, Pentleton  
(durch W. H. Perkin jun., und A. Harden);  
Eberle, Dr. Gustav, Silberburgstr. 129, Stuttgart (durch  
C. Hell und G. Lemme).

Der Vorsitzende:  
H. Landolt.

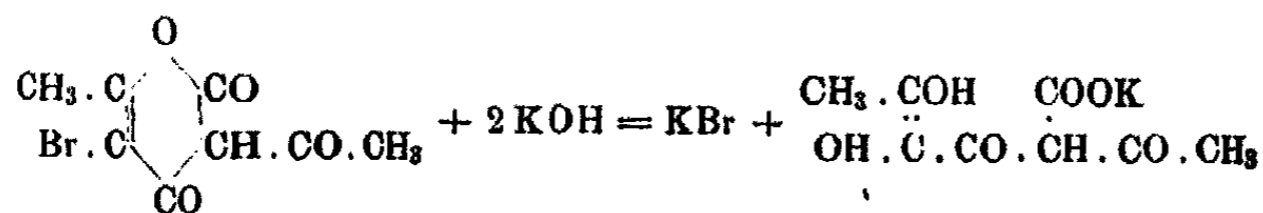
Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

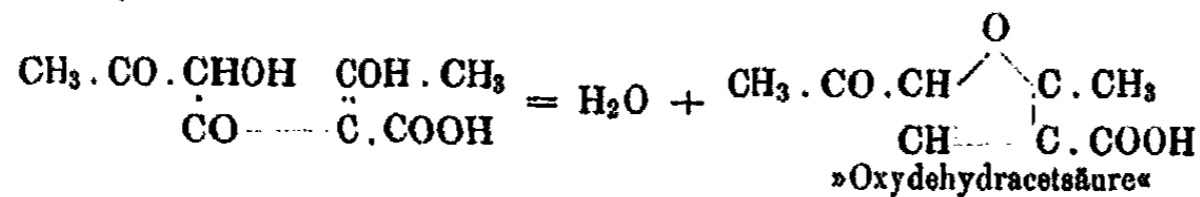
### 142. Franz Feist: Ueber den Abbau des Cumalinringes.

(Eingegangen am 18. März; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt worden war, bleibt der Pyrononring des überhaupt so umwandlungsfähigen Methylacetyronons (Dehydracetsäure) bei Ersetzung eines eingeführten Bromatoms durch Hydroxyl nicht intact, sondern die dabei entstehende sog. »Oxydehydracetsäure« ist eine echte Monocarbonsäure, welcher — wie sich indirect beweisen liess — ein Ketofurfuranfünfring zu Grunde liegt. Die Reaction entsprach etwa folgenden Gleichungen:

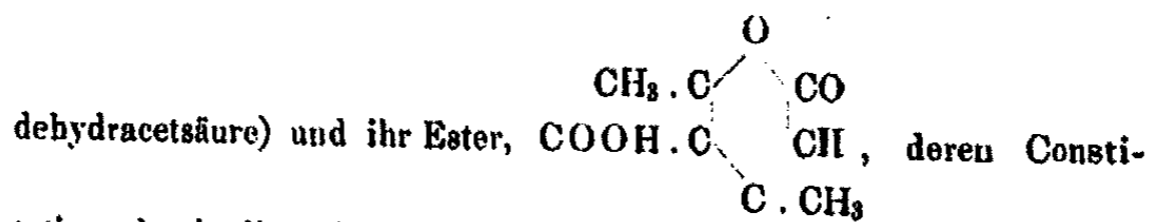


Bromdehydracetsäure.



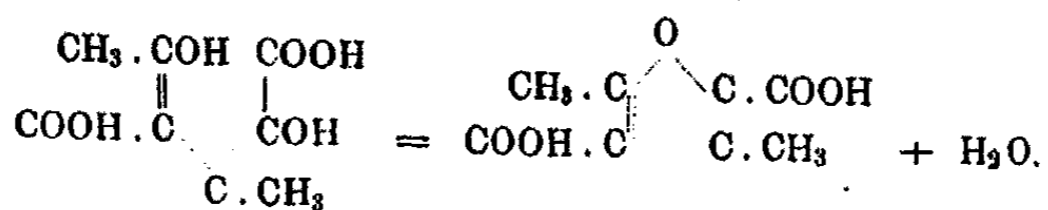
Da es damals nicht gelang, von dieser Verbindung aus bekannte Furfuranderivate zu gewinnen, so war es geboten, die gleiche Reaction an Verbindungen zu studiren, bei welchen die Bindungstelle des eingetretenen Broms — und somit auch der Hydroxylgruppe — eindeutig bestimmbar ist und aus welchen die Bildung echter Furfuranderivate erwartet werden konnte. Solche Verbindungen sind nun in erster Linie die Cumalinderivate, die sich von einem, gegenüber den Pyrononen, um ein Sauerstoffatom ärmeren Ring ableiten. Als specielle Versuchsobjecte dienten die Dimethylcumalinsäure (Iso-

<sup>1)</sup> Feist, diese Berichte 25, 316.



tution durch die schönen Arbeiten von Hantzsch<sup>1)</sup> und von Anschütz, Bendix und Kerp<sup>2)</sup> sicher bewiesen ist.

In beiden Verbindungen ist nur noch ein an ein Ringkohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom durch Brom und weiterhin durch Hydroxyl ersetzbar und aus der so entstehenden Oxyverbindung könnte durch Umlagerung eine  $\alpha\beta$ -Dimethylfurfurandicarbonsäure — resp. aus dem Ester die Estersäure — gebildet werden, die als Stellungsisomere der Carboxypyrotritaronsäure einiges Interesse verdiente.



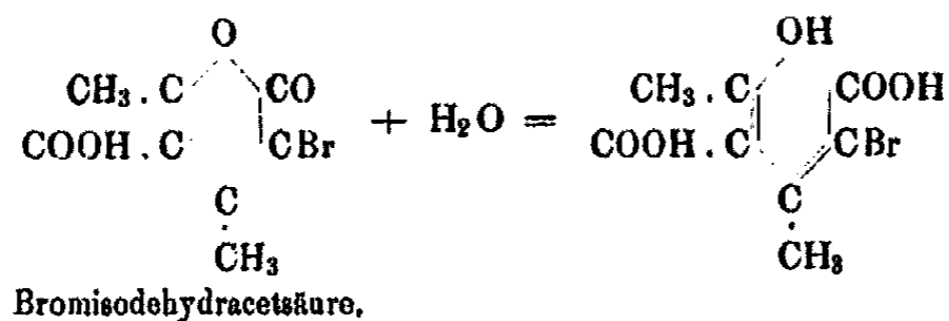
Durch Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus dieser Dicarbonsäure würde man weiterhin zu einer, der Pyrotritaronsäure (Uvinsäure) isomeren Dimethylfurfuran- ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) monocarbonsäure, je nachdem das eine oder andere Carboxyl austritt, gelangen. Die Reaction verläuft nun in der That diesen Erwartungen entsprechend bei der freien Isodehydracetsäure, während ihr Ester andere, ganz unerwartete Umwandlungen erleidet, auf welche weiter unten eingegangen werden soll.

Im Allgemeinen zeigt sich, bei der Säure sowohl als auch beim Ester, dass die Substituenten am Cumalinring noch leichter austauschbar, noch labiler gebunden sind, als in der isomeren Dehydracetsäure und dass auch das Ringgefüge selbst chemischen Einwirkungen — namentlich Alkalien gegenüber — wenig Widerstand entgegensetzt, wie dies ja auch gelegentlich schon von Hantzsch und Anschütz constatirt worden ist.

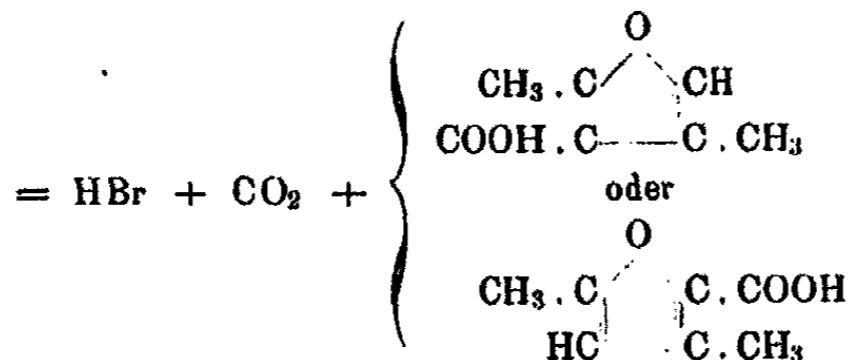
Die freie Dimethylcumalinsäure zunächst liefert bei der Behandlung mit Brom und Wasser im ersten Stadium der Reaction wohl ein Monobromsubstitutionsproduct,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4$ , aber der grösste Theil desselben wird alsbald weiter verändert, so dass es bestimmter Vorichtsmaassregeln bedarf, um die gebromte Säure in grösseren Mengen zu isoliren. Das Wasser, im Verein mit der gebildeten Bromwasserstoffsäure, wirkt auf dieselbe vielmehr unter Sprengung der Lactonbindung ein und spaltet aus der derart intermediär sich bildenden offenen Kette sogleich — ohne dass also ein Alkali zu Hülfe genommen werden muss — ein Molekül Bromwasserstoff und ein Mo-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 1.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 259, 148.

lekül Kohlensäure ab. Es entsteht dabei eine einbasische Säure, die sich durch Zusammensetzung und Verhalten als ein der Uvinsäure isomeres Furfuranderivat erweist.



Bromisodehydracetsäure.



Erklärlicher Weise entsteht dieselbe Säure aus der isolirten Bromisodehydracetsäure mittels Kali bei gewöhnlicher Temperatur.

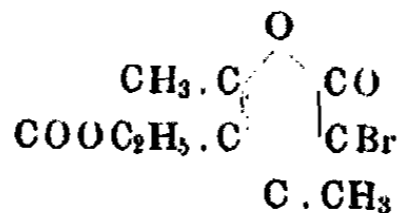
Als Verbindung mit geschlossenem Furfuranring reagirt die Säure mit Ammoniak nicht unter Bildung eines Pyrrol- oder Pyridinderivates, sondern ist völlig indifferent gegen dies Agens, was nicht der Fall sein dürfte, wenn sie noch den  $\delta$ -Lactonring der Isohydracetsäure unverändert enthielte. — In ihrem physikalischen Verhalten (Sublimirbarkeit, Flüchtigkeit mit Wasserdampf etc.) ähnelt die Säure sehr der Uvinsäure, und wie diese der Benzoësäure, letzterer zumal auch im Habitus und der Schmelzpunkt ist sogar der gleiche (122°). Die Erforschung dieser Säure und ihrer Umwandlungen, soweit sie nicht im experimentellen Theil niedergelegt ist, möchte ich mir für das nächste Wintersemester vorbehalten.

Weit interessanter und eingehender studirt sind die Umsetzungen des Isohydracetsäureesters. Derselbe liefert mit Brom ein, bereits von Hantzsch beschriebenes, Monobromsubstitutionsproduct, welches sich durch sein ganzes Verhalten (gegen Ammoniak u. s. w.) noch als  $\delta$ -Lactonderivat zu erkennen giebt. Wird dies nun mit überschüssigem Kali gekocht, so wird nicht allein der Ester verseift und das Brom herausgenommen, sondern auch ein Molekül Essigsäure abgespalten, und es resultirt eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , deren Bildungsprocess also durch folgende Gleichung sinnbildlich werden kann.

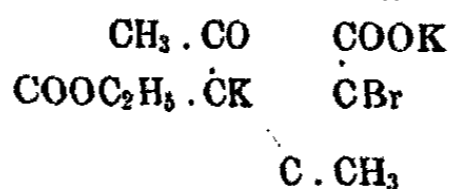




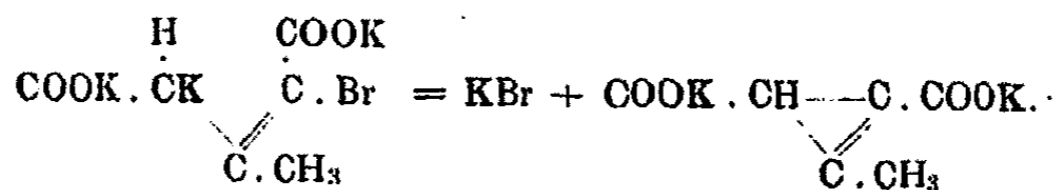
Wir dürfen wohl annehmen, dass im Bromisodehydracetsäureester das Brom den einzigen am Ringe noch übrigen Wasserstoff substituirt hat,



nicht aber in eine oder die andere Methylgruppe eingetreten ist, denn es entsteht bei der Bromirung des Esters unter allen Umständen nur eine einzige Bromverbindung und zwar eben ein Monobromderivat, während, wenn sich die Methylgruppen aufnahmefähig gegenüber dem Brom erwiesen, zwei verschiedene Mono- neben eventuell einem Dibromproduct gebildet werden würden<sup>1)</sup>. Denken wir uns nun in dem gebromten Ester obiger Formel zunächst durch die Wirkung des Kalis die Lactonbindung gespalten, so wird in dem so entstehenden Zwischenstadium, dem der Charakter eines substituirtten Acetessigesters zukommt, das einzig vorhandene Methylenwasserstoffatom sich gegen Kalium austauschen können:



Dass ein solches Kaliumsalz vorübergehend sich bildet, wird noch wahrscheinlicher gemacht durch eine schnell wieder schwindende prachtvolle Rothfärbung, die beim Uebergiessen des gebromten Esters mit der starken Kalilösung auftritt. Das in grossem Ueberschuss vorhandene Kali wirkt aber sofort auf obigen Complex weiter ein, unter Säurespaltung des substituirtten Acetessigesters in der in der Formel angegebenen Weise, sodass also ein Molekül Essigsäure gebildet wird. Ferner wird die Carboxäthylgruppe verseift und schliesslich spaltet sich, unter Bildung der zweibasischen Säure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , das am Kohlenstoff sitzende Kalium mit dem Bromatom ab.

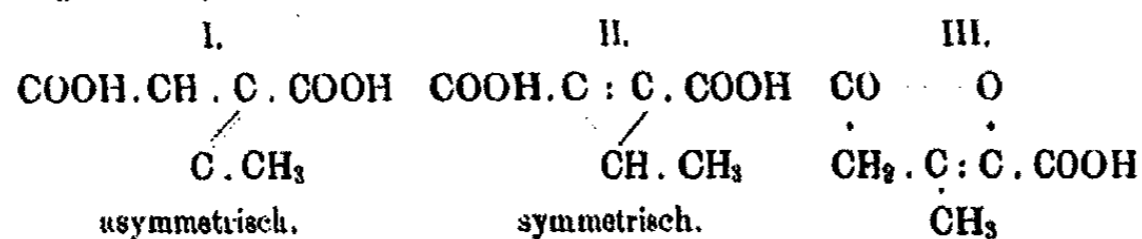


Oder, wie sich der Vorgang, wenn auch weniger plausibel, veranschaulichen lässt, das Brom wird gegen Hydroxyl ausgetauscht, sodass sich aus dem Complex

<sup>1)</sup> Wenn man selbst annimmt, das Brom träte in eine Methylgruppe, so führen die vorliegenden Facta der Einwirkung von Kali auf den gebromten Ester doch stets nur zu solchen zweibasischen Säuren  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , die einen Dreiring enthalten.



zur Erzielung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , noch ein Molekül Wasser (bezw. KOH) abspalten muss. Dies kann auf dreierlei Art geschehen und führt zu folgenden Symbolen für die Verbindung:



Da die Verbindung, wie bereits erwähnt, eine Dicarbonsäure ist, so fällt Formel III ausser Betracht und es bleibt einzig und allein die Wahl zwischen den beiden stellungsisomeren Formen I und II, von welchen die II. durch das Verhalten des Körpers wahrscheinlicher gemacht wird. Er wäre also als »symmetrische Methyltrimethenyl-carbonsäure« zu bezeichnen<sup>1)</sup>.

So befremdend auf den ersten Blick und so ohne Analogie dastehend die Bildung eines ungesättigten Dreirings in einem Falle erscheint, wo sich vor Abspaltung des Essigsäurerestes ein Fünfring schliessen könnte, so unabweisbar drängt die Entwicklung des Bildungsschemismus dieses Körpers zur Annahme einer der obigen Formeln. Man befindet sich hier in derselben Zwangslage, wie sie z. B. zur Annahme eines Dreirings in der Muttersubstanz der Glyoxylpropionsäure von L. Wolff oder der Brückenbindung im Tropin nach Merling, die sich ja täglich mehr Anerkennung unter den Fachgenossen erwirbt, geführt hat.

Den beiden stellungsisomeren Formeln (I und II) entsprechen jedenfalls zwei einander sehr ähnliche chemische Individuen, die sich unter Umständen werden in einander umwandeln lassen können. In der That gelang es nun, wenn auch in bescheidenem Maassstabe, die ersterzielte Dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , in eine isomere, ihr äusserst ähnliche Dicarbonsäure überzuführen, die ich trotz vieler übereinstimmender Eigenschaften doch für verschieden von ersterer anzusehen mich berechtigt halte. Wie hier vorgreifend angeführt werden möge, ist nämlich

- 1) die Löslichkeit beider Säuren in Aether sehr verschieden,
- 2) die Krystallform der Calciumsalze eine total andere bei den beiden Säuren,

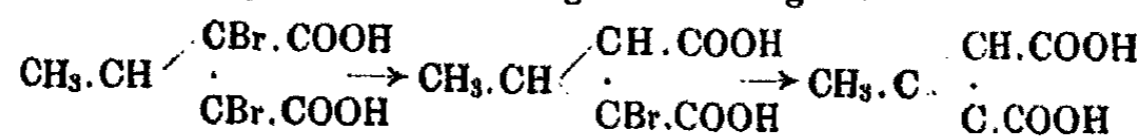
<sup>1)</sup> Geometrische Isomerie ist bei diesen Körpern, der Doppelbindung im Ringe wegen, unmöglich. Ein Blick auf die Modelle der zwei Formeln zeigt indessen die grosse Entfernung der Carboxylgruppen von einander, die bei der symmetrischen Form beide, bei der unsymmetrischen nicht alle beide in der Ringebene liegen. Diesen Spannungsverhältnissen entsprechend ist auch jeder Versuch zur Anhydridbildung erfolglos geblieben.

3) sublimirt die eine Säure bei vorsichtigem Erhitzen z. Th. unzersetzt, dagegen die andere nicht, und

4) besteht eine Schmelzpunktdifferenz von 11°, die sich bei jeder neuen Darstellung ergab und sich beim Krystallisiren nicht verringern liess.

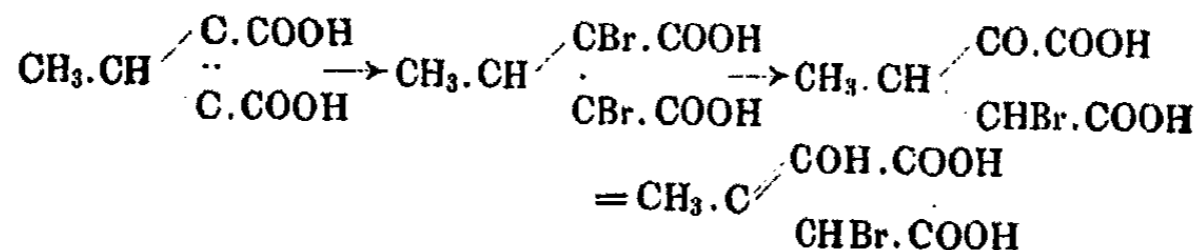
Die Umwandlung geschah auf folgende Weise:

Da sich die Säure  $C_6H_6O_4$  weder durch alkalische noch saure Mittel in ein gesättigtes Trimethylenderivat überführen liess, wurde versucht ob das Bromadditionsproduct derselben, wie in so vielen Fällen, der Reduction leichter zugänglich sei. Brom addirt die Säure als ungesättigtes Molekül quantitativ unter Bildung von  $C_6H_6Br_2O_4$ , aus welchem durch Natriumamalgam die beiden Bromatome auch leicht wieder zu eliminiren sind. Sie werden indessen nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern es entsteht eben jene isomere ungesättigte Säure  $C_6H_6O_4$ , was sich durch folgende Betrachtung erklären lässt. Im Dibromid z. B. der symmetrischen Form wird zunächst ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während das zweite sich mit dem schon vorhandenen Wasserstoff als HBr abspaltet, wie dies ja bei  $\beta$ -Halogensäuren eine häufige Erscheinung ist.

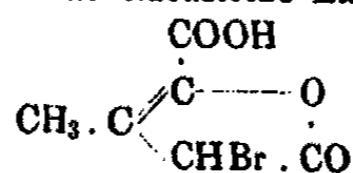


Durch diese Vorgänge zeigt sich also wieder die relative Stabilität des Dreiringcomplexes.

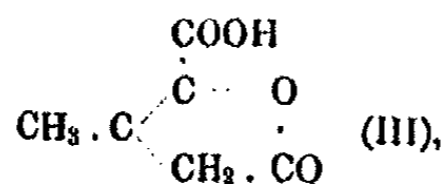
Weniger beständig ist das Gefüge gegen wässriges Brom, welches die Säure  $C_6H_6O_4$  in eine zweibasische Säure  $C_6H_7BrO_5$  mit offener Kohlenstoffkette verwandelt. Diese empirische Zunahme des Moleküls um HBrO geschieht jedenfalls derart, dass sich an  $C_6H_6O_4$  zunächst ein Molekül Brom anlagert und dann ein Bromatom unter gleichzeitiger Ringsprengung gegen Hydroxyl (vermittelt des Wassers) ausgetauscht wird, im Sinne folgenden Schemas:



Als  $\gamma$ -Oxysäure geht die Verbindung leicht unter Abgabe von einem Molekül Wasser in eine einbasische Lactonsäure über.



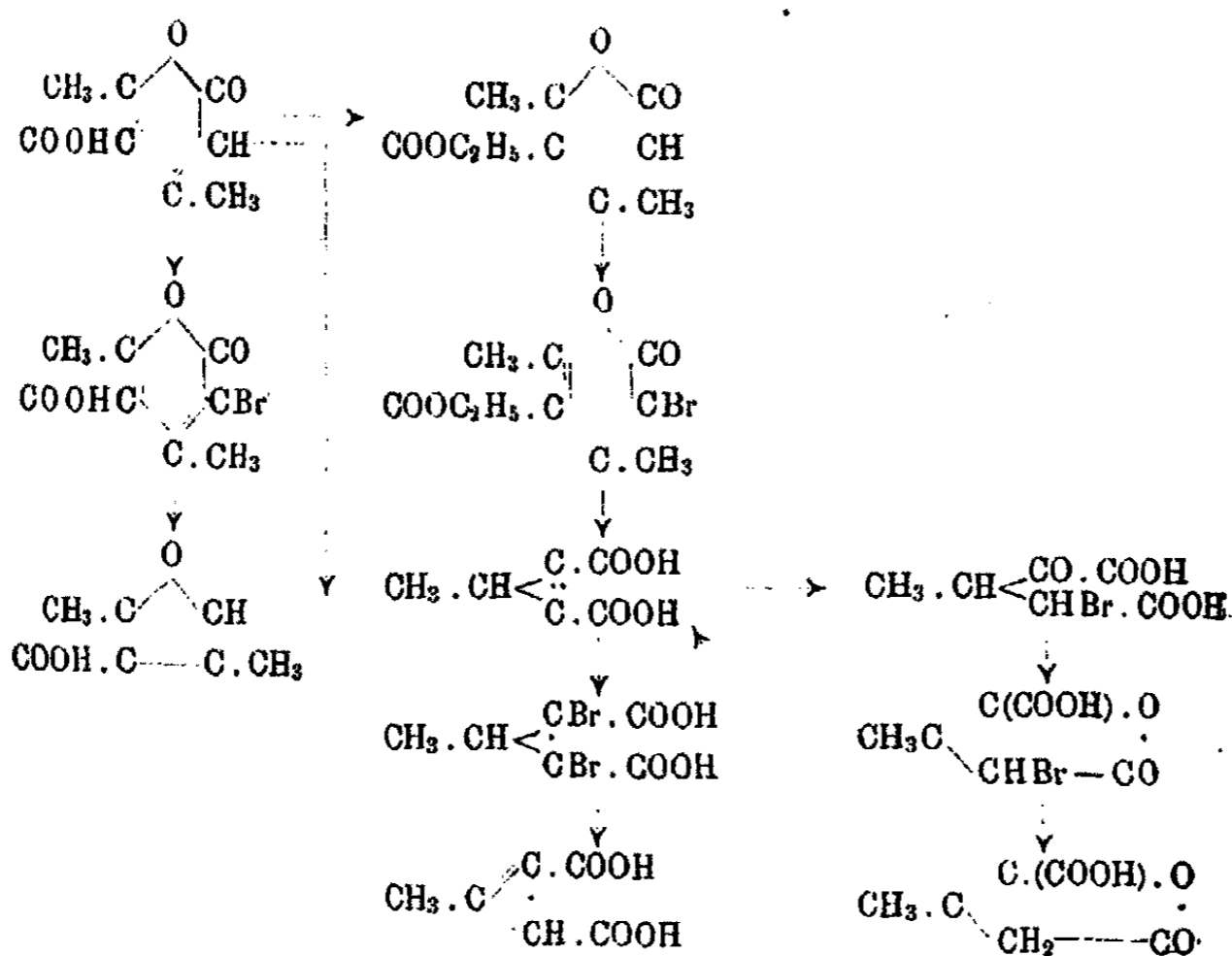
und, wenn diese schliesslich mittels Natriumamalgam reducirt wird, so gelangt man zu einer bromfreien Lactonsäure,



d. h. zu der dritten möglichen Isomeren von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , die sich in der That durch alle ihre Eigenschaften, wie auch ihr Bromsubstitutionsproduct, als einbasische Lactonsäure zu erkennen giebt.

Von dieser Lactonsäure aus liess sich aber schliesslich ein Uebergang zurück zur isomeren Dicarbonsäure mit dem Dreiring und zwar zu derjenigen, die direct aus dem Bromisodhydracetsäureester mit Kali entsteht (Schmp.  $200^\circ$ ), auffinden. Behandelt man die Lactonsäure nämlich mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung<sup>1)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur, so zieht Aether aus der nach längerem Stehen angesäuerten Lösung eine stickstofffreie Substanz aus, die sich durch Zusammensetzung, den Schmelzpunkt ( $200^\circ$ ) und die Fähigkeit unter theilweiser Zersetzung in schönen Kryställchen zu sublimiren identisch mit jener Dicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  erweist.

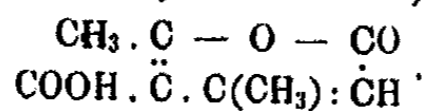
Die näheren Einzelheiten finden sich im experimentellen Theile, dem ich zur besseren Uebersicht hier noch ein Schema der ausgeführten Uebergänge voranstellen möchte.



## Experimenteller Theil.

Dimethylcumalinsäure und ihr Aethylester wurden nebeneinander nach dem von Anschütz<sup>1)</sup> modificirten Hantzsch'schen Verfahren<sup>1)</sup> in den von ersterem angegebenen Ausbeuten erhalten.

Versuche mit Dimethylcumalinsäure,  
(Isodehydracetsäure)



Während Brom in Schwefelkohlenstofflösung die Säure schwer angreift, wirkt Bromwasser leicht auf sie ein. Nach Hantzsch soll mittels dieses Agens »Brommesitenlacton« (Bromdimethylcumalin) entstehen, also Kohlensäure abgespalten werden; ich beobachtete dies Product bei diesem Verfahren jedoch nie, vielmehr entstehen zwei andere Verbindungen, je nach den Versuchsbedingungen die eine oder die andere in überwiegender Menge.

1. Monobromisodehydracetsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4$ , bildet sich, wenn die mit Wasser übergossene bromfreie Säure, schwach erwärmt, tropfenweise mit Brom solange versetzt wird, bis letzteres nicht mehr entfärbt wird. Die erzielte klare Lösung giebt an Aether oder besser ein Chloroform-Aethergemisch ein farbloses, rasch zu weissen Krystallen erstarrendes Oel ab. Aus Benzol, unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei  $161-162^\circ$  und bildet glänzende Blättchen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4$

Procente: C 38.86, H 2.83, Br 32.3,

Gef. » » 38.75, » 3.19, » 32.5.

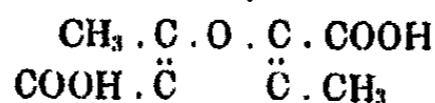
Die Säure löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und in heissem Wasser, desgleichen in Alkalicarbonaten ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung); sie ist fast unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Lygroin. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie in moosartigen Krystallaggregaten.

Verhalten gegen Kali: Die gebromte Säure (1 g) mit etwa 4 Mol. Kali (1 g), in 5 ccm Wasser gelöst, übergossen, färbt sich sofort hochroth und ein süsser acetonartiger Geruch ist bemerkbar. Nach zweitägiger Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung, in welcher Brom als Ion nachweisbar war, angesäuert und mit Aether eine weisse krystallinische Substanz isolirt, welche im Capillarrohr erhitzt nicht schmilzt, sondern sich, bei  $260^\circ$  etwa, nach vorheriger Schwärzung zersetzt. Bei vorsichtigem Erhitzen liefert dieser Körper aber ein Sublimat von glänzenden Flittern, die der Benzoesäure täuschend ähneln und auch bei gleicher Temperatur schmelzen ( $121^\circ$ ).

<sup>1)</sup> loc. cit.

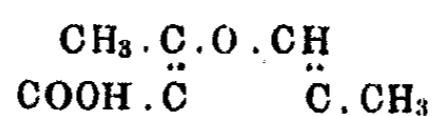
Der Geruch des Dampfes ist indessen ein anderer, ausserdem ist die Lösung des Sublimats in Soda gelb gefärbt.

Der Körper ist nach allen Eigenschaften identisch mit der zweiten aus Isodehydracetsäure mittels Bromwasser erhältlichen Verbindung, der Dimethylfuran-carbonsäure, während das hochschmelzende nicht näher untersuchte Zwischenproduct, jedenfalls die Dicarbonsäure



darstellt, deren Bildung im theoretischen Theile erläutert wurde.

## II. $\alpha\beta$ -Dimethylfuran- $\beta$ -carbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ .



erhält man am einfachsten durch Versetzen von pulverisirter Isodehydracetsäure (10 g) mit einem Molekül Brom (10 g) und 50 g Wasser in der Kälte. Die Säure löst sich rasch; die farblose klare Flüssigkeit erwärmt sich von selbst, entwickelt Kohlensäure und erstarrt plötzlich durch Abscheidung einer rein weissen krystallinischen Masse. Man saugt ab, erschöpft die Mutterlauge noch mit Aether und destillirt die gesammten Producte mit Wasserdampf, wobei der grösste Theil mit Leichtigkeit übergeht und sich schon im Kühler in glänzenden Krystallhaufen abscheidet. Dem wässrigen Destillat entzieht Aether weitere Mengen desselben Products, während aus dem klaren Destillationsrückstand etwas Bromisodehydracetsäure extrahirt werden kann.

Die mit Wasserdampf flüchtige Verbindung schmilzt bei  $122^\circ$ , sublimirt leicht in glänzenden Blättchen, ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, ebenso in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak und wird aus letzteren durch Säurezusatz unverändert ausgefällt. Beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung bleibt indessen die Säure in freiem Zustand zurück; das Ammonsalz ist also unbeständig.

Von der ihr in vielen Stücken so ähnlichen Benzoesäure unterscheidet sie sich durch die Zusammensetzung:

Analys: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ .

	Procente: C	60.00,	H	5.71,
Gef.	»	59.93, 59.89,	»	5.94, 5.53.

sie ist also isomer mit Pyrotitarsäure; ferner färben die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blassgrün. Die Verbindung ist eine einbasische Säure, wie durch eine Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge und Phenolphthaleïn ermittelt wurde.

Die Leitungsfähigkeit der Säure ist ziemlich gering, so dass ihr jedenfalls die obige Constitution einer  $\beta$ -Carbonsäure des Dimethylfurans zuertheilt werden muss, worin das Carboxyl von dem Brücken-

sauerstoff weiter entfernt ist. Für eine solche Säure ist aber eine Constante zu erwarten, die der gefundenen Grösse entspricht<sup>1)</sup>.

Der Güte des Hrn. Dr. Miolati danke ich folgende Messungen:

v	μ	100 m	100 k
512	25.54	7.17	0.001083
1024	36.05	10.13	0.001140

$\mu_x = 356 \quad K = 0.001112.$

Als Furfurancarbonsäure tauscht die Verbindung beim Behandeln mit Ammoniak kein Sauerstoffatom gegen die Imidogruppe aus, sie bleibt vielmehr, einerlei ob sie mit überschüssigem conc. wässrigem Ammoniak im Rohr auf 120° oder mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 160°, ja auf 250° erhitzt wurde, unverändert. Beim Eindampfen der alkoholischen Ammonlösung bleibt sogar direct die freie Säure, nicht ein Ammonsalz, zurück.

Einige Versuche, um aus der Säure das ihr zu Grunde liegende αβ-Dimethylfurfuran zu erhalten, sind noch nicht sehr erfolgreich gewesen, sollen aber gelegentlich wiederholt werden.

Beim Erhitzen einer Probe mit Zinkstaub entwickeln sich Dämpfe, die einem mit conc. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rothe Färbung verleihen, die bald in dunkles Violett übergeht.

Wird die Säure mit Kalkmilch einige Stunden im Rohr auf 100° erwärmt, der Inhalt dann zur Trockne gedampft und trocken destillirt, so geht ein dunkles aromatisch riechendes Destillat in ziemlich guter Ausbeute über, das bei nochmaliger Destillation bei 230–260° unter einiger Verkohlung als hellgelbes Öl übersiedet. Allmählich färbt es sich indessen wieder dunkel.

Mit rauchender Salpetersäure benetzt, verpufft die Säure lebhaft. Trägt man sie unter Eiskühlung in conc. Salpetersäure ein, so tritt

<sup>1)</sup> Auf den ersten Blick scheint die geringe Dissociationsconstante — die nur doppelt so gross ist als die der Dehydracetsäure, aber 64 mal kleiner als die der Furfuran-α-carbonsäure (Brenzschleimsäure 0.0707) — nicht für die Natur der Verbindung als Carbonsäure zu sprechen. Unsere Verbindung unterscheidet sich aber von Brenzschleimsäure durch den Mehrgehalt von zwei Methylgruppen und durch die entferntere (β-)Stellung der Carboxylgruppe vom Bindsauerstoff. Ermittelt man nun die schwächenden Einflüsse dieser Differenzen auf die Leitfähigkeit, beispielsweise aus der analogen Reihe der Pyrrolcarbonsäuren, so gelangt man zum gleichen Grössenverhältniss der Constanten von 60:1. (Bei den Indolcarbonsäuren ist es noch bedeutend grösser.)

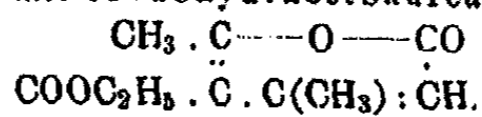
Pyrrol-α-carbonsäure  $K = 0.00403$

αβ-Dimethylpyrrol-α-carbonsäure  $K = 0.000215$  } ca. 20:1 }  
 αβ- " " " " "  $K = 0.000075$  } ca. 3:1 } ca. 60:1

Die absoluten Zahlen der homologen Pyrrolcarbonsäuren sind, des schwächenden positiven Charakters des Stickstoffs wegen, natürlich noch weit kleiner als die Constante unserer Säure.

jedesmal Zischen und Rothfärbung der Flüssigkeit ein. Wird die Säure dann abgestumpft und mit Aether extrahirt, so erhält man farblose Nadelchen, die stickstofffrei sind und bei 178° schmelzen.

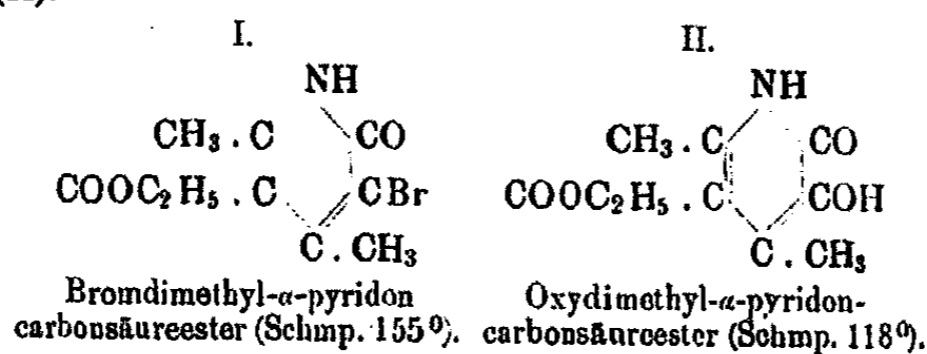
Versuche mit Isodehydracetsäureäthylester,



Die Bromirung dieses Esters verläuft glatt bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel<sup>1)</sup>, doch fand ich es vortheilhaft, nicht die berechnete Brommenge, sondern einen Ueberschuss davon zu verwenden. Die Ausbeute überstieg 80 pCt. der Theorie bei Anwendung von 16—17 g Brom (5 ccm) und 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf 20 g Ester. Die Eigenschaften des Bromisodehydracetsäureesters sind die von Hantzsch angegebenen.

Seine unveränderte  $\delta$ -Lactonnatur geht ferner aus seinem Verhalten gegen Ammoniak hervor:

Mit wässrigem conc. Ammoniak in grossem Ueberschuss auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, löst sich der Ester und nach mehreren Stunden ist Brom aus der Lösung durch Silbernitrat fällbar. Beim Abkühlen scheiden sich glitzernde Krystalschuppen ab, die in einzelnen Fällen völlig bromfrei waren, beim Arbeiten mit grösseren Mengen jedoch ein Gemisch dieses bromfreien mit einem bromhaltigen Körper darstellten, das sich durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser trennen lässt. Beide Verbindungen enthalten Stickstoff und sind neutral: es sind Carbonsäureester des Dimethylpyridons und zwar ist das bromhaltige, in Wasser schwerer lösliche Product einfach durch Austausch des Lactonsauerstoffs im Bromisodehydracetsäureester durch die Imidogruppe entstanden (I), während die leichter lösliche bromfreie Verbindung statt des Broms noch eine Hydroxylgruppe enthält (II).



Die ammoniakalische Mutterlauge beider Körper liefert beim Ansäuern eine weisse, flockige Fällung einer sauren bromhaltigen Verbindung, die gegen 195° unter Zersetzung schmilzt, ihrer geringen Menge wegen indessen nicht weiter berücksichtigt wurde.

<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch, loc. cit.



Bromdimethylpyridoncarbonsäureester,  $C_{10}H_{12}BrNO_3$ , bildet selbst in heissem Wasser schwer lösliche, lange, weisse Nadeln vom Schmp.  $155^{\circ}$ ; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}BrNO_3$ .

Procente: C 43.79, H 4.38, N 5.11, Br 29.19.

Gef. (bei  $80^{\circ}$  getrocknet) » » 43.75, » 4.42, » 5.24, » 29.16.

Die lufttrockne Verbindung scheint  $\frac{2}{3}$  Mol. Wasser zu enthalten.

Ber. Procente:  $H_2O$  4.21.

Gef. » » 4.72, 4.10, 4.04.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren.

Oxydimethylpyridoncarbonsäureester,  $C_{10}H_{13}NO_4$ , krystallisirt in feinen, glänzenden Flittern, die sich an der Luft rosa färben. Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Soda oder Alkali; er schmilzt bei  $118^{\circ}$  und sublimirt leicht.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO_4$ .

Procente: C 56.87, H 6.16, N 6.63.

Gef. » » 56.65, 56.35, » 6.36, 6.38, » 6.90, 6.99.

Sehr merkwürdig — aber analog dem Verhalten des Isodehydracetsäureesters selbst — verläuft die Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Bromisodehydracetsäureester. In einer etwas mehr als 2 Mol. entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks löst er sich rasch mit gelber Farbe, nach einigen Minuten erstarrt aber die ganze Masse zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Aetherzusatz macht die Abscheidung nahezu quantitativ. Man saugt rasch ab und erhält so ein bei  $100^{\circ}$  etwa unter Ammoniakentwicklung schmelzendes, leicht verwitterndes Ammonsalz. Ueber Schwefelsäure getrocknet wird es äusserst hygroskopisch. Ganz frisch bereitet, mit Aether gewaschen, an der Luft schnell getrocknet und gleich analysirt ergiebt es die Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}BrN_2O_5$ , d. h. an 1 Mol. Bromisodehydracetsäureester,  $C_{10}H_{11}BrO_4$ , haben sich 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Wasser anaddirt. Die beiden Ammoniakmoleküle sind indessen verschieden gebunden, indem nur eines mit Salzsäure<sup>1)</sup> titrirbar ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}BrN_2O_5$ .

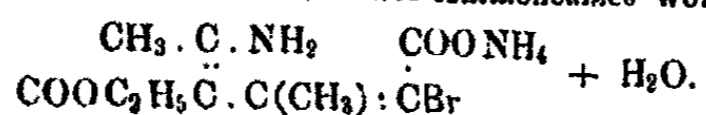
Proc.: C 36.697, H 5.81, Br 24.46, N 8.56,  $1NH_3$  5.19.

Gef. » » 37.37, » 5.99, 5.13, » 24.33, » 8.7, 8.33,  $NH_3$  5.15.

Beim Behandeln des Salzes in ätherischer Suspension mit Salzsäuregas oder durch Zerlegen mit wässriger Salzsäure und Ausziehen mit Aether erhält man eine in feinen, farblosen Nadeln krystallisirende, in Soda und Alkalien nicht lösliche Substanz, die sowohl noch Brom als Stickstoff enthält und in rohem Zustande gegen  $140^{\circ}$  schmilzt. Sie ist höchst wahrscheinlich nichts anderes als Bromdimethylpyridoncarbonsäureester (Schmp.  $155^{\circ}$ ) (vgl. d. S. oben).

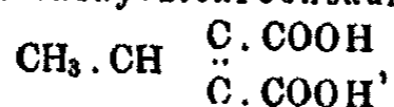
<sup>1)</sup> Lakmus als Indicator.

Nach Allem ist die Constitution des Ammonsalzes wohl folgende:



Die wichtigste Umsetzung des Bromisodehydracetsäureesters ist aber diejenige durch Kali, wobei die

Methyltrimethenyldicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ ,



erzeugt wird. Aus einer grossen Zahl von Versuchen ergab sich folgende Darstellungsweise, wobei bis gegen 60 pCt. der theoretischen Ausbeute erzielt wurden, als die beste. 20 g gepulverter Bromester werden mit 40 g Kali (= 8 Mol.), in 100 g Wasser gelöst, übergossen. Sofort tritt eine prachtvolle Rothfärbung auf, die rasch wieder schwindet. Man kocht nun eine halbe Stunde, wobei sich der Ester völlig löst und die Masse dunkelbraun wird. Alkoholdämpfe entweichen. Neutrale Producte lassen sich aus dieser alkalischen Lösung mittels Aether nicht extrahiren. Es wird nun mit der berechneten Menge Schwefelsäure (ca. 16 g concentrirte Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) angesäuert und mit Aether extrahirt. Die Säure geht zum grössten Theil sehr rasch in den Aether<sup>1)</sup> und hinterbleibt daraus, gemengt mit viel Essigsäure, als braunes Oel, welches im Vacuum ziemlich rasch zum grossen Theil krystallisirt. Man nimmt in Wasser auf, kocht mit Thierkohle und dampft ein bis zur beginnenden Krystallisation. Schliesslich wird die Säure noch aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt und so in gut ausgebildeten kleinen Krystallen erhalten, die bei 200° schmelzen und sich einige Grade höher unter starker Gasentwicklung total zersetzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure in Nadeln unter theilweiser Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ .

Proc.: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.5, 50.72, » 4.82, 4.17.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser; diese Lösung reagirt stark sauer. In Aether, warmem Alkohol, Chloroform, Aceton löst sie sich leicht, ebenso in Soda und Ammoniak, schwer dagegen in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, kaltem Benzol. Das Moleculargewicht wurde nach der Siedemethode in Aether bestimmt: Ber. 142 =  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ ; gef. 143.4.

Die Säure ist zweibasisch und zwar zufolge

1. ihrer elektrischen Leitfähigkeit,

<sup>1)</sup> Unterschied von der isomeren Säure S. 762.

2. einer Titration mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Natronlauge und Phenolphthaleïn,
3. einer Titration mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Barytlösung und Phenolphthaleïn,
4. der Zusammensetzung ihrer Calcium- und Baryumsalze.

Die Messung der Leitfähigkeit verdanke ich Herrn Dr. A. Mionlati:

$\mu_{\infty} = 356.$			
$v$	$\mu$	100 m	100 K
64	62.77	17.63	0.05898
128	83.36	23.42	0.05724
256	113.5	31.87	0.05822
512	150.1	42.16	0.06002
1024	191.9	53.91	0.06156

Mittel 0.05920

$K = 0.05815.$

Die Säure zeigt eine rasche Zunahme der Leitfähigkeit, welche möglicherweise ein zweites dissociirbares Wasserstoffatom andeutet. Die Säure ist etwa zehnmal stärker als Benzoesäure . . .

Citraconsäure ist etwa sechsmal stärker (0.340), Mesaconsäure etwa gleich stark (0.0790); Itaconsäure etwa fünfmal schwächer (0.0120).

Titration mit Baryt: verbr. 21.07 ccm, ber. 21.52 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Lsg. für 2 Aeq.  
Titration mit Natron: » 28.00 » » 25.4 » » » » » » »

Das Calciumsalz, durch Sättigen mit Calciumcarbonat bereitet, ist das charakteristischste. Es ist ziemlich beträchtlich in Wasser löslich und krystallisirt daraus in ausgezeichnet ausgebildeten monoklinen Kryställchen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, wovon zwei sehr leicht entweichen, das dritte aber äusserst schwer selbst bei 195—200° zu verjagen ist.

1. 0.2900 g lufttrocknes Salz verlieren bei 120° 17.45 pCt.  $H_2O$  und ergeben einen Calciumgehalt von 17.1 pCt. des lufttrocknen resp. 20.71 pCt. des getrockneten Salzes.

Ber. auf  $(C_6H_4O_4Ca + 3H_2O)$  Proc.: 3  $H_2O$  23.07, 2  $H_2O$  15.4, Ca 17.09.

Ber. auf  $(C_6H_4O_4Ca + H_2O)$  Proc.: Ca 20.20.

2. 0.1802 g Salz verloren bei 195° 22.14 pCt.  $H_2O$  und enthielten Ca 16.53 pCt. des lufttrocknen resp. 21.24 pCt. des getrockneten Salzes.

$C_6H_4O_4Ca$  enthält 22.22 pCt. Ca.

Das Baryumsalz, mittels Carbonat dargestellt, krystallisirt in leicht löslichen weissen Krusten.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4O_4Ba)$ .

Procente: Ba 49.45.

Gef. » » 49.00.

In der neutralen Ammonsalzlösung der Säure erzeugt Silbernitrat einen dicken, käsigen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag, Bleiacetat eine weisse, im Ueberschuss lösliche Fällung, Mercuronitrat einen gallertartigen Niederschlag.

$\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  fällen die Säure nicht.

Es gelang weder durch Erhitzen mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid die Säure in ein Anhydrid überzuführen<sup>1)</sup>.

Die Säure entfärbt Bromwasser, sowie alkalische Permanganatlösung mit Leichtigkeit und ist also ungesättigt. Trotzdem gelang es nicht, mit Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung, noch auch mittels Natrium und Amylalkohol oder Zinkstaub und Schwefelsäure Wasserstoff anzulagern<sup>2)</sup>. Dagegen wird Brom addirt unter Bildung eines Dibromids,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$  (s. unten). Mit conc. Salzsäure auf  $70^\circ$ , oder mit conc. Schwefelsäure auf  $80$ — $100^\circ$  erwärmt, löst sich die Säure, wird aber nach dem Verdünnen durch Aether wieder unverändert ausgezogen; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt.

Erhitzt man die Säure über den Schmelzpunkt, so entsteht bei schwacher Bräunung der Masse heftige Gasentwicklung, nach deren Beendigung die Substanz glasig spröde erstarrt. Sie zieht in diesem Zustand Wasser an und wird zähe. Dies nicht krystallisirbare Product ist in Wasser und Aether leicht löslich und hat noch sauren Charakter. Es treibt Kohlensäure aus Soda aus und liefert eine rothe Lösung. Auch die Ammonsalzlösung ist röthlich. Aus dieser fällen Silbernitrat, Bleiacetat und Mercuronitrat weisse Niederschläge und — zum Unterschied von der Säure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  — fällt Kupfersulfat einen apfelgrünen Niederschlag eines basischen Salzes (47.47 pCt. Cu). Ein gleiches Kupfersalz lässt sich aus den Mutterlaugen der Darstellung der Säure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  gewinnen. Durch Ueberführen des Ammonsalzes in das Baryumsalz und Fällen von dessen Lösung mit Bleiacetat wurde ein Bleisalz gewonnen, dessen Bleigehalt (45.74 pCt.) der Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)_2\text{Pb}$  entspricht (ber. 45.69 pCt. Pb). Möglicherweise liegt also in dem harzartigen Zersetzungsproduct der Dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , die um ein Molekül Kohlensäure ärmere Monocarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , vor.

Dibrommethyltrimethylen dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$ , wird durch einstündiges Erwärmen der zweibasischen Säure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  mit einem bedeutenden Bromüberschuss (etwa 10 ccm) im Rohr auf  $100^\circ$ , wobei wenig Bromwasserstoff gebildet wird, und Abdunstenlassen des unverbrauchten Broms in quantitativer Ausbeute gewonnen. Sie stellt ein feines, weisses Pulver dar; aus Wasser krystallisirt sie in Körnern, die bei  $240^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

<sup>1)</sup> vergl. S. 751.

<sup>2)</sup> Jodwasserstoff und Phosphor (bei  $170^\circ$ ) liefern keine guten fassbaren Producte.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5Br_2O_4$ .

Procente: C 28.84, H 1.98, Br 52.98.  
Gef. » » 24.81, » 2.05, » 52.32.

Die Säure entfärbt Permanganat bei Gegenwart von Soda selbst nach vielen Stunden nicht, ist also gesättigt und somit ist bewiesen, dass in der Säure  $C_8H_5O_4$  eine doppelte Bindung vorhanden ist, die durch Addition von einem Molekül Brom gesättigt worden ist.

Reduction von  $C_8H_5Br_2O_4$ . Das Brom dieser Verbindung wird durch Natriumamalgam (4 pCt.) leicht herausgenommen. Nach dem Ansäuern zieht Aether äusserst schwer eine bromfreie, farblose Säure aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den constanten Schmelzpunkt  $189^\circ$  zeigt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Aether<sup>1)</sup>, sehr schwer in kaltem Chloroform<sup>1)</sup>. Sie ist isomer mit der Methyltrimethenyldicarbonsäure und wie diese ungesättigt, indem sie Bromwasser und Permanganat rasch entfärbt. Nach den im theoretischen Theil entwickelten Ansichten sei sie als asymmetrische Methyltrimethenyldicarbonsäure bezeichnet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5O_4$ .

Procente: C 50.70, H 4.22.  
Gef. » » 50.73, 49.96, » 4.29.

Die Titration mit Baryt und Phenolphthaleïn ergab die Bibasicität der Säure.

Verbraucht 17.4 ccm, ber. 2 Äquiv. 18.2 ccm.

Das Calciumsalz, mittels Calciumcarbonat bereitet, ist äusserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in weissen Krusten. Es enthält, wie das isomere Salz  $3H_2O$ , von welchen bei  $120^\circ$  zwei entweichen.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_4O_4Ca + 3H_2O)$ .

Procente:  $2H_2O$  15.4, Ca 17.09.  
Gef. » » 16.9, » 16.73.

Der Habitus der zwei isomeren Kalksalze ist total verschieden, so dass sie auf den ersten Blick zu unterscheiden sind.

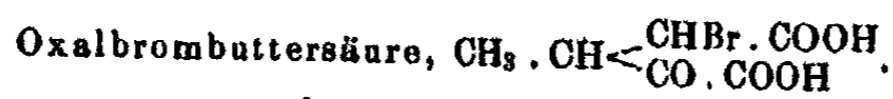
#### Spaltung des Trimethenylringes.

Die aus dem Bromisodehydracetsäureester mit Kali direct erhaltene »symmetrische« Dicarbonsäure entfärbt, wie erwähnt, Bromwasser, wobei ein Molekül Brom verbraucht wird. Der farblosen Lösung entzieht Aether mit Leichtigkeit eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether nicht lösliche Substanz, die in reinem Zustand bei  $138-139^\circ$  unter stürmischer Gasentwicklung schmilzt. Die mit Aether extrahirte wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine andere, ebenfalls bromhaltige Substanz vom

<sup>1)</sup> Unterschiede von der isomeren Säure.

Schmelzpunkt 168°. Dieser Körper entsteht überhaupt als einziges Product, wenn die Bromirung in der Wärme vorgenommen oder die Lösung, ohne sie mit Aether zu extrahiren, direct eingedampft wird. Schliesslich entsteht sie beim Sublimiren des erstgenannten Körpers (Schmp. 138—139°) neben Wasser in Form glitzernder Krystalle.

Beide Verbindungen haben Säureeigenschaften und zwar ist erstere eine zweibasische Säure,  $C_6H_7BrO_5$ , letztere eine um 1 Mol. Wasser ärmere einbasische Lactonsäure,  $C_6H_5BrO_4$ .



Schmp. 138—139°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7BrO_5$ .

Procente: C 30.12, H 2.93, Br 33.47.

Gef. » » 30.04, » 3.29, » 33.29.

Titration mit Natronlauge und Phenolphthaleïn:

Ber. für  $C_6H_5BrO(COOH)_2$ : 12.39 ccm, verbraucht 11.82 ccm.



Analyse: Ber. für  $C_6H_5BrO_4$ .

Procente: C 32.58, H 2.26, Br 36.20.

Gef. » » 31.98, » 2.24, » 36.49.

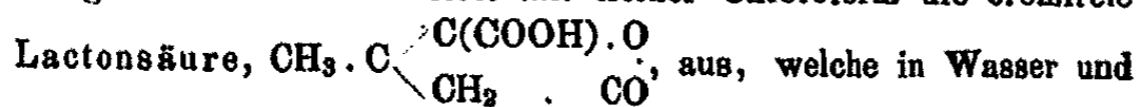
Die Basicität wurde sowohl durch Titration mit Ammoniak und Rosolsäure, als mit Natronlauge und Phenolphthaleïn in der Weise bestimmt, dass zuerst in der Kälte titirt, dann ein Ueberschuss an Alkali zugegeben, gekocht und dann mit Säure zurücktitirt wurde.

0.1556 g verbrauchten in der Kälte 8.5 ccm, in der Wärme 15.7 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Ammoniak; ber. pro Aequiv. 7.04 ccm.

0.1572 g verbrauchten in der Kälte ca. 8 ccm, in der Wärme 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natronlauge; ber. pro Aequiv. 7.1 ccm.

Die Säure ist also einbasisch, geht aber beim Kochen mit Alkali unter Sprengung der Lactonbindung in die zweibasische Oxy- bzw. Ketonsäure über.

Durch überschüssiges (4procentiges) Natriumamalgam wird die Bromlactonsäure leicht reducirt. Man stumpft öfter das Alkali mit Schwefelsäure ab, beendet die Reaction auf dem Wasserbad, säuert mit concentrirter Schwefelsäure unter Aether an und zieht dann sehr häufig mit Aether oder besser mit Aether-Chloroform die bromfreie



Alkalicarbonaten leicht, schwer in Aether löslich ist und bei 141° glatt und ohne Zersetzung schmilzt. Auch diese Verbindung ist  $C_6H_6O_4$  zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8O_4$ .

Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.28, » 4.37.

Titration mit Ammoniak und Rosolsäure: 0.1489 g brauchen in der Kälte 10.95 com, in der Wärme 20.40 com Ammoniak, berechnet pro Aequivalent: 10.48 com. Folglich ist die Säure eine einbasische Lactonsäure.

In der Idee, aus dieser Lactonsäure ein Oximanhydrid,  
COOH

$CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \dot{C} : N \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} O$ , zu gewinnen, wurde sie mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart überschüssiger Soda behandelt. Nach 24 Stunden Stehen wurde angesäuert und ausgeäthert und so eine weisse krystallinische, aber sonderbarerweise stickstofffreie Substanz in geringer Menge erhalten, die bei  $195^\circ$  schmolz, theilweise sublimirbar war und nach der Analyse die Zusammensetzung  $C_8H_8O_4$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.71, » 4.30.

Zu weiteren Untersuchungen dieser Verbindung reichte das Material nicht aus; es ist aber sehr möglich, dass die Substanz identisch mit der hochschmelzenden Methyltrimethenyldicarbonsäure ist.

Ich beabsichtige zu untersuchen, ob sich von der Cumalinsäure und eventuell der Cinchonsäure aus den hier angeführten analog verlaufende Reactionen bewerkstelligen lassen, und bitte die Fachgenossen, mir dies Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Zürich. Eidgen. Polytechnikum.

#### 148. Emil Fischer: Ueber eine neue Bildungsweise des Isochinolins.

[Aus dem l. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 23. März.]

Der Gedanke, die aromatischen Derivate des Amidoacetaldehyds oder des Acetalamins durch Condensationsmittel in Isochinolin resp. dessen Abkömmlinge umzuwandeln, liegt so nahe, dass ich es für überflüssig hielt, meine darauf zielenden Versuche in den früheren Mittheilungen anzukündigen.

Da aber von anderer Seite die gleiche Absicht ausgesprochen wurde<sup>1)</sup>, so glaube ich, um Collisionen zu vermeiden, die bisher gewonnenen Resultate kurz mittheilen zu sollen.

Das Hydrochlorat des Benzylamidoaldehyds, welches aus dem entsprechenden Acetal leicht dargestellt werden kann, löst sich in ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 421.

gekühlter rauchender Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe unter Entwicklung von Salzsäure. Die Flüssigkeit nimmt allmählich den Geruch der schwefligen Säure an und hat nach 24 Stunden das Vermögen, Fehling'sche Lösung zu reduciren, gänzlich eingebüsst. Wird dieselbe dann mit Wasser verdünnt und mit Alkali übersättigt, so scheidet sich eine Base ab, welche durch Ausäthern leicht isolirt werden kann und die Eigenschaften des Isochinolins besitzt.

Für die Analyse diente das Chloroplatinat, welches aus der Rohbase direct rein erhalten wird.

Im lufttrockenen Zustande zeigte dieselbe die Zusammensetzung  $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , welche für das Isochinolinchloroplatinat angegeben ist.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  5.0, Pt 27.8.

Gef. » » 5.1, » 27.6.

Das Krystallwasser entweicht, wie bisher unbekannt war, schon beim mehrtägigen Stehen über Schwefelsäure vollständig.

Der Vergleich des Salzes mit einem Präparate anderer Herkunft, welches ich Hrn. S. Gabriel verdanke, ergab auch völlige Uebereinstimmung in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit. Die Entstehung des Isochinolins aus dem Benzylamidoaldehyd ist ein complicirter Vorgang. Ausser der Wasserabspaltung findet offenbar eine Oxydation statt, welche durch die rauchende Schwefelsäure bewirkt wird.

Denn verwendet man an Stelle derselben gewöhnliche concentrirte Säure, so entsteht ohne Entwicklung von schwefliger Säure eine andere, ebenfalls mit Wasserdampf leicht flüchtige Base, welche vielleicht ein Hydroisochinolin ist.

Die condensirende Wirkung der rauchenden Schwefelsäure hat sich auch bei dem Benzoylacetamin bewährt. Dasselbe liefert bei dieser Behandlung in reichlicher Menge ein schön krystallisirendes, unzersetzt destillirendes Product, welches in Alkalien unlöslich und von dem Isocarbostyryl ganz verschieden ist. Weitere Mittheilungen über die hier skizzirten Reactionen werden bald folgen.

#### 144. A. Pinner: Ueber Nicotin.

[6. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. März.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (S. 628) veröffentlicht Hr. Fritz Blau unter dem Titel: »Zur Constitution des Nicotins« eine längere Abhandlung, deren Hauptinhalt eine Polemik gegen meine beiden letzten Mittheilungen über das Nicotin darstellt. Hr. Blau



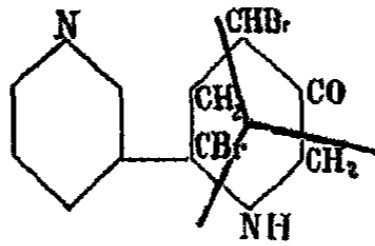
fühlt sich verletzt, weil ich seinen Namen nicht genannt, als ich die Unhaltbarkeit der bisher geläufigen Auffassung der Constitution des Nicotins als eines hydrirten Dipyridylderivates nachwies. Denn ich »musste« seine kurze Abhandlung in diesen Berichten (24, 326—329) kennen, weil ich sie selbst in der Gesellschaftssitzung mitgetheilt habe, ausserdem hatte Hr. Blau in den Monatsheften (18, 330) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, in welcher die Untersuchung des  $\alpha\beta$ -Dipiperidyls und eine kurze Bemerkung über die Nichteinheitlichkeit des von Liebrecht zuerst studirten Reductionsproductes des Nicotins mitgetheilt und lediglich einer Base  $C_{11}H_{22}N_2$  Erwähnung gethan wird.

Trotzdem habe ich nur »vergessen« anzuführen, dass Hr. Blau bereits bestimmte Gründe gegen die Auffassung des Nicotins als Dipyridylderivat vorgebracht hat.

Ich bedaure sehr, den Unwillen des Hrn. Blau erregt zu haben. Allein ich habe in meinen letzten beiden Abhandlungen die bisher für das Nicotin aufgestellten Constitutionsformeln gar nicht zur Discussion gestellt, sonst würde ich vielleicht den Namen des Hrn. Blau genannt haben, wahrscheinlich aber hätte ich ihn auch dann nicht genannt, denn seine sonst recht interessanten Arbeiten hatten bisher für Aufstellung einer Constitutionsformel des Nicotins nicht den geringsten Anhalt geliefert.

Ausserdem habe ich Hrn. Blau beleidigt, weil ich in meiner letzten Mittheilung sagte: »Wenn auch an der Richtigkeit der Angaben von Liebrecht vorläufig nicht zu zweifeln ist, ist es doch nothwendig, diese Verbindung (nämlich die Nitrosoverbindung des Hexahydronicotins) eingehender zu studiren. Aber Hr. Blau hatte bereits in den Monatsheften (a. a. O.) angegeben, dass er sich mit dem Reductionsproduct des Nicotins beschäftige. Nun will ich gestehen, dass ich die Thatsache, dass Hr. Blau die Reductionsproducte des Nicotins untersucht, nicht im Gedächtniss hatte, als ich jene Worte schrieb. Aber selbst in diesem Falle würde ich keinen Anstand genommen haben, mich persönlich davon zu überzeugen, ob das Reductionsproduct des Nicotins (ich meine das bei der Reduction entstehende Hauptproduct) eine Dinitrosoverbindung bildet, überhaupt eine Diimidobase ist. Denn mir kam es lediglich darauf an, alle meiner Auffassung der Constitution des Nicotins scheinbar entgegenstehenden Thatsachen aufzuklären. Ich glaube dieses Recht für mich wohl in Anspruch nehmen zu dürfen. Eine selbständige Untersuchung des hydrirten Nicotins lag und liegt mir völlig fern.

Hr. Blau glaubt ferner, dass meine Versuche keinen vollen Beweis für das Vorhandensein der  $NCH_3$ -Gruppe im Nicotin und seinen nächsten Derivaten liefern und meint, zur Entstehung von Methylamin aus Dibromcotinin genüge auch die Formel:



Aus einer solchen Substanz soll durch Wasseraddition Methylamin u. s. w. entstehen. Nun habe ich verschiedentlich hervorgehoben, dass sowohl aus Dibromcotinin als auch aus Dibromticonin bei der Zersetzung mit Alkalien bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ausschliesslich Methylamin, kaum Spuren von Ammoniak entstehen. Wenn das nach dem jetzigen Standpunkt unseres Wissens nicht vollständig das Vorhandensein von mit Stickstoff verbundenem Methyl beweist, wenn auch unter diesen Umständen das Methyl nicht bereits existirend, sondern aus  $\text{CH}_2$  sich bildend angenommen werden darf, was übrigens eine ohne Beispiel dastehende Reaction voraussetzt, dann freilich ist es überhaupt überflüssig, aus Reactionen Schlüsse auf die Constitution einer Substanz zu ziehen.

Eigenthümlich ist es, dass Hr. Blau jetzt seine Beobachtung, dass salzsaures Nicotin beim Erhitzen über freier Flamme Chlormethyl abspaltet (er giebt nicht an, in welcher Weise er das mit Sicherheit festgestellt hat) als vollgültigeren und überzeugenderen Beweis für das Vorhandensein des  $\text{NCH}_3$  in Nicotin ausgiebt, während er in den Monatsheften als feststehend anführt, dass das Nicotin keine am Stickstoff gebundenen Alkylgruppen enthält. Es ist bedauerlich, dass Hr. Blau seine Beobachtung erst gemacht hat, nachdem das Vorhandensein eines  $\text{NCH}_3$  im Nicotin bereits bekannt geworden war.

Was die Constitution des Nicotins betrifft, so habe ich in meiner letzten Abhandlung ausdrücklich erwähnt, dass meine bisherigen Versuche nur das Vorhandensein einer Stickstoffmethyl-Gruppe und eines Complexes von neun Kohlenstoffatomen mit einem Stickstoffatom ergeben haben, dass die Vertheilung der Wasserstoffatome noch nicht aufgeklärt ist und späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss. Ich will deshalb nicht darüber streiten, ob die von mir aufgestellte vorläufige Constitutionsformel oder die ein wenig von derselben abweichende, welche Hr. Blau jetzt auf Grund meiner Untersuchungen aufstellt, der Wahrheit näher kommt. Denn aus den bis jetzt bekannten Thatsachen kann ein sicherer Schluss nicht gezogen werden auf die Bindestelle des Stickstoffmethyls mit dem Complex  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ .

Dagegen ist es erfreulich, dass die mehrerwähnte Mittheilung des Hrn. Blau den schwersten Einwurf gegen die neu aufgestellte Constitutionsformel des Nicotins, dass nämlich bei der Reduction des Alkaloids eine Diimidbase entsteht (was durch meine eigenen, weiter unten mitgetheilten Erfahrungen bestätigt wird), durch Con-

staturung der Entstehung des Octohydronicotins unter den Hydrirungsproducten zum grossen Theil beseitigt hat.

Ich selbst habe eine kleine Quantität Nicotin nach der Ladenburg'schen Methode hydrirt und das bei 250—252° siedende Product zur Darstellung des von Liebrecht bereits beschriebenen Nitrosoderivats und einer Benzolsulfonverbindung benutzt. Denn gerade die letztere sollte Aufschluss über die Natur der beiden Stickstoffatome verschaffen, da nach Hinsberg tertiäre Basen gar nicht mit Benzolsulfonchlorid reagiren, secundäre Basen mit dem Chlorid eine in Alkalien unlösliche, primäre eine alkalilösliche Verbindung liefern. Es musste deshalb, wenn das hydrirte Nicotin ein Imid- und ein Nitrilstickstoff enthielt, nur ein Benzolsulfonchloridmolekül in Reaction treten, wenn es zwei Imidstickstoffe enthielt, so musste eine alkalionlösliche, zwei Benzolsulfonreste besitzende Verbindung sich bilden u. s. w. Ich habe thatsächlich eine Dinitrosoverbindung und eine zwei Benzolsulfonreste enthaltende alkalionlösliche Substanz erhalten. Mein hydrirtes Nicotin hat, soweit aus den Analysen ein Schluss zu ziehen erlaubt ist, wohl ganz oder wenigstens der Hauptmasse nach aus Hexahydronicotin bestanden.

Nitrosohexahydronicotin. Setzt man zu einer Lösung von salzsaurem Hexahydronicotin etwa das Doppelte der berechneten Menge von Natriumnitrit, so trübt sich langsam die Flüssigkeit und scheidet allmählich ein gelbliches Oel ab. Dieses Oel wurde einmal mit alkoholhaltigem Aether aus der wässrigen Flüssigkeit entfernt und der Aether durch anhaltendes Erwärmen auf ca. 50° verjagt, ein zweites Mal durch Filtration durch ein genässtes Filter von der Lösung getrennt. Bei beiden zeigte die Analyse der nicht weiter gereinigten Substanz, dass eine Dinitrosoverbindung vorlag und, obwohl die Zahlen nicht ganz scharf stimmen, dass sie die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  besass:

Analyse: Ber. Procente: C 51.06, H 8.09, N 23.83.

Gef. » » 51.05, » 8.34, » 24.25.

Phenylsulfonhexahydronicotin  $C_{10}H_{18}N_2 \cdot (C_6H_5SO_2)_2$ . Liebrecht hat vergeblich sich bemüht, Acetyl- bezw. Benzoylverbindungen des Hexahydronicotins in fassbarer Form darzustellen. Dagegen gelingt es sehr leicht mit Hilfe von Phenylsulfonchlorid, ein schön krystallisirtes Product obiger Zusammensetzung zu erhalten. Uebergiesst man Hexahydronicotin (2 g) mit verdünnter Natronlauge und fügt in einzelnen Antheilen etwa 5 g Phenylsulfonchlorid hinzu, indem man nach jedesmaligem Zusatz heftig umschüttelt, so erhält man ein dickes zähes Harz, welches mit Wasser gewaschen und in warmem Alkohol gelöst sehr bald in farblosen kleinen Prismen auskrystallisirt. Die Verbindung ist im harzigen Zustande sehr leicht in Alkohol löslich, in krystallisirtem Zustande in der Wärme, ziemlich, in der Kälte sehr schwer löslich und schmilzt bei 133—134°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}N_2(C_6H_5SO_2)_2$   
 Procente: N 6.25, S 14.29.  
 Gef. » 6.38, » 14.81.

Da diese Verbindung in Alkalien unlöslich ist, enthält das Hexahydronicotin beide Stickstoffatome als Imide.

Auf Grund der Analyse der Nitrosoverbindung habe ich das von mir verwendete Reductionsproduct des Nicotins als Hexahydronicotin bezeichnet. Die Darstellung desselben geschah genau nach den Angaben von Liebrecht. Obwohl Hr. Blau in der mehrerwähnten Abhandlung angiebt, dass neben Hexahydronicotin noch Octohydronicotin und eine Base  $C_{11}H_{22}N_2$  entstehen, so dürfte man doch annehmen, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen das Hexahydronicotin das Hauptproduct der Reduction des Nicotins mit Natrium bildet.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass das Hexahydronicotin mit Brom zwei Perbromide bildet, ein rothes, welches  $2HBr_3$  enthält und ein gelbes, welches zwei Atome Brom weniger besitzt. Das rothe Perbromid verliert an der Luft allmählich Brom, um in das gelbe überzugehen. Beim Erhitzen tritt Brom in das Molekül ein, die dabei entstehenden Producte sind noch nicht isolirt. — Ich habe diese Versuche gemacht, um zu erfahren, ob im Nicotin ein Pyridinkern als solcher, oder ob bereits ein hydrirter Pyridinkern in ihm enthalten ist. Denn wenn beim hydrirten Nicotin die Reaction ähnlich verlief wie beim Nicotin selbst, so mussten hydrirte Bromcotinine bezw. Ticonine erhalten werden. Ich beabsichtige, diese Versuche im nächsten Semester zu Ende zu führen, ebenso wie die gleichfalls bereits vor einiger Zeit unternommenen, die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Hexahydronicotin betreffenden, durch welche ich den Piperidinring zu sprengen und die Constitution des zweiten stickstoffhaltigen Ringes aufzuklären hoffe.

Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, um mitzuthellen, dass, wie ich bereits in meiner letzten Abhandlung erwähnt habe beim Erhitzen von Dibromcotinin  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$  mit Salzsäure nur eine Zersetzung desselben zu Methylamin (bezw. Chlormethyl und Ammoniak) und zu Verbindungen mit 9 Kohlenstoff erfolgt und dass erst bei der Destillation des Rohproducts mit Natronlauge die letzteren, oder vielmehr nur ein kleiner Theil derselben, zu  $C_7H_7NO$  und Oxalsäure zerfallen. Die Untersuchung der lediglich durch Salzsäure entstehenden Producte hat bisher grosse Schwierigkeiten geboten und ist in keiner Weise zu Ende geführt, da ich nur einen Theil derselben in reine Form überzuführen vermocht habe.

Ich habe bisher folgendes Arbeitsverfahren eingeschlagen. Dibromcotinin wurde mit der etwa 6 fachen Menge bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure 8—10 Stunden auf  $150$ — $160^\circ$  erhitzt, der tief braungefärbte

Röhreninhalt nahezu verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in der ziemlich stark sauren Lösung Sublimatlösung in kleinen Antheilen hinzugefügt und tüchtig umgeschüttelt. Dadurch entstand ein schwarzer pechähnlicher Niederschlag, während die Flüssigkeit allmählich heller wurde. Sobald auf Zusatz von Sublimat kein Niederschlag mehr entstand, wurde abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, wiederum etwas eingedampft und die Lösung mit Kaliumcarbonat fractionirt versetzt. Wenn die Flüssigkeit anfängt alkalisch zu werden, scheidet sich ein tief gefärbter Körper A aus, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Hülfe von Thierkohle leicht gereinigt werden kann. Von diesem Körper A wurde abfiltrirt und zum Filtrat die (50 procentige) Kaliumcarbonatlösung in grossem Ueberschuss hinzugefügt, wodurch wieder eine Fällung B entstand. Diese beiden Körper können leicht von einander getrennt werden, da A schwer in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich ist und in charakteristischen gelben Blättchen krystallisirt, während Körper B sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser sich löst und in farblosen langen Nadeln sich ausscheidet. Der Körper A zeigte die Zusammensetzung  $C_9H_9NO_3$ , der Körper B ist nichts anderes als Monobromcotinin,  $C_{10}H_{11}BrN_2O$ . Beide Verbindungen können, da sie Reductionsproducte des Dibromcotinins sind, nur so entstanden sein, dass gleichzeitig Oxydationsproducte des zweifach gebromten Cotinins sich gebildet haben.

Denn



und



es sind aber  $C_9H_9NO_3$  und  $C_{10}H_{11}BrN_2O$  isolirt worden.

Die Oxydationsproducte sind wahrscheinlich in Form der schmierigen Quecksilberverbindungen beseitigt worden.

Die Verbindung  $C_9H_9NO_3$ , welche ich vorläufig als Apocotinin bezeichnen möchte, bildet gelbe bei  $160^\circ$  schmelzende Blättchen, welche sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze liefern. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser ist sie leicht in reinem Zustande zu erhalten. Die charakteristische gelbe Farbe lässt darauf schliessen, dass eine Ketosäure vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO_3$ .

Procente: C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 59.78, 59.41, » 5.19, 5.21, » 7.85.

Von Salzen ist nur das Kupfersalz, welches sich auch zur Abscheidung der Verbindung eignet, analysirt worden. Dargestellt wurde es, indem das nach Abscheidung des Monobromcotinins (Körper B) erhaltene stark alkalische Filtrat verdampft, der eine grosse Menge von Kaliumcarbonat enthaltende Rückstand mit Alkohol ausge-

zogen, der Auszug vom Alkohol befreit, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Kupferacetat fractionirt gefällt wurde. Die letzte Fraction bestand aus einem sich sehr langsam abscheidenden krystallinischen blauen Salze, dessen kleine Menge zu einer Analyse genügte. Es zeigte die Zusammensetzung  $(C_9H_8NO_3)_2Cu + H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente: C 49.87, H 4.11, Cu 14.50.

Gef. » » 48.90, » 4.27, » 15.18.

Ich hoffe später Näheres darüber mittheilen zu können.

Das Monobromcotinin,  $C_9H_{11}BrN_2O$ , welches erst auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kaliumcarbonat aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen wird, wird unter Zusatz von Thierkohle in heissem Wasser gelöst, die farblose Lösung vorsichtig verdampft, bis Öltröpfchen auf der Oberfläche erscheinen, worauf beim Erkalten die Base in langen farblosen, dem Dibromcotinin sehr ähnlichen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei  $120^\circ$ , zersetzt sich in höherer Temperatur, schmilzt in heissem Wasser und bildet fast nur sehr leicht lösliche Salze. Beim Eindampfen seiner sauren Lösungen färbt es sich dunkelbraun.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}BrN_2O$ .

Procente: C 47.06, H 4.31, N 10.98.

Gef. » » 46.90, » 4.11, » 10.70.

Das Brom ist nur qualitativ darin nachgewiesen worden.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass das Cotinin selbst,  $C_{10}H_{13}N_2O$ , in siedendem Alkohol durch Natrium hydrogenisirt und dass hierbei der Sauerstoff nicht entfernt wird. Das Reductionsproduct ist noch nicht in reinem Zustande erhalten, jedoch bereits constatirt worden, dass bei der Reaction reichlich Ammoniak, (nicht Methylamin, wie durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt wurde) entsteht. Auch über dieses Product soll später berichtet werden.

#### 145. Wilhelm Wislicenus: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Jahren hat V. Meyer<sup>1)</sup> in einer »Notiz zur Geschichte des Hydroxylamins« die Mittheilung gemacht, dass Hydroxylamin und salpetrige Säure sich glatt in Wasser und Stickoxydul umsetzen:



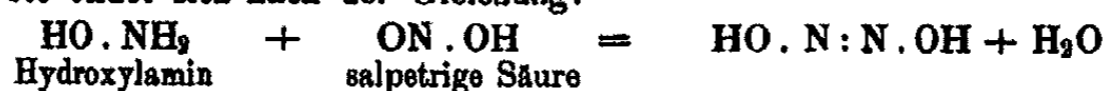
Er hatte gefunden, dass concentrirte Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit sich unter Erwärmung und lebhafter Ent-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 175, 141.

wicklung von Stickoxydul vermischen, dass aber verdünnte Lösungen von salpetrigsaurem Kalium und schwefelsaurem Hydroxylamin erst beim Kochen Gasentwicklung zeigen.

Ich kann dem hinzufügen, dass auch eine stark verdünnte und fast bis auf 0° abgekühlte Lösung von Natriumnitrit und salzsaurem Hydroxylamin langsam Stickoxydul entwickelt. Nach längerer Zeit ist die Zersetzung ebenso vollständig geworden, wie nach kurzem Kochen.

Nach diesen Erfahrungen wird man V. Meyer beistimmen, wenn er die Existenz eines Hydroxylaminnitrites bezweifelt. Dagegen entsteht bei der Reaction ein anderes Zwischenproduct — die untersalpetrige Säure —, wie ich in den nachstehenden Zeilen zeigen werde. Sie bildet sich nach der Gleichung:



Von dieser Säure ist bekannt, dass sie sehr leicht in Stickoxydul und Wasser zerfällt:



Mit dieser Zersetzung ist dann auch die Meyer'sche Gleichung erfüllt.

Dass der von Divers bei der Reduction von salpetrigsauren Salzen entdeckten untersalpetrigen Säure die obige Formel zukommt, ist durch Zorn's Arbeiten erwiesen und wird gegenwärtig von Niemand mehr bezweifelt. Man könnte sie demnach auch als »Diazosäure« bezeichnen, zumal da sie, wie hier gezeigt wird, auch durch »Diazotiren« von Hydroxylamin erhalten werden kann.

In der Stickoxydul entwickelnden Lösung von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit ist nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas untersalpetrige Säure enthalten, mehr jedoch, wenn die Lösung auf 50—60° erwärmt wird. Bei dieser Temperatur zersetzt sich die Säure freilich schon stürmisch, man kann sie aber durch Hinzufügen von Silbernitratlösung wenigstens zum Theil in Form ihres gelben und recht beständigen Silbersalzes fassen.

#### Darstellung von untersalpetrigsaurem Silber (Nitrosylsilber).

3 g schwefelsaures Hydroxylamin<sup>1)</sup> werden in 200 g Wasser gelöst, mit der nöthigen Menge einer Natriumnitritlösung versetzt und im Wasserbade rasch erwärmt, bis ein eingeführtes Thermometer 50° zeigt. Dann setzt man ohne Rücksicht auf die starke Gasentwicklung einen Ueberschuss von Silbernitratlösung zu. Das »Nitrosylsilber« fällt als schön hellgelber, fein vertheilter Niederschlag aus, der

<sup>1)</sup> Salzsaures Hydroxylamin ist unbequem, weil man nachher Silberlösung zusetzt.

sich beim Schütteln rasch zusammenballt und nach längerem Stehen dunkel färbt. Durch Auskochen mit Wasser wird er von beigemengtem Silbernitrit, durch Lösen in abgekühlter verdünnter Salpetersäure und sehr vorsichtiges Ausfällen mit Ammoniak von metallischem Silber befreit und ist dann rein:

Analyse: Berechnet für  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: Ag 78.3, N 10.1.

Gef. » » 77.6, 77.9, » 10.2.

Die Ausbeute ist, wie bei allen Darstellungsmethoden der untersalpetrigen Säure, schlecht und wechselnd. Im Durchschnitt wurden wenig mehr als 10 Theilen reinen Silbersalzes aus 100 Theilen Hydroxylaminsulfat erhalten. Es ist dies ja auch leicht erklärlich, denn man muss die Säure im geeigneten Moment durch Zugabe von Silbernitrat gewissermaassen überraschen, während sie sich schon in lebhafter Zersetzung befindet.

Immerhin ist diese Methode zur raschen Erlangung kleiner Mengen von Nitrosylsilber bequem. Der Versuch ist gar nicht schwierig auszuführen und ich glaube, dass er sehr geeignet ist, um in der Vorlesung den Zuhörern die untersalpetrige Säure zu zeigen, was wohl bisher meist nicht geschehen ist. Dunstan und Dymond<sup>1)</sup> empfehlen zwar zu diesem Zwecke die Reduction von Natriumnitrit mit frischgefälltem Eisenhydroxydul, ein Verfahren, das für die Illustration eines Vortrages wohl zu viel Zeit in Anspruch nimmt.

Als

#### Vorlesungsversuch

möchte ich daher das folgende einfache und in wenigen Minuten ausführbare Experiment vorschlagen. Lösungen von 2–3 g Hydroxylaminsulfat<sup>2)</sup> und der äquivalenten Menge Natriumnitrit werden vor der Vorlesung getrennt bereit gestellt. Die Gasammtmenge des Wassers betrage etwa 200 ccm. Soll der Versuch gezeigt werden, so vermischt man die beiden Lösungen und kann nun zunächst in einer abgegossenen Probe zeigen, dass Silbernitrat einen weissen Niederschlag (Silbernitrit und Silbersulfat) erzeugt.

Dann erwärmt man auf einem vorher angeheizten Wasserbade rasch auf ca. 50°. Die Gasentwicklung wird dabei ziemlich stürmisch. Dass das Gas Stickoxydul ist, zeigt der in das Gefäss eingeführte glimmende Fichtenspan. Bei dieser Probe halte man sich nicht zu lange auf, sondern füge die bereit gehaltene Silberlösung zu, die den schönen gelben Niederschlag von Nitrosylsilber giebt. Hat man den Versuch vorher einmal mit denselben Flüssigkeitsmengen ausgeführt, so wird man leicht den Zeitpunkt treffen, in dem die Sil-

<sup>1)</sup> Journal of the chemical society 51, 646.

<sup>2)</sup> Man befreie es eventuell durch Waschen mit Alkohol von freier Säure.



berlösung zuzugeben ist. Dass Gasbeleuchtung die Deutlichkeit des Versuches beeinträchtigt, versteht sich natürlich von selbst.

Ich beabsichtige, die Einwirkung von salpetriger Säure auf substituirtes Hydroxylamin zu untersuchen. Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Langenwaller unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank sage.

**146. F. W. Semmler: Ueber Derivate der  $\beta$ -Methyladipinsäure.**  
[Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

In meinem letzten Berichte<sup>1)</sup> geschah der Darstellung der  $\beta$ -Methyladipinsäure aus Pulegon durch Oxydation Erwähnung. Durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid wurde als weiteres Derivat das

$\beta$ -Methyl-Adipinsäuredichlorid,  $C_7H_{10}O_2Cl_2$ ,  
gewonnen.  $\beta$ -Methyl-Adipinsäure wurde mit Phosphorpentachlorid (auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Phosphorpentachlorid) innig gemischt; die alsbald unter sehr grosser Erwärmung eintretende Reaction kühlt man anfangs durch Eiswasser; zum Schluss ist Erwärmung auf dem Wasserbade nöthig, bis das Ganze flüssig geworden ist. Zur Abscheidung des gesuchten Dichlorids giesst man in Eiswasser und schüttelt mit Aether aus.

Nach Entfernung des Aethers destillirt das  $\beta$ -Methyl-Adipinsäuredichlorid bei 10 mm Druck, bei 117–119° unzersetzt über.

Volumgewicht bei 20° = 1.2201;  $n_D = 1.4709$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_2Cl_2$ .

Procente: C 42.64, H 5.08, Cl 36.04.

Gef.: » » 42.54, » 5.27, » 35.79.

Das Molecularbrechungsvermögen berechnet sich aus den angegebenen Zahlen zu 45.08; berechnet für  $C_7H_{10}O_2Cl_2 = 44.59$  pCt.

Optisch activ lenkt das Dichlorid den polarisirten Lichtstrahl rechts ab.

$\beta$ -Methyl-Adipinsäure-Amid,  $C_7H_{10}O_2(NH_2)_2$ .

Giesst man das Dichlorid in eine concentrirte wässrige Ammoniaklösung, so löst es sich allmählich in derselben auf. Durch Eindampfen der Lösung und allmähliches Erkaltenlassen krystallisirt das Amid aus der Lösung heraus, welches man durch wiederholte Krystallisation aus Wasser reinigt.

Das  $\beta$ -Methyladipinsäure-Amid stellt schneeweisse Krystalle dar; Schmelzpunkt 191°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3515.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_2(NH_2)_2$ .

Procente: C 58.17, H 8.86, N 17.72.

Gef.: » » 58.10, » 8.98, » 17.98.

Das Amid ist in Aether fast unlöslich; in Wasser leicht löslich; der polarisirte Lichtstrahl wird ebenfalls rechts abgelenkt.

$\beta$ -Methylpentamethylenol,  $C_6H_{12}O$ .

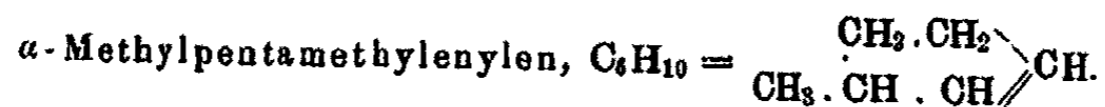
Dieser secundäre Alkohol wurde neulich<sup>1)</sup> aus dem zugehörigen Amin durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt. Da diese Methode keine befriedigenden Mengen gab, um die weiteren physikalischen Constanten genau festzustellen, wurde der Alkohol aus dem Keton  $C_6H_{10}O$ , aus dem  $\beta$ -Methylketopentamethylen, durch Reduction mit Alkohol und Natrium von Neuem hergestellt.

20 g des Ketons werden in 150 g Alkohol gelöst und hierzu 15 g metallisches Natrium gesetzt; fängt das Alkoholat an sich auszuscheiden, so füge man von Neuem Alkohol hinzu, bis sämtliches Natrium verbraucht ist. Zur weiteren Reinigung des  $\beta$ -Methylpentamethylenols wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und in der üblichen Weise mit Aether extrahirt.

Der Uebergang des Ketons in den Alkohol ist ein vollständiger, wenn man das Natrium in kleinen Portionen zusetzt.

Volumgewicht des  $\beta$ -Methylpentamethylenols = 0.9169 bei 20° C.;  $n_D = 1.4521$ ; hieraus ergibt sich das Molecularbrechungsvermögen zu 29.40; für  $C_6H_{12}O$  berechnet sich 29.14.

Setzt man das metallische Natrium in zu grossen Portionen auf ein Mal an, so erhält man neben dem Alkohol  $C_6H_{12}O$  ein höher (bei ca. 244°) siedendes Oel, welches das zugehörige Pinakolin zu sein scheint.



Um aus dem Alkohol  $C_6H_{12}O$  Wasser abzuspalten, wurden verschiedene wasserentziehende Mittel angewandt. Am besten eignete sich Zinkchlorid.

Gleiche Gewichtsmengen  $\beta$ -Methylpentamethylenol und gepulvertes Zinkchlorid wurde in einem Siedekölbchen innig gemischt und im Oelbade erwärmt. Bei ca. 120° des Oelbades tritt eine plötzliche Reaction ein, und es destillirt ein wasserhelles Oel über, welches nach nochmaliger Rectification einen Siedepunkt von 69—71° bei gewöhnlichem Luftdruck zeigt.

Die Analyse ergab, dass das Oel sauerstofffrei war, also einen Kohlenwasserstoff darstellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3519.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}$ ,

Procente: C 87.80, H 12.20.

Gef.: » » 87.80, » 12.91.

Danach kommt dem Kohlenwasserstoff zweifellos die Formel  $C_8H_{10}$  zu; und zwar ist derselbe der Repräsentant einer bisher unbekannteren Reihe von Kohlenwasserstoffen. Wir kennen bisher keine den Verbindungen  $C_{10}H_{18}$  des Sechsrings entsprechenden Verbindungen des Fünfrings.

Der Geruch des Kohlenwasserstoffs erinnert merkwürdigerweise an Allylsulfid.

Volumgewicht bei  $20^\circ = 0.7851$ ;  $n_D = 1.4201$ ; daher Molecularbrechungsvermögen = 26.91; berechnet für  $C_8H_{10}$  mit einer doppelten Bindung = 27.38.

Aus dem  $\beta$ -Methylpentamethylenol konnte die Wasserabspaltung in zweierlei Weise benachbart stattfinden; entweder entstand dann eine  $\alpha$ -Methyl- oder eine  $\beta$ -Methylverbindung. Dass die erstere in hervorragendem Maasse entstanden ist, ergibt die Oxydation mit Kaliumpermanganat; es wurde die  $\alpha$ -Methylglutarsäure erhalten.

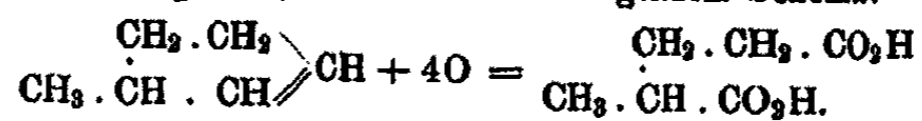
Man fügt eine 1 procentige Kaliumpermanganatlösung zu dem in Eiswasser suspendirten Kohlenwasserstoff allmählich hinzu; es tritt sofort Entfärbung ein. Auf 10 g Kohlenwasserstoff wendet man ca. 13 g Kaliumpermanganat an. Nach vollständiger Entfärbung destillirt man mit Wasserdämpfen das etwa unverbrauchte Oel ab und filtrirt von den Manganniederschlägen ab. Nach Ansäuerung des Filtrats mit Schwefelsäure zieht man wiederholt mit Aether aus; letzterer hinterlässt nach dem Abziehen ein zähflüssiges saures Oel, aus welchem sich allmählich Krystalle absetzen. Abgepresst und aus Chloroform und Petroläther umkrystallisirt, zeigen dieselben einen Schmelzpunkt von  $77.5^\circ$ ; die Säure ist optisch activ, gleich dem Kohlenwasserstoff rechteadrehend.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}O_4$ .

Procente: C 49.32, H 6.85.

Gef.: » » 49.30, » 6.92.

Danach liegt die  $\alpha$ -Methylglutarsäure vor; aus der Mutterlauge der auskrystallisirten Säure konnte keine andere Säure isolirt werden. Danach haben wir obigen Kohlenwasserstoff als  $\alpha$ -Methylpentamethylenyl zu bezeichnen; die Spaltung bei der Oxydation findet an der doppelten Bindung statt, wesentlich nach folgendem Schema:



Holzminden, März 1893. Chem. Laboratorium der Fabrik  
Haarmann & Reimer.

## 147. Giacomo Ciamician und P. Silber:

## Ueber das sogenannte Leucotin und über das Cotogenin.

(Eingegangen am 23. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter den krystallinischen Bestandtheilen der sogenannten Paracotorinde<sup>1)</sup> befindet sich in vorwiegender Menge nach Jobst und Hesse eine Substanz, die von ihnen »Leucotin« genannt wurde. Nach unserer im vorigen Jahre erfolgten Veröffentlichung<sup>2)</sup> über einige in der Paracotorinde enthaltenen Bestandtheile, schien es uns nun zunächst von Interesse, unsere weitere Untersuchung auf obigen Körper auszudehnen, da das Verhalten desselben, nach der Beschreibung der beiden Chemiker, sich sehr dem des Methylhydrocotoins (Benzoylhydrocoton) und Methylprotocotoins (Oxyleucotin) nähert, und seine Zusammensetzung gewissermaassen in Mitten beider liegt.

Theilt man in der That die von Jobst und Hesse aufgestellten Formeln durch »2«, so ergibt sich folgende Beziehung für die Formeln der drei in Rede stehenden Substanzen:

Oxyleucotin (Methylprotocotin)	Leucotin	Benzoylhydrocoton Methylhydrocotin
$C_{17}H_{16}O_6$	$C_{17}H_{16}O_6$	$C_{16}H_{16}O_4$

Ihnen entsprechen die Zahlen der procentischen Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden nach Jobst und Hesse.		berechnet
C	64.56	68.35	68.44	70.59
H	5.06	5.52	5.51	5.88

Die von Jobst und Hesse nun gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit der obenerwähnten Formel, die C 68.00, H 5.33 verlangt, überein.

Jobst und Hesse erhielten das Leucotin aus dem alkoholischen Extract der krystallinischen in der Rinde enthaltenen Producte nach vorhergehender Trennung vom Paracotin. Das aus der alkoholischen Mutterlauge des Paracotoins gewonnene Krystallgemisch wird mit Eisessig behandelt, welch' letzterer hieraus das »Leucotin« aufnimmt. Durch Verdampfen des Eisessigs erhält man einen Rückstand, der aus wenig verdünntem Weingeist krystallisirt, zarte Prismen vom Schmp. 97° liefert.

Das zu unseren Versuchen dienende Leucotin verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Firma E. Merk in Darmstadt, und entsprach dasselbe in seinen Eigenschaften in genügender Weise der Jobst-Hesse'schen Beschreibung. Es zeigte das angegebene Verhalten zu Eisessig (»worin es gewissermaassen zerfließt«) und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 40.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1149.

lieferte beim Krystallisiren aus verdünntem Alkohol bei raschem Abkühlen weisse bei 97—99° schmelzende Nadelchen.

Unsere Untersuchung nahm jedoch sehr bald einen unerwarteten, und unseren Wünschen wenig entsprechenden Ausgang, denn sehr bald mussten wir uns überzeugen, dass das Product, welches alle Eigenschaften des »Leucotins« aufwies, dennoch kein einheitlicher Körper war.

Zu dieser Ueberzeugung gelangten wir sogleich nach einigen Krystallisationen aus concentrirtem Alkohol. Löst man nämlich das sogenannte Leucotin in diesem Mittel und lässt diese Lösung, ohne vorher abzukühlen, langsam krystallisiren, so erhält man nicht die von Jobst und Hesse beschriebenen, zarten, weissen Prismen, sondern Krystallbildungen, die sogleich auf ein Gemisch verschiedener Körper hinweisen. Die Trennung derselben gelang uns nur mit grosser Mühe und hartnäckiger Ausdauer.

Weder Alkohol, Eisessig, noch Aether direct angewandt, liessen uns unsern Zweck erreichen, wenn das sogenannte Leucotin nicht vorher mit wässrigem Kali behandelt war. Diese bei Wasserbadtemperatur erhaltene Lösung ist stark gelbbraun gefärbt, und lässt auf Zusatz von Säuren Paracotoïnsäure fallen. Unser verarbeitetes »Leucotin« erwies einen Gehalt an etwa 10 pCt. Paracotoïn. Die Behandlung mit wässrigem Kali in der Wärme wurde einige Male wiederholt, bis die zuletzt abfallende Lauge nur mehr schwach gefärbt war. Der unter Wasser halb geschmolzene, rückständige Harzkuchen wurde, nach Waschen mit Wasser, nach einiger Zeit fest und liess sich unschwer in einer Reibschale zerpulvern. Nachdem wir so das Leucotin von dem dasselbe anfangs begleitenden Paracotoïn getrennt hatten, glaubten wir ohne weitere Schwierigkeiten das Studium des ersteren unternehmen zu können. Sehr bald indessen mussten wir uns wieder überzeugen, indem wir das mit verdünntem Kali gereinigte Product aus starkem Alkohol langsam krystallisiren liessen, dass immer noch ein Gemisch verschiedener Körper vorlag. Durch Alkohol liess sich keine Trennung erzielen; wir erreichten diese jedoch endlich durch ein systematisches Auslaugen mit kaltem Aether. Auf 100 g des mit Kali behandelten, dann getrockneten und feingepulverten Leucotins wandten wir jedesmal 1½ Liter Aether an. Die ersten Ansätze sind sehr reichlich, werden dann ärmer und erlangen schliesslich eine constante Concentration. An diesem Punkt wurde die weitere Behandlung unterbrochen. Der Rückstand weist sogleich alle Eigenschaften eines einheitlichen Körpers auf, er schmolz bei 130°, und erreichte nach einigem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 134—135°. Sein Aussehen ist ein völlig homogenes und in allen seinen Eigenschaften stimmt er vollständig mit

denen des Methylprotocotoïns oder Oxyleucotoïns, von der Formel:  
 $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_3$

überein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ .

Proc.: C 64.45, H 5.10.

Gef. » » 64.56, » 5.06.

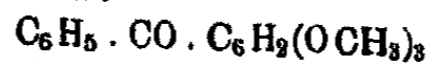
Obwohl über die Natur des so durch Auslaugen mit kaltem Aether aus dem Leucotin erhaltenen Körpers kein Zweifel mehr sein konnte, haben wir doch eine krystallographische Vergleichung desselben mit authentischem Methylprotocotoïn noch für vortheilhaft gehalten. Herr Prof. G. B. Wegri in Genova konnte uns die Identität beider Producte bestätigen.

Auf die ausführliche krystallographische Beschreibung dieser beiden Producte, sowie des weiter unten zu erwähnenden Methylhydrocotoïns verweisen wir auf unsere demnächstige ausführliche Veröffentlichung in der *Gazetta chimica*.

Die in Aether, wie oben beschrieben, löslichen Antheile des sogenannten Leucotins bestehen aus Oxyleucotin und aus einem anderen Körper, der sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol von ersterem trennen lässt.

Trotz der wiederholten Behandlung des Rohproductes mit verdünnter Kalilauge trafen wir im Rückstande des ersten Aetherauszugs geringe Mengen einer in gelblichen Blättchen krystallisirenden, bei etwa  $150^\circ$  schmelzenden Substanz an, die wir als Paracotoïn sofort ansprachen. In der unter Wasser halb geschmolzenen Masse war dasselbe der Einwirkung des Alkalis entgangen.

Durch Krystallisiren der in Aether löslichen Antheile aus Alkohol gelang es uns, wie oben schon erwähnt, einen völlig homogenen, bei  $113^\circ$  schmelzenden Körper zu isoliren. Dies ist nun der Schmelzpunkt des Methylhydrocotoïns:



mit dem unsere Verbindung auch in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Trotz seines schönen Ansehens indessen erwies es sich bei der Analyse noch nicht genügend rein. Wie man sieht, lässt sich die Trennung des Methylhydrocotoïns vom Methylprotocotoïn mittels Aether und Alkohol leicht vollständig vollziehen für das erstere, sie gelingt aber nur schwierig bei letzterem.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ .

Proc.: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.02, 69.92, » 5.79, 5.87.

Der zu geringe Befund an Kohlenstoff und Wasserstoff weist auf die Gegenwart von Methylprotocotoïn hin, dessen geringe Menge auf den Schmelzpunkt keinen Einfluss mehr ausübt.

Die krystallographische Vergleichung des so erhaltenen Products mit authentischem Methylhydrocotoïn, die von Hrn. Hrof. Wegri in gewohnter Liebenswürdigkeit ausgeführt wurde, bestätigte die Identität beider Körper.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht also mit Bestimmtheit hervor, dass das von dem Hause E. Merk uns zur Verfügung gestellte Leucotin nichts anderes als ein Gemisch war, bestehend aus nahezu gleichen Theilen Methylprotocotoïn und Methylhydrocotoïn, ausserdem aber noch etwa 10 pCt. Paracotoïn enthielt. Damit war aber durchaus noch nicht mit Sicherheit bewiesen, dass das Jobst-Hesse'sche Leucotin ein gleiches Gemisch dargestellt habe. Es fehlte noch der directe Beweis, der aus dem Studium des Verhaltens eines Gemisches obiger Substanzen zu bringen war.

Nimmt man an, dass das Leucotin von Jobst und Hesse ein Gemisch von Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn war, so lassen sich aus den von ihnen angeführten Analysen die Mischungsmengen der beiderseitigen Körper leicht berechnen. Es ergibt sich, dass das Verhältniss des ersten zum zweiten Körper ungefähr = 3 : 2 gewesen ist.

Ein derartiges Gemisch stellten wir uns nun mit authentischem Material dar und fanden, dass dasselbe in jeder Weise dem sogen. Leucotin gleicht. Durch Zusammenreiben von 0.4 g Methylprotocotoïn mit 0.6 g Methylhydrocotoïn erhielten wir ein Pulver, das sich zum grossen Theil mit Leichtigkeit in Eisessig löst, genau wie das »Leucotin«; dampft man das Lösungsmittel ab und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um, so erhält man beim Abkühlen anscheinend homogene Krystalle, bestehend aus zarten weissen Prismen; vollständig also entsprechend der Jobst-Hesse'schen Beschreibung. Auch der Schmelzpunkt stimmte nahezu überein mit obigen Angaben. Während bekanntlich das Methylprotocotoïn bei 134—135°, das Methylhydrocotoïn bei 113° schmilzt, fanden wir für das erwähnte Gemisch in verschiedenen Krystallisationsproben die Schmelzpunkte 97—107°, 102° und 96—97°. Nach Jobst und Hesse schmilzt das Leucotin bei 97°.

Zu dem Schluss, dass das Leucotin ein Gemisch der oben erwähnten Körper sei, kommt man übrigens auch durch aufmerksames Lesen der in Rede stehenden Veröffentlichung. Schon im Anfang unserer heutigen Abhandlung wiesen wir darauf hin, wie die gefundenen Zahlen der procentischen Zusammensetzung gerade in Mitten deren für das Methylprotocotoïn und Methylhydrocotoïn berechneten ständen. Dieselbe Beziehung besteht nun auch für die beiden Bromverbindungen, die Jobst und Hesse aus ihrem Product erhielten,

und deren Zusammensetzung als Stütze der von ihnen für das Leucotin aufgestellten Formel dienen sollte.

	Monobromverbindungen		Dibromverbindungen	
	Schmelzp.	Brommenge	Schmelzp.	Brommenge
Methylprotocotoïn, $C_{17}H_{16}O_8$	190 — 192°	25.25 pCt. (berechnet)	159°	33.75 pCt. (berechnet)
Leucotin, $C_{17}H_{16}O_5$	187°	21.10 pCt. (gef. von Jobst-Hesse)	157°	34.75 pCt. (gef. von Jobst-Hesse)
Methylhydrocotoïn, $C_{16}H_{16}O_4$	147°	22.79 pCt. (berechnet)	85 — 86°	37.21 pCt. (berechnet)

Es ist nicht zu verwundern, dass das Verhältniss, in welchem die Körper gemengt sind, hier ein anderes wird:

Man kann einen derartigen Wechsel in der Zusammensetzung auf Rechnung der verschiedenen Löslichkeit beider Bromproducte setzen. Augenscheinlich überwog im »Bibromleucotin« das Bibrommethylprotocotoïn über das Bibrommethylhydrocotoïn.

Wenn übrigens das gute Uebereinstimmen der für das Brom gefundenen Zahlen mit den für ihre Formel berechneten etwas überrascht, so tritt dies weniger bei den Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff in die Augen.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{30}Br_2O_{10}(C_{17}H_{15}Br_2O_5)$ .

Proc.: C 53.83, H 3.95, Br 21.11,

gef. (Jobst u. Hesse) » » 53.13, » 3.86, » 21.10,

und für  $C_{34}H_{28}Br_4O_{10}(C_{17}H_{14}Br_2O_5)$

Proc.: Br 34.93.

Gef. » » 34.75.

Das Verhalten des Leucotins bei der Kalischmelze findet gleichfalls durch unsere Formeln seine beste Erklärung. Jobst und Hesse erhielten bei dieser Reaction bekanntlich, wenn man absieht vom Protocatechualdehyd, dessen Vorkommen unter den Producten der Kalischmelze ein mehr als zweifelhaftes ist, ausser dem Trimethylphloroglucin (dem Jobst-Hesse'schen »Hydrocoton«), Ameisensäure, Benzoësäure, Protocatechusäure und Cotogenin, eine Verbindung, über die wir noch weiter unten zu sprechen haben. Nun ist es nach unseren früheren Untersuchungen bekannt, dass sowohl Methylprotocotoïn wie auch Methylhydrocotoïn bei der Kalischmelze Trimethylphloroglucin geben, dass das erstere aber hierbei Protocatechusäure, das andere Benzoësäure liefert. Cotogenin ist aber, wie wir weiter unten zeigen werden, ein Umwandlungsproduct des Methylprotocotoïns.

Nach alledem sind wir der Meinung, dass das »Leucotin« aus der Reihe der in der Paracotorinde enthaltenen Verbindungen

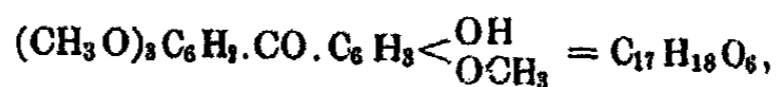


ein für allemal zu streichen sei, insofern als es nun als ein Gemisch hauptsächlich bestehend aus den Trimethyläthern des Benzoylphloroglucins und Piperonylphloroglucins aufzufassen ist.

#### Ueber das Cotogenin.

Jobst und Hesse erhielten diesen von ihnen so benannten Körper bei der Kalischmelze des Leucotins, sowie auch des Oxyleucotins (Methylprotocotoïn). Da nun das erstere, wie wir soeben zu beweisen versucht haben, nicht anders als ein Gemisch von Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn aufzufassen ist, ergibt sich, dass das Cotogenin als ein Spaltungsproduct des letzteren anzusehen ist.

Indem wir im vergangenen Jahre die Zusammensetzung des Cotogenins mit dem des Vanilloyltrimethylphloroglucins,



verglichen, sprachen wir die Vermuthung aus, der von Jobst und Hesse beschriebene Körper könne möglicher Weise ein Isomeres sein und analoge Constitution besitzen; wir kamen zu dieser Annahme, da die von den beiden Autoren veröffentlichte Analyse sehr gut mit den für die obige Formel berechneten Zahlen übereinstimmte.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$ .

Procente: C 64.15, H 5.66.

von Jobst u. Hesse gef. » » 64.17, » 5.54.

Wenn nun aber der Versuch unsere damalige Vermuthung durchaus nicht bestätigte, so ist das nicht unsere Schuld. Denn nicht nur die von Jobst und Hesse für das Cotogenin aufgestellte Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$  ist ungenau — wie das übrigens leicht vorauszusehen war — sondern auch, und das konnten wir damals noch nicht vorsehen, leider auch die Analyse.

Das Cotogenin stellten wir uns dar, nach der von den beiden Chemikern gemachten Angaben, selbstverständlich aber ausgehend von reinem Methylprotocotoïn.

5 g des letzteren werden im Silbertiegel mit Kalihydrat (20 g) verschmolzen. Anfangs nimmt das Methylprotocotoïn eine gelbe Farbe an, färbt sich dann mehr und mehr und schwimmt ohne verändert zu sein über dem geschmolzenen Kali; sehr bald aber beginnt unter Aufschäumen die Reaction, die Schmelze ist homogen geworden und es entwickeln sich Dämpfe von Trimethylphloroglucin. An diesem Punkt ist es gut die Schmelze zu unterbrechen, weil sonst das Cotogenin tiefer zersetzt werden würde. Behandelt man die Schmelze mit Wasser, so erhält man eine Lösung, aus der nach einigem Stehen das Trimethylphloroglucin sich abscheidet und durch Filtriren getrennt werden kann. Die alkalische Flüssigkeit enthält ausser Protocatechensäure und anderen Körpern das gesuchte Cotogenin. Man

säuert an und zieht mit Aether aus. Der Rückstand von dem Aetherauszug wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt. Aus diesem Gemisch nimmt dann Aether nur das Cotogenin und andere phenolartige Körper auf. Um das erstere von letzteren dann zu trennen, genügt ein mehrfaches Digeriren des Aetherauszuges mit Wasser. Der schliesslich ungelöst bleibende Antheil wird aus Alkohol umkrystallisirt und werden so leicht gelblich gefärbte Täfelchen vom Schmp.  $217^{\circ}$  erhalten.

Jobst und Hesse fanden für das Cotogenin den Schmp.  $210^{\circ}$ ; die Eigenschaften der von ihnen beschriebenen Substanz entsprechen indessen in Allem so vollständig denen unseres Körpers, dass über die Identität beider kein Zweifel sein kann.

Unsere Analyse weicht, wie wir schon oben sagten, etwas von der Jobst und Hesse'schen ab und führte zur Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ :

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ .

Procente: C 63.16, H 5.26.

Gef. Procente Cismician-Silber: C 63.18, H 5.39;

» » Jobst u. Hesse: » 64.17, » 5.54;

die weiter noch durch die Bestimmung der Methoxygruppen nach der bekannten Zeisel'schen Methode bestätigt wurde:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$ .

Procente:  $\text{OCH}_3$  30.59.

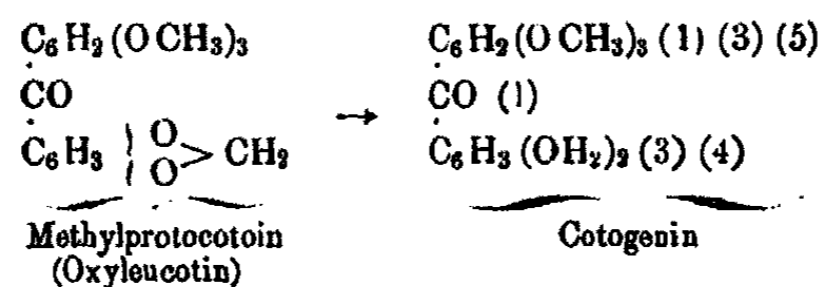
Gef. » » 30.20.

Das Cotogenin ist wenig löslich in kaltem Alkohol; diese Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine grüne Färbung und färbt sich bordeauxroth auf Zusatz von kohlensaurem Natron. In den Alkalien löst es sich unter Gelbfärbung; diese Lösungen werden braun beim Stehen an der Luft.

Diese seine Eigenschaften, wie sie auch Jobst und Hesse beobachteten, beweisen das Vorhandensein von Phenolwasserstoffen und zwar den der Protocatechusäure entsprechenden.

So giebt das Cotogenin auch ein Diacetat, das bei  $120^{\circ}$  schmilzt und aus farblosen, sternartig gruppirten Prismen besteht.

Da nun das Cotogenin aber 3 Oxymethylgruppen enthält, kann ihm gemäss seiner Abstammung und seines Verhaltens nur die folgende Constitution zukommen:



und ist es anzusehen als Trimethyläther des Protocatechylphloroglucins.

Bei der Kalischmelze verliert das Oxyleucotin eher das Methylen als die Methylgruppen, eine Thatsache, die in guter Beziehung zu unser öfter gemachten Beobachtung steht, dass die Bioxymethylen-gruppe leichter verseifbar ist als die Oxymethylgruppe.

Jobst und Hesse erhielten bei der Kalischmelze des Leucotins, oder Oxyleucotins, ausser Cotogenin and einigen Säuren (Protocatechusäure, Benzoësäure) noch eine andere Verbindung phenolartiger Natur, die sie als Protocatechualdehyd auffassen zu müssen glaubten. Sicher ist, dass in den Producten der Kalischmelze, nach vorhergehender Entfernung der Säuren durch kohlensaures Natron, ausser dem Cotogenin noch mehrere andere harzartige, schwer krystallisirbare Substanzen enthalten sind. So erhielten wir aus dem in Wasser löslichen Theil des oben erwähnten zweiten Aetherauszuges eine in gelblichen grossen Blättern krystallisirende und bei 97—99° schmelende Substanz, die allem Anschein nach indessen noch nicht in genügender Reinheit vorlag.

Protocatechualdehyd aber, dessen Bildung übrigens von vornherein wenig wahrscheinlich erscheint, haben wir unter diesen Producten nicht auffinden können.

Im Uebrigen schien uns das weitere Studium der Spaltungsproducte des Piperonyltrimethylphloroglucins durch schmelzendes Kali ohne besonderes Interesse und haben wir von einer weiteren Verfolgung dieser Untersuchung Abstand genommen.

Unsere Versuche über die Bestandtheile der wahren Cotorinde und namentlich über das Cotoïn sind abgeschlossen, und gehen auch die über das Paracotoïn ihrem Ende entgegen; über beide Gegenstände hoffen wir sehr bald Bericht erstatten zu können.

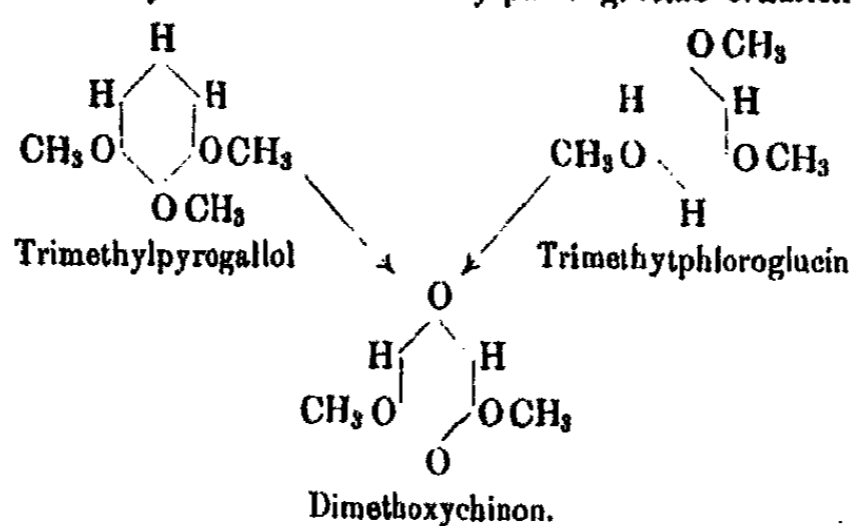
Bologna. Universität. 15. März 1893.

#### 148. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das symmetrische Dimethoxychinon.

(Eingegangen am 23. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der Trimethyläther des Phloroglucins ist bisher wenig eingehend untersucht worden, weil seine Darstellung aus dem Phloroglucin durchaus keine einfache ist. Da wir über eine gewisse Menge dieser Verbindung, die als Zersetzungsproduct gewisser Cotoïne unschwer erhalten werden kann, verfügten, schien uns ein Studium seines Verhaltens nicht interesselos: Wir berichten heute kurz über ein aus demselben entstehendes Oxydationsproduct.

Es ist bekannt, dass der Trimethyläther des Pyrogallols<sup>1)</sup> bei der Oxydation mit Salpetersäure das von Hofmann<sup>2)</sup> zuerst entdeckte symmetrische Dimethoxychinon liefert. Unter Zugrundelegung dieser Constitution schien es uns wahrscheinlich, dass sich dasselbe auch bei der Oxydation des Trimethylphloroglucins erhalten lasse:



Wie man sieht, wäre die Umwandlung in beiden Fällen wesentlich dieselbe, und würde dazu dienen, um nochmals die Constitution des aus dem Pyrogallol erhaltenen Chinons zu bestätigen.

In der That verläuft nun die Reaction ganz in dem von uns angedeuteten Sinne, und somit ist das »Chinon«, welches Hesse in seinem Artikel über das »Leucotin« im Fehling'schen Handwörterbuch<sup>3)</sup> erwähnt, und dessen näheres Studium er sich vorbehält, nichts anderes als das symmetrische Dimethoxychinon, demnach ein schon längst bekannter Körper.

Die Darstellung von Trimethylphloroglucin gelingt leicht beim Erhitzen von Methylhydrocotoin oder Methylprotocotoin oder des Gemisches beider, des sogenannten »Leucotins«, mit Kali. Das erstere spaltet sich sehr leicht und es genügt, dasselbe im Tiegel mit Kali bis zum Aufschäumen zu erhitzen; das Methylprotocotoin zeigt sich hingegen etwas widerstandsfähiger, vielleicht weil es sich zuerst unter Abspaltung des Methylen in Cotoguin verwandelt. Verwendet man das sogen. »Leucotin« zur Darstellung, so empfiehlt es sich, zur Erzielung einer guten Ausbeute die Kalischmelze im Tiegel nicht zu weit zu treiben, und dann das nach Zusatz von Wasser zur Schmelze durch Filtration erhaltene Rohproduct nochmals unter Zusatz von pulverigem Kali aus einer Retorte zu destilliren.

Die Oxydation des Trimethylphloroglucins führten wir in der Weise aus, dass wir 2 g in 40 ccm Eisessig lösten und in diese sie-

<sup>1)</sup> W. Will, diese Berichte 21, 602 und 2020.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 332.

<sup>3)</sup> Fehling, Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV, S. 78.

dende Lösung nach und nach 5 g Chromsäure eintragen. Die Reaction vollzieht sich glatt unter Aufschäumen, und aus der grünen Lösung scheidet sich beim Abkühlen die gewünschte Verbindung ab. Die lauwarme Lösung in Wasser gegossen lässt ein gelbes krystallinisches Product fallen, das sich ohne Schwierigkeit aus Alkohol umkrystallisiren lässt und das zu weiterer Reinigung noch zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt wird. Man erhält so gelbe, bei  $249^{\circ}$  schmelzende Nadeln, wie dies auch schon Hofmann und W. Will angeben.

Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_8H_8O_4$  Proc.: C 57.14, H 4.76.  
Gefunden » » 57.02, » 4.88.

und wurde weiter noch bestätigt durch die Bestimmung der Methoxyle nach der bekannten Zeisel'schen Methode:

Ber. für  $C_8H_8O_2(OCH_3)_2$  Proc.:  $OCH_3$  36.90.  
Gefunden » » 36.66.

In ihren sonstigen Eigenschaften entspricht die Verbindung genau den Angaben von W. Will.

Bologna, den 15. März 1893.

149. S. Cannizzaro: Ueber eine Mittheilung von J. Klein betreffend Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

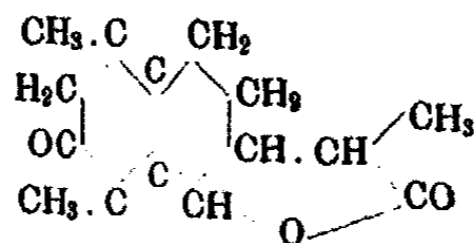
In der letzten in diesen Berichten 26, 411 veröffentlichten Mittheilung zeigt J. Klein an, endlich von G. Grassi-Cristaldi's Arbeit <sup>1)</sup> »Ueber einige Reductionsproducte des Santonins, Santonon und Isosantonon«, Kenntniss gehabt zu haben, aber er vergisst zu bemerken, dass diese letztere am 21. Juni 1892 veröffentlicht wurde, also vor dem Tage der Ueberweisung seines Manuscriptes (8. August 1892) an das Archiv der Pharmacie; es erregt dies unser Erstaunen, da wir Herrn Klein in Darmstadt sofort nach Empfang seiner ersten Mittheilung in eingeschriebenem Brief alle neueren in Italien veröffentlichten Abhandlungen über das Santonin geschickt haben, einschliesslich derjenigen von Grassi-Cristaldi, der sich vorbehält seiner Zeit die Versuche und Muthmaassungen Klein's zu discutiren.

Ueberdies scheint es nicht, dass er die im September veröffentlichte Notiz <sup>2)</sup> »über einige Derivate der Photosantonsäure« gelesen

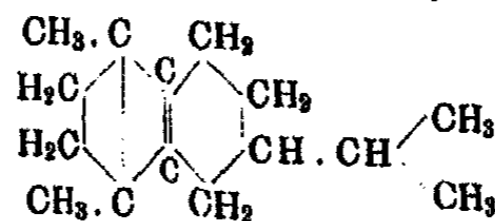
<sup>1)</sup> R. Acc. d. Lincei Rndct., vol. I, ser. 5, S. 62. — Gazz. chim. ital. 22, 1892, S. 123.

<sup>2)</sup> S. Cannizzaro und P. Gucci, R. Acc. d. Lincei Rndct., vol. I, ser. 5, S. 149, 1892.

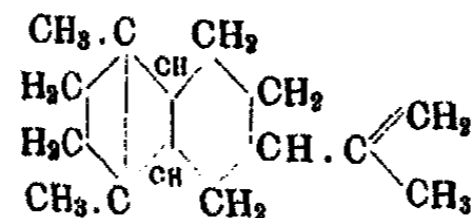
hat, da er beständig auf der Idee beharrt, dass sich im Santonin die Ketongruppe CO mit drei Kohlenstoffatomen in der Seitenkette befände. Aus dieser letzten Abhandlung geht unzweifelhaft hervor, dass die Strukturformel, die am besten allen bisher studirten Umwandlungen des Santonins Rechnung trägt, die folgende ist:



d. h. dass es zu betrachten ist als ein Abkömmling des Hexahydronaphtalins oder besser eines Isopropylidimethylhexahydronaphtalins:

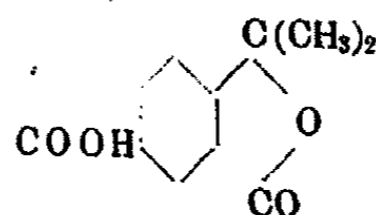


Der hypothetische Kohlenwasserstoff Klein's, auf den er das Santonin bezieht



unterscheidet sich von der anderen Formel dadurch, dass er zwei Wasserstoffatome mehr im Naphtalinkern und zwei weniger in der Seitenkette annimmt. In dieser letzteren soll, wie er annimmt, der Ketonsauerstoff des Santonins enthalten sein.

Herr Klein möge versuchen mit seiner achtfach hydrirten Formel die allmählichen stufenweisen Umwandlungen zu erklären, die von Gucci und Grassi-Cristaldi in ihrer Abhandlung: »Ueber einige Derivate des Santonins<sup>1)</sup>« beschrieben werden; ausserdem möge er versuchen, mit der Ketongruppe CO in der Seitenkette die Bildung der Dimethylphtalidcarbonsäure



und der daraus erhaltenen Isophtalsäure zu erklären.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 22, 1892, S. 1—55.

Möge er endlich versuchen, die Constitution der Santonigen Säure und ihre glatte Spaltung in Hydrodimethylnaphtol und Propionsäure zu erklären.

Wenn er diese neuen Erklärungen gegeben haben wird, dann wollen wir weiter discutiren.

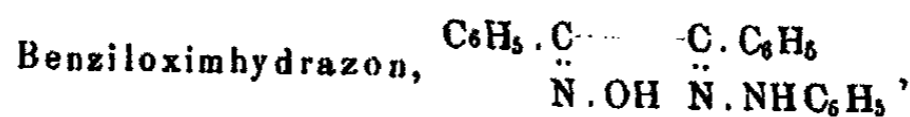
Roma, Istituto Chimico, den 21. März 1893.

150. K. Auwers und M. Siegfeld: Zur Kenntniss der Benziloxime.

(Eingegangen am 25. März.)

Vor einiger Zeit haben Minunni und Ortoleva<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Monoxime des Benzils berichtet. Nach ihren Angaben sollen die genannten Körper nicht mit einander reagiren, wenn man sie zusammen in Benzollösung längere Zeit auf dem Wasserbade oder ohne Lösungsmittel im Kochsalzbade erhitzt. Erst beim Erwärmen des trocknen Gemisches auf 110—120° im Oelbade wurde eine Reaction beobachtet, deren Product bei Anwendung sowohl von  $\alpha$ -, wie von  $\beta$ -Monoxim<sup>2)</sup> das Dihydraxon des Benzils war. Aus diesen Ergebnissen ihrer Versuche folgern die genannten Autoren, dass dem  $\beta$ -Monoxim im Gegensatz zum  $\alpha$ -Monoxim die Constitution eines »normalen« Oxims zukomme, eine Auffassung, die kürzlich von Claus<sup>3)</sup> einer Kritik unterzogen worden ist.

Wie schon aus unserer kurzen vorläufigen Notiz<sup>4)</sup> über den gleichen Gegenstand hervorgeht, liegen jedoch die Verhältnisse thatsächlich ganz anders, als es nach der Minunni'schen Arbeit scheinen könnte. Durch zahlreiche, mannigfach abgeänderte Versuche haben wir festgestellt, dass das  $\alpha$ -Monoxim sehr leicht und glatt mit Phenylhydrazin reagirt und das erwartete



liefert, während die  $\beta$ -Verbindung unter genau den gleichen Bedingungen entweder unangegriffen bleibt oder verharzt. Ob es nicht doch vielleicht möglich ist, unter irgend welchen anderen Versuchsbedingungen eine glatte Umsetzung auch des  $\beta$ -Oxims mit Phenyl-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 22, II, 133.

<sup>2)</sup> Da die früher vermuthete Auffindung eines dritten Benzilmonoxims sehr unwahrscheinlich geworden ist, scheint es zweckmässig, das sogenannte » $\alpha$ -Monoxim wieder wie ursprünglich als » $\beta$ -Verbindung zu bezeichnen.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 139.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2597.

hydrazin zu erzielen, kann natürlich nicht unbedingt verneint werden, doch erscheint uns dies nach unseren Versuchen wenig wahrscheinlich. Zumal auch deswegen, weil die  $\beta$ -Verbindung durch Phenylhydrazin mit bemerkenswerther Leichtigkeit in das Benzildihydrason verwandelt wird, denn man kann oft aus theilweise verharzten Reactionsproducten neben unangegriffenem  $\beta$ -Oxim diese Verbindung isoliren. Am auffälligsten tritt dies zu Tage, wenn man äquimoleculare Mengen von  $\beta$  Oxim und salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Man erhält dann reichliche Mengen von Benzildihydrason, während naturgemäss ein Theil des Oxims unverändert bleibt.

Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Untersuchung der Einwirkung aromatischer Amine auf die beiden Benziloxime. Auch diesen Substanzen gegenüber erweist sich das  $\alpha$ -Oxim als reactionsfähiger, doch ist der Unterschied in dem Verhalten beider Oxime in diesem Falle nicht so bedeutend wie im vorigen; allerdings reagirt die  $\alpha$ -Verbindung bei niedrigerer Temperatur und liefert bessere Ausbeuten, aber bei höherer Temperatur tritt die Umaetzung auch bei dem  $\beta$ -Oxim ein, führt jedoch zu keinen isomeren Verbindungen, sondern zu den gleichen Producten, die aus dem  $\alpha$ -Oxim gewonnen werden. Aus beiden Oximen entsteht z. B. durch Anilin ein



vom Schmelzpunkt 211°.

Die Leichtigkeit, mit der salzsaures wie freies Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin auf das  $\alpha$ -Oxim einwirken, lässt diese Verbindung im Gegensatz zu der Auffassung von Minunni and Nef <sup>1)</sup> ohne Zweifel als das »normale« Monoxim des Benzils und gleichzeitig als echtes Keton erscheinen, wie dies auch Claus <sup>2)</sup> annimmt.

Folgt nun aus der geringeren Reactionsfähigkeit des  $\beta$ -Oxims den genannten Agentien gegenüber mit Nothwendigkeit, dass dieser Körper kein »normales« Oxim des Benzils und kein echtes Keton ist?

Bekanntlich sind im Laufe der Zeit bereits eine ganze Anzahl von Substanzen entdeckt worden, an deren Ketonnatur niemals gezweifelt worden ist, die sich jedoch dem Hydroxylamin gegenüber völlig indifferent verhalten. An dieser Stelle mögen ausser jenen bekannten Verbindungen einige in nächster Beziehung zu den Benziloximen stehende Substanzen herangezogen werden, deren Verhalten gegen Hydroxylamin wir selbst geprüft haben. Man kennt bis jetzt nur ein Benzilmonohydrason, welches durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in das Dihydrason oder Benzilosazon

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 325.

<sup>2)</sup> a. a. O.



übergeführt wird. Naturgemäss giebt man dem Monohydrason die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , wonach es als echtes Keton erscheint.

Dieser Körper reagirt nun weit schwieriger mit Hydroxylamin als das  $\beta$ -Monoxim, denn während dieses in der Kälte von alkalischem Hydroxylamin rasch in ein Dioxim übergeführt wird, bleibt das Hydrason unter den gleichen Bedingungen völlig unangegriffen; ebenso wenn man es mit salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte lange Zeit stehen lässt. Auch auf dem Wasserbade und selbst im Rohr bei höherer Temperatur findet eine Einwirkung nur sehr langsam und unvollkommen statt; wir haben niemals das Benzilhydrasonoxim, welches sich aus dem  $\alpha$ -Oxim und Phenylhydrazin so leicht bildet, erhalten können, sondern nur in einzelnen Versuchen geringe Mengen des Triphenylosotriazons,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Da dieser Körper aus dem Hy-



drasonoxim durch Wasserabspaltung entsteht, lässt sein Auftreten indirect auf die vorübergehende Entstehung des Hydrasonoxims schliessen, von einer auch nur einigermaassen glatten Umsetzung des Hydrasons mit Hydroxylamin war jedoch in keinem Falle die Rede.

Man könnte nun, um dieses Verhalten des Hydrasons zu erklären, leicht für dasselbe eine Formel ohne Ketongruppe construiren, darum ist es wichtig, dass auch das Monanil des Benzils,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

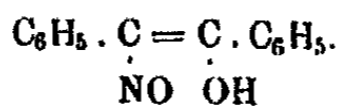
sich ebenso wenig reactionsfähig gegen Hydroxylamin erweist. Es ist uns niemals gelungen, eine Oximidogruppe in den Körper einzuführen und auf diese Weise das aus Anilin und  $\alpha$ -Benziloxim gewonnene Benziloximanil darzustellen, vielmehr blieb entweder das Anil unverändert, oder es war durch Verdrängung des Anilinrestes je nach den Versuchsbedingungen das  $\beta$ -Monoxim oder das  $\beta$ -Dioxim des Benzils entstanden. Dieser Fall ist völlig analog dem erwähnten Verhalten des  $\beta$ -Monoxims gegen Phenylhydrazin: wie dort das Phenylhydrazin anstatt die Ketongruppe anzugreifen zunächst die Oximidogruppe verdrängt, so treibt hier das Hydroxylamin erst den Anilinrest aus, ehe es sich mit dem Carbonyl umsetzt.

Beiläufig sei bemerkt, dass die »Haftenergie« der drei Reste  $= \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $= \text{N} \cdot \text{OH}$  und  $= \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  am Kohlenstoff in der gegebenen Reihenfolge abnimmt, denn soweit unsere Versuche über diesen Gegenstand reichen, wird regelmässig der Anilinrest durch die Oximidogruppe, und ebenso regelmässig letztere durch den Rest des Phenylhydrazins verdrängt, während wir eine Verdrängung im umgekehrten Sinne niemals beobachtet haben.

Dass die Reactionsfähigkeit eines Körpers gegen Hydroxylamin durch Veränderungen seines Moleküls, welche die Ketonatur des-

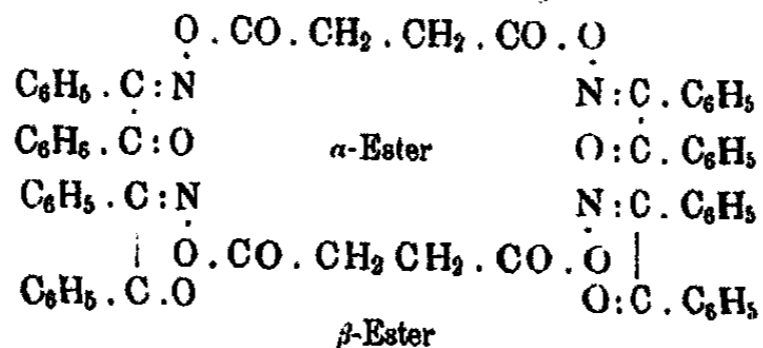
selben völlig unberührt lassen, wesentlich beeinträchtigt werden kann, zeigt folgende Thatsache: Das  $\alpha$ -Benzilmonoxim reagiert bekanntlich besonders leicht mit Hydroxylamin, sein Benzyläther jedoch nur sehr schwierig; selbst andauerndes Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung freien Hydroxylamins auf dem Wasserbade vermag ihn nur langsam in ein Oxim überzuführen.

Man darf daher unseres Erachtens dem  $\beta$ -Benzilmonoxim keineswegs die Ketonnatur absprechen, zumal es ja thatsächlich mit alkalischem Hydroxylamin leicht reagiert. Auch die glatte Bildung seines Methyl- und Benzyläthers aus Benzil und salzsaurem Methyl- bzw. Benzilhydroxylamin halten wir nach wie vor für einen gültigen Beweis seiner von uns angenommenen Constitution und besonders als ein gewichtiges Argument gegen die Claus'sche Nitrosoformel,



NO OH

Eine zweite Reihe von Versuchen betrifft die Ester der Benziloxime mit zweibasischen Säuren. Nimmt man die Hantzsch'sche Theorie der Oxime an, so erhalten beispielsweise die Bernsteinsäureester des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzilmonoxims folgende Formeln:

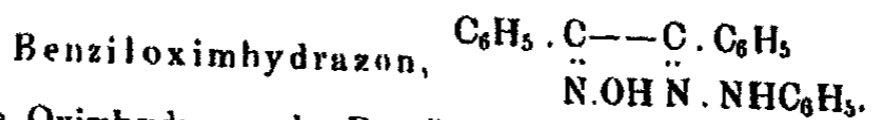


Ob man eine derartige, verschiedenartige räumliche Lagerung der Kette, welche die beiden Oximmoleküle verbindet, für wahrscheinlich erachten will, oder lieber annimmt, dass für derartige Gebilde sich nur eine Art der räumlichen Lagerung als stabil erweisen wird, ist Ansichtssache. Wir persönlich neigen mehr der letzteren Ansicht zu, erwarteten also, dass beide Oxime identische Ester liefern würden. Das ist indessen nicht der Fall, denn es konnten zwei bestimmt von einander verschiedene Kohlensäureester und ebenso zwei Bernsteinsäureester dargestellt werden, die bei der Zersetzung durch Alkali die ursprünglichen Oxime zurücklieferten.

Ein grösseres Interesse bietet die Darstellung der analogen Ester der Dioxime des Benzils. Da hierbei ringförmige Gebilde entstehen würden, so verlangt die Hantzsch'sche und ebenso die V. Meyer'sche Theorie in diesem Fall bestimmt die Entstehung identischer Säureester, gerade so, wie es nur ein Anhydrid und ein Oxydationsproduct der Dioxime giebt, und ferner müssten diese Ester bei der Spaltung mit Alkali das Anhydrid der Dioxime liefern. Versuche zur

Gewinnung dieser Substanzen sind bereits unternommen worden, haben aber noch keine brauchbaren Resultate geliefert, da die Reindarstellung der gesuchten Ester mit bedeutend grösseren Schwierigkeiten verbunden zu sein scheint, als die der Monoximester. Diese Versuche sollen unter veränderten Bedingungen wieder aufgenommen werden. Auch ist zur Zeit eine eingehendere Untersuchung über die Bedingungen der Umlagerung der Benziloxime und ihrer Salze im Gange.

#### Experimenteller Theil.



Das Oximhydrazon des Benzils erhält man am leichtesten, wenn man zu einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Benzilmonoxim<sup>1)</sup> etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin zufügt, mit Essigsäure ansäuert und das Ganze in gelinder Wärme — etwa 30°–40° — stehen lässt. Schon nach kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung weisser Nadeln, die schliesslich die ganze Masse breiartig erfüllen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol liegt der Schmelzpunkt des Körpers constant bei 173°–174°.

Die Substanz ist in heissem Alkohol mässig löslich, in kaltem sehr schwer; sie wird leicht von Chloroform und Aether in der Kälte aufgenommen, weniger leicht von Benzol und Eisessig, nur spurenweise von Ligroin.

In alkoholischem Kali löst sich das Oximhydrazon mit gelber Farbe, wird jedoch durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgefällt.

Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure hat eine braunrothe Farbe, die auf Zusatz einer Spur Natriumnitrit tiefgrün wird.

Die Bildung des Oximhydrazons findet auch bei niederer Temperatur, 15°–20°, statt, geht jedoch dann langsamer vor sich. Bei

<sup>1)</sup> Zur Darstellung des  $\alpha$ -Monoxims ist es nicht nöthig, das Benzil in Alkohol aufzulösen, vielmehr rührt man zweckmässiger das sehr fein gepulverte Benzil mit Alkohol zu einem dünnen Brei an, fügt eine concentrirte wässrige Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins hinzu und lässt zu diesem Gemisch, das durch Eis gekühlt und durch eine Turbine umgerührt wird, langsam eine concentrirte wässrige Lösung von 3 Mol. Natron oder Kali eintropfen. Man fährt mit dem Röhren fort, bis eine Probe des tief gelb gefärbten Breies auf Zusatz von Wasser nahezu vollständig in Lösung geht, verdünnt mit Wasser, filtrirt, und fällt durch Säure das Gemisch der Monoxime aus. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügt, um reines  $\alpha$ -Oxim in guter Ausbeute zu erhalten.

Erwähnt sei noch, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Natriumdesoxybenzoïn in alkoholischer Lösung fast ausschliesslich  $\alpha$ -Benzilmonoxim neben Spuren der  $\beta$ -Verbindung gebildet wird.

höherer Temperatur, z. B. auf dem Wasserbade, verschlechtern sich die Ausbeuten, da zunehmende Verharzung und Bildung von Benzilosazon eintritt.

Behandelt man das  $\beta$ -Monoxim in genau derselben Weise mit essigsaurem Phenylhydrazin, so bleibt die Lösung völlig klar, höchstens scheidet sich im Laufe mehrerer Tage ein sehr geringer Niederschlag ab. Das Oxim bleibt unverändert, als einziges Reactionsproduct erhält man bei langem Stehen etwas Acetylphenylhydrazin,  $C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_2H_5O$ , welches durch seinen Schmelzpunkt  $128^\circ$ — $129^\circ$  und durch eine Stickstoffbestimmung (gef. 19.23 pCt. N statt ber. 18.67 pCt) identificirt wurde.

Digerirt man das Gemisch auf dem Wasserbade, so verharzt das Oxim zum grossen Theil, gleichzeitig wird Benzilosazon gebildet. Ebenso verläuft der Versuch, wenn man die alkoholische Lösung von  $\beta$ -Oxim und Phenylhydrazin ohne Zusatz von Essigsäure kocht. Wendet man salzsaures Phenylhydrazin an, so beginnen sehr bald sich reichliche Mengen des Benzilosazons abzuscheiden, der Rest des Oxims wird unverändert zurückgewonnen.

Es wurde weiter eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Benzilmonohydrazon<sup>1)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C_6H_5$ , durch Einwirkung von Hydroxylamin in ein identisches oder isomeres Oximhydrazon überzuführen, jedoch ohne Erfolg. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Hydrazon weder von salzsaurem noch von freiem Hydroxylamin angegriffen, ebenso bleibt es im Wesentlichen unverändert, wenn man es andauernd auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin digerirt. Wendet man dagegen salzsaures Hydroxylamin an, so findet unter diesen Bedingungen eine langsam fortschreitende Bildung von Triphenylosotriazon statt. Bei höherer Temperatur im Rohr —  $120^\circ$ ,  $160^\circ$ ,  $180^\circ$  bis  $200^\circ$  — vollzieht sich diese Reaction rascher und glatter, und man erhält das Triazon in guter Ausbeute.

Auch das fertig gebildete Oximhydrazon wird sehr leicht unter Abspaltung von Wasser in das Triazon umgewandelt, z. B. durch einmaliges Aufkochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Das Triazon wurde in allen Fällen durch seinen Schmelzpunkt  $121^\circ$ , seine Krystallform und seine Löslichkeitsverhältnisse identificirt. Ausserdem wurde in Proben, die von verschiedenen Bildungsweisen herrührten, der Stickstoffgehalt bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{15}N_3$ .

Procente: N 14.17.

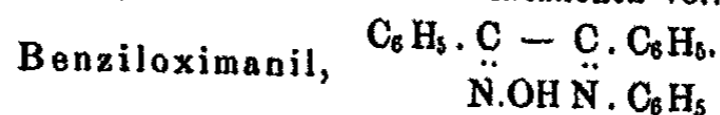
Gef. \* » 14.58, 14.52, 14.37.

<sup>1)</sup> Dass nach Bülow's (Ann. d. Chem. 236, 197) Vorschrift dargestellte Product schmolz constant bei  $134^\circ$ , während Bülow  $128^\circ$ — $129^\circ$  angiebt.

## Acetylverbindung.

Um zu der Acetylverbindung des Oximhydrazons zu gelangen, muss man Essigsäureanhydrid auf die fein gepulverte Substanz unter Eiskühlung einwirken lassen. Nach 10 Minuten etwa ist die Reaction vollendet; man versetzt mit Alkohol, filtrirt die ungelöst zurückbleibende Acetylverbindung ab, wäscht mit Alkohol nach, löst sie nach dem Trocknen in Chloroform auf und versetzt mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Die Acetylverbindung scheidet sich alsdann allmählich in glänzenden, gelben, rechteckigen Blättchen mit abgeschrägten Ecken ab, die nach mehrmaliger Wiederholung der Operation constant bei 113° schmelzen.

Krystallisirt man die Substanz aus heissem Alkohol oder Aether um, so erhält man schmale Blättchen, die langsam erhitzt bei etwa 121°—122° schmelzen. Löst man sie wieder in Chloroform auf und fällt durch Ligroin, so nehmen sie die ursprüngliche Krystallform wieder an. Gleichzeitig sinkt der Schmelzpunkt auf 113°. Vielleicht liegen hier zwei physikalisch isomere Modificationen vor.



Zur Gewinnung des Benziloximanils digerirt man äquimoleculare Mengen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Monoxim und Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung einen Tag lang auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich das Oximanil in kleinen, hellgelben Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol constant bei 211° bis 112° schmelzen.

Die Ausbeute an reinem Product beträgt bei Anwendung von  $\alpha$ -Benzilmonoxim etwa 40 pCt. der Theorie, das  $\beta$ -Monoxim liefert weniger. Letzteres vermag auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Anilin zu reagiren, wenigstens war nach acht Tagen eine Probe noch unverändert, während in derselben Zeit und unter den gleichen Bedingungen das  $\alpha$ -Oxim in das Oximanil umgewandelt war. Der Zusatz von Essigsäure ist für das Gelingen der Condensation wesentlich, denn Monoxim und Anilin ohne Essigsäure in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt, liefern kein Oximanil. Auch bei höherer Temperatur zu arbeiten, ist nicht zweckmässig, da alsdann starke Verharzung der Reactionsproducte eintritt.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heissem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. In alkoholischem Alkali löst sie sich mit gelber Farbe auf und wird durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit gelber Farbe auf, die durch Zusatz von Nitrit nicht verändert wird.

Der umgekehrte Weg zur Gewinnung eines Benziloximanils, Einwirkung von Hydroxylamin auf das Monanil des Benzils, erwies sich

als nicht gangbar, denn in der Kälte reagierte das Anil weder mit salzsaurem noch mit freiem Hydroxylamin, auf dem Wasserbade oder bei höherer Temperatur aber verdrängte das Hydroxylamin zunächst den Anilinrest, und es entstand je nach den Versuchsbedingungen und den Mengenverhältnissen das  $\beta$ -Monoxim,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dioxim des Benzils.

Dagegen erhält man das oben beschriebene Benziloximanil, wenn man feingepulvertes Benzildianil und salzsaures Hydroxylamin in Alkohol suspendiert und je nach den Mengen 1—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach dieser Zeit hat sich das ursprünglich intensiv gelb gefärbte Pulver in eine schwach gelbliche Masse verwandelt, die aus reinem Oximanil besteht. Das abgespaltete Anilin kann durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen werden. Während sich somit der eine der beiden Anilinreste des Dianils leicht durch die Oximidogruppe verdrängen lässt, ist dies bei dem zweiten nicht in gleichem Maasse der Fall, denn wenn man das Dianil auch mit einem sehr grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin stehen lässt, so schreitet die Reaction doch nur bis zur Bildung des Oximanils vor, die Verdrängung des zweiten Anilinrestes erfolgt erst bei erhöhter Temperatur, z. B., wie oben angeführt, bei Digestion des Gemisches auf dem Wasserbade.

Das dem Dianil entsprechende Dihydraxon des Benzils wird durch Hydroxylamin weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen.

#### Acetylverbindung.

Essigsäureanhydrid verwandelt das Benziloximanil in eine Monoacetylverbindung, die aus heissem Alkohol in gelblich-weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$ — $136^{\circ}$  krystallisirt. Gegen kaltes wässriges Alkali ist sie ziemlich beständig, in der Wärme jedoch oder von kaltem alkoholischen Alkali wird sie rasch verseift, wobei das ursprüngliche Oximanil zurückgewonnen wird.

Wider Erwarten gelang es nicht, die Acetylverbindung durch Einwirkung von Anilin auf die Acetylivate der beiden Monoxime zu gewinnen. Als die  $\alpha$ -Verbindung acht Tage in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, war unter Abspaltung der Acetylgruppe das Oximanil vom Schmp.  $211^{\circ}$  entstanden (gef. Proc.: N 9.36; ber. Proc.: N 9.33). Die  $\beta$ -Verbindung blieb unter den angegebenen Bedingungen unverändert, lieferte aber auf dem Wasserbade gleichfalls das Oximanil.

Ueber die ganz analoge Darstellung des Benziloxim-*p*-tolil und seiner Acetylverbindung ist bereits in der vorläufigen Notiz das Nöthige gesagt.

Kohlensäureester der Benzilmonoxime,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$   $C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$ .  
 N . O . CO . O . N

Die Kohlensäureester der Benzilmonoxime wurden durch Behandeln der trocknen Natriumsalze der Oxime mit Phosgen dargestellt. Eine Lösung der Oxime in der berechneten Menge wässrigen Alkalis wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, das rückständige Salz möglichst fein gepulvert und 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltenen Salze suspendirt man in trockenem Benzol und fügt unter Eiskühlung in kleinen Portionen unter Umschütteln und Reiben mit einem Glasstab eine Lösung von Phosgen in Benzol hinzu, bis die orangegelbe Farbe der Salze in Weiss übergegangen ist, und der Geruch des Phosgens nicht mehr verschwindet. War die Menge des Benzols genügend gross, so gehen die neu gebildeten Ester vollständig in Lösung, und es hinterbleibt nur ein Rückstand von Kochsalz. Man filtrirt ab, wäscht das Kochsalz mehrfach mit Chloroform aus, in dem die Ester sehr leicht löslich sind, saugt durch die Benzollösung einen starken Luftstrom, um das überschüssige Phosgen zu entfernen, und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa auf die Hälfte eindunsten. Setzt man darauf Ligroin hinzu, so scheiden sich die Ester je nach dem Grade ihrer Reinheit als mehr oder weniger krystallinische weisse Pulver ab. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus warmem Essigester erhält man sie rein in Form kleiner, glänzender, weisser Nadeln; die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei  $122^\circ$ , der  $\beta$ -Körper bei  $163^\circ$ .

Beide Ester sind in Alkohol und Aether schwer löslich, mässig in Essigester, leicht in Benzol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform.

Die Ausbeute beträgt bei beiden etwa 60 pCt. der Theorie.

Analyse des  $\alpha$ -Esters: Ber. für  $C_{20}H_{20}N_2O_5$ .

Procente: C 73.11, H 4.20, N 5.88.

Gef. » » 73.57, » 4.48, » 6.23.

Analyse des  $\beta$ -Esters: Ber. für  $C_{20}H_{20}N_2O_5$ .

Procente: C 73.11, H 4.20, N 5.88.

Gef. » » 73.08, » 4.68, » 6.23.

Dass beide Verbindungen echte Kohlensäureester des  $\alpha$ -, bezw.  $\beta$ -Monoxims sind, wurde durch ihre Spaltung durch Alkali bewiesen. Setzt man wässriges Alkali zu den fein verriebenen, mit Alkohol angefeuchteten Estern, so beginnt sich die Masse sofort gelb zu färben und allmählich zu lösen. Bei der  $\alpha$ -Verbindung ist die Zersetzung bereits nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde vollendet, während sie bei dem  $\beta$ -Ester 5—6 Stunden beansprucht. Säuert man an, so scheiden sich die freien Oxime ab, die durch ihre Schmelzpunkte sowie die ihrer Acetate als  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Oxim erkannt wurden.

## Bernsteinsäureester der Benzilmonoxime,



Die Bernsteinsäureester der Benzilmonoxime gewinnt man in ganz analoger Weise, indem man die trocknen Natriumsalze in Benzol suspendirt und unter Kühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Succinylchlorid versetzt. Das Filtrat vom abgeschiedenen Kochsalz, das wie oben mit Chloroform ausgewaschen wird, lässt man ebenfalls bei Zimmertemperatur stark eindunsten und fällt dann die Ester durch Ligroin. Zur Reinigung kann man sie aus Essigester oder aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkrystallisiren.

Beide Körper stellen kleine, prismatische, farblose Krystalle dar, die im allgemeinen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Kohlensäureester zeigen, nur ist der  $\beta$ -Bernsteinsäureester in Benzol schwer löslich.

Der Schmelzpunkt des reinen  $\alpha$ -Esters liegt bei  $164^\circ$ , die  $\beta$ -Verbindung schmilzt bei  $195^\circ$ .

Die Ausbeute ist gut, denn man erhält von jedem der beiden Ester etwa 70 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse des  $\alpha$ -Esters: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: C 72.18, H 4.51, N 5.26.

Gef. » » 71.66, » 4.51, » 5.28.

Analyse des  $\beta$ -Esters: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: N 5.26.

Gef. » » 4.99, 5.51.

Bei der Verseifung durch kaltes Alkali liefert jeder Ester das zugehörige Oxim zurück. Auch in diesem Falle findet die Zersetzung der  $\alpha$ -Verbindung etwa zehnmal so rasch statt als die des  $\beta$ -Esters.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

151. E. H. Loomis: Ueber ein exacteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen.

(Mittheilung aus dem physikalischen Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 25. März.)

Die bisher erhaltenen Werthe für die Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen sind zum Theil noch mit sehr grossen, die Fehler der Temperaturablesung weit überschreitenden Unsicherheiten behaftet. Es schwanken z. B. die Angaben für den Gefrierpunkt einer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Zuckerlösung zwischen  $0,202^\circ$  und  $0,240^\circ$ . Manche Meinungsver-



schiedenheiten verdanken diesen Unsicherheiten ihren Ursprung. Zur Beseitigung derselben regte ein genaueres Studium der Fehlerquellen bei den benutzten Methoden an; dasselbe führte zur Ausarbeitung eines erheblich exacteren Verfahrens, welches im Folgenden beschrieben werden soll.

Eine Hauptunsicherheit beruht auf der Beeinflussung der Temperatur eines Gemisches von Eis und Wasser durch die Temperatur der Umgebung. Sinkt letztere, so thut es auch die erstere, und zwar so lange, bis die äussere Temperatur tief genug geworden ist, um die Bildung eines Eisbelags auf den Wänden des Gefriergefässes zu bewirken. Dieser schützt dann mit wachsender Dicke mehr und mehr die innere Temperatur gegen den Einfluss der äusseren, so dass z. B. die innere Temperatur bei  $-0,3^{\circ}$  oder  $-15^{\circ}$  aussen ungefähr die gleiche ist, während sie bei etwa  $-7^{\circ}$  aussen ihr Minimum erreichte.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass der Einfluss des Wärmeaustausches mit der Umgebung, sowie die Wärmeentwicklung durch das Umrühren durchaus abhängig ist von der Menge und der Feinheit des im Gefriergefäss enthaltenen Eises.

Um die Temperatur eines Gemisches von Eis und Wasser dem Gefrierpunkt desselben, d. h. der Temperatur, bei welcher keine Umwandlung zwischen Eis und Wasser eintritt, möglichst gleich zu machen, muss daher der Einfluss der Umgebungstemperatur herabgedrückt und für die Menge und Feinheit des herzustellenden Eises die richtige Norm, sowie ein Verfahren zu deren Einhaltung angegeben werden.

#### Versuchsordnung.

Zwei in einander gesteckte, möglichst dünnwandige Reagenzröhren, welche am oberen Ende durch ein Stück Gummischlauch verbunden sind, so dass die etwa 1 mm dicke Luftschicht zwischen ihnen gegen aussen abgeschlossen ist, dienen als Gefriergefäss. Das innere Reagenzrohr hat eine Länge von etwa 28, einen Durchmesser von etwa 3 cm und ist mit eingezogenem Boden versehen, wodurch die Bildung von compacten Eisstücken am Boden verhindert wird. Ein aussen umgelegter Gummistreifen verhindert die Berührung mit dem äussern Reagensglas. Im Innern steckt, durch Korke geführt, ein Thermometer, dessen Scalentheile ( $0,01^{\circ}$ ) etwa 0,4 mm lang sind, sowie ein aus Glasstab und Platinring bestehender Rührer. An die äussere Seite des Ringes legt sich, durch Platindraht gehalten, ein Streifen einer Federfahne so an, dass das Ende des Federsaumes die Gefässwandungen leicht berührt, wodurch die Bildung einer Eisschicht an der Glaswand verhindert wird. Auch trat eine Ansammlung von Eis an der Oberfläche bei der besprochenen Beobachtungsweise niemals ein.

Das Gefriergefäss steht nun bei der Ablesung des Gefrierpunktes in dem »Hauptbad«, einem mit Filz dicht umhüllten Kupfercylinder von 35 cm Höhe und 6 cm Durchmesser, welcher eine Kältemischung enthält von  $0,30^{\circ}$  unter dem zu bestimmenden Gefrierpunkt. Das Thermometer wird dabei von einer Klemme am Stativ gehalten, mit Mikroskop und Okularmikrometer, von dessen Theilen gerade zehn auf  $0,01^{\circ}$  kommen, abgelesen und während dessen an seinem oberen Ende fortwährend durch eine kleine elektromagnetische Vorrichtung geklopft, was zur Vermeidung des Haftens des Quecksilbers unbedingt notwendig ist.

Zur Vermeidung des Einflusses thermischer Nachwirkung wurde das Thermometer während der ganzen Untersuchung auf Temperaturen in der Nähe von Null gehalten.

Ausser diesen Vorrichtungen wurde noch ein Bad von  $-10^{\circ}$  als »Gefrierbad« und ein anderes von  $0^{\circ}$  als »Schmelzbad« benutzt.

Der Gang der täglich ausgeführten Nullpunktsbestimmungen des Thermometers ist der folgende: In dem Gefriergefäss wird reines destillirtes Wasser (70 ccm, 10 cm hoch) bis nahe an  $0^{\circ}$  abgekühlt und dann das Thermometer eingeführt. Dann wird das Gefäss in das Hauptbad gestellt, in welchem man es 20 Minuten stehen lässt, um sicher zu sein, dass das ganze System auf die Nähe von  $0^{\circ}$  C. abgekühlt ist. Hierauf wandert es zunächst in das Gefrierbad, woselbst es so lange bleibt bis unter beständigem Umrühren das Wasser theilweise gefroren ist, und dann in das Schmelzbad, wo, bei kräftigem Rühren das gebildete Eis beinahe vollständig zum Verschwinden gebracht wird.

Das Gefriergefäss wird nun in das Gefrierbad zurückgebracht, wo die Temperatur schnell sinkt und das Wasser bald, nach einer anfänglichen Ueberkühlung von  $0,10$  bis  $0,20^{\circ}$  C., wieder zu gefrieren beginnt. In diesem Augenblick wird das Gefriergefäss rasch in das Hauptbad gestellt, der elektrische Hammer in Bewegung gesetzt und nach Verlauf von 2 Minuten, unter beständigem Umrühren, das Thermometer abgelesen. Während dieser Zeit hat das Quecksilber rasch den höchsten Punkt erreicht und bleibt auf diesem Punkte stehen, so lange das Rühren und Hämmern fortgesetzt wird. Das Gefriergefäss wird jetzt wieder in das Schmelzbad gestellt, wo das Eis wieder nahezu zum Verschwinden gebracht wird, dann, wie vorher, in das Gefrierbad und schliesslich wieder in das Hauptbad gesetzt, worauf zum zweiten Male abgelesen wird. Dieses Verfahren wird 6—10mal wiederholt und dann der Gefrierpunkt als Mittel aus allen Ablesungen gefunden. Die Differenzen steigen selten auf  $0,001^{\circ}$ .

Das Verfahren ist in jeder Beziehung dasselbe, wenn statt Wasser eine Lösung zu untersuchen ist, nur muss man, wie schon bemerkt, darauf achten, dass die Temperatur des Hauptbades immer  $0,30^{\circ}$  C.

niedriger ist, als der Gefrierpunkt der Lösung. Sollte die Ueberkühlung, welche stets der Eisbildung vorausgeht  $0,20^{\circ}$  übersteigen, so ist das ein Zeichen, dass die Ueberwärmung im Schmelzbad zu weit gegangen ist; ist dagegen die Ueberkühlung geringer als  $0,10^{\circ}$  C., so ist vorher auch die Ueberwärmung zu gering gewesen. Bei Wasser ist es nicht leicht, genau die Temperatur ausfindig zu machen, bis zu welcher die Ueberwärmung gehen muss, damit die nachfolgende Ueberkühlung zwischen  $0,10$  und  $0,20^{\circ}$  C. liegt; bei Lösungen dagegen stösst man in dieser Hinsicht auf keinerlei Schwierigkeiten.

Ich habe bis jetzt in der Reihenfolge, wie sie aufgeführt sind, wässrige Lösungen von folgenden Substanzen untersucht: Kochsalz, Bittersalz, Alkohol, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zucker, Harnstoff. Ich gebe die Resultate, wie ich sie erhalten habe, indem ich nur die Correctionen wegen der Theilfehler und wegen des schwankenden Luftdrucks in Rechnung gebracht habe. Die Fehler, welche durch die, infolge der geringen Eis-Ausscheidung entstandenen Aenderungen in der Concentration bedingt werden, sind bei meiner Versuchsanordnung so verschwindend, dass sie das Resultat kaum merklich beeinflussen, und sind hier ausser Frage gelassen. In den Tafeln giebt  $m$  in gewöhnlicher Weise den Gehalt eines Liters der Lösung an Grammmolekülen des gelösten Körpers. Zu den Angaben über die Lösungen von Alkohol muss bemerkt werden, dass die Gefrierpunkts-Erniedrigung grösser sein sollte, als ich sie beobachtet habe, da die Lösungen sehr rasch Alkohol abgaben, und dass der Gefrierpunkt zuweilen während der Dauer von 7 Beobachtungen um  $0,005^{\circ}$  stieg; bei den stärker verdünnten Lösungen ( $m < 0,10$ ) dagegen ist die Verdunstung des Alkohols kaum von Belang.

NaCl, Kochsalz			C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> , Rohrzucker		
Gramm-Mol. im Liter ( $m$ )	Gefrier- punkts- Erniedrigung ( $\Delta$ )	$\frac{\Delta}{m}$	Gramm-Mol. im Liter ( $m$ )	Gefrier- punkts- Erniedrigung ( $\Delta$ )	$\frac{\Delta}{m}$
0.01	0.0867 <sup>o</sup>	3.67 <sup>o</sup>	0.01	0.0171 <sup>o</sup>	1.71 <sup>o</sup>
0.02	0.0719	3.60	0.02	0.0355	1.77
0.03	0.1068	3.56	0.03	0.0545	1.82
0.04	0.1417	3.54	0.04	0.0729	1.82
0.05	0.1765	3.53	0.05	0.0921	1.84
0.06	0.2117	3.53	0.06	0.1115	1.86
0.07	0.2457	3.51	0.07	0.1306	1.87
0.08	0.2801	3.50	0.10	0.1897	1.90
0.09	0.3145	3.49	0.15	0.2885	1.92
0.10	0.3484	3.48	0.20	0.3917	1.96
0.20	0.6878	3.44			

Mg SO <sub>4</sub> , Bittersalz			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) HO, Alkohol		
(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$	(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$
0.01	0.0266°	2.65°	0.01	0.0172°	1.72°
0.02	0.0511	2.56	0.02	0.0351	1.76
0.03	0.0742	2.47	0.03	0.0531	1.77
0.04	0.0977	2.44	0.04	0.0729	1.82
0.05	0.1199	2.40	0.05	0.0894	1.79
0.06	0.1417	2.36	0.06	0.1079	1.80
0.07	0.1628	2.32	0.08	0.1452	1.82
0.08	0.1838	2.29	0.10	0.1825	1.83
0.09	0.2035	2.26	0.12	0.2192	1.83
0.10	0.2231	2.23	0.14	0.2565	1.83
0.20	0.4158	2.08	0.16	0.2927	1.83

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			CO (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Harnstoff		
(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$	(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$	(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$
0.01	0.0449°	4.49°	0.01	0.0231°	2.31°	0.01	0.0172°	1.72°
0.02	0.0862	4.30	0.02	0.0434	2.17	0.03	0.0528	1.76
0.05	0.2065	4.13	0.05	0.1003	2.01	0.05	0.0907	1.81
0.10	0.3968	3.97	0.10	0.1886	1.89	0.10	0.1823	1.82
0.20	0.7700	3.85	0.20	0.3583	1.79	0.20	0.3669	1.83

Ich beabsichtige demnächst diese Beobachtungen fortzusetzen.  
Strassburg, Physikalisches Institut.

### 152. G. Nothnagel: Ueber das Muscarin.

(Eingegangen am 25. März; mitgeteilt von Hrn. Ernst Schmidt.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von Hrn. Emil Fischer über das durch Methylierung des Acetalamins gewonnene Acetaltrimethylammoniumchlorid, sowie über dessen Spaltungsproduct: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCl · CH<sub>2</sub> · COH. Hr. E. Fischer lässt es, ebenso wie Berlinerblau, der letztere Base auf etwas anderem Wege darstellen, dahingestellt, ob dieselbe mit dem Muscarin identisch ist, hofft jedoch diese Frage bald entscheiden zu können.

In den letzten beiden Jahren hat Hr. G. Nothnagel, gelegentlich der Untersuchung der Muscarine verschiedenen Ursprungs, sich auch mit dieser Frage auf meine Veranlassung beschäftigt. Ich erlaube mir daher, im Nachstehenden einige kurze Mittheilungen aus der

Inaugural-Dissertation zu machen, welche Hr. Nothnagel vor einiger Zeit der hiesigen philosophischen Facultät über diesen Gegenstand vorlegte. Eine detaillirte Beschreibung dieser überaus mühsamen Versuche behalte ich mir für später vor.

Die Veranlassung zu diesen Untersuchungen bildeten das Isomuscarin, welches im Verein mit anderen Neurin- und Cholinabkömmlingen von J. Bode vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium dargestellt wurde (Ann. d. Chem. 267, 249 u. f.). Dieses Isomuscarin, dem die Formel  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  zukommt, zeigte zwar stark toxische Eigenschaften, jedoch war das Verhalten desselben zum thierischen Organismus ein wesentlich anderes, als das des natürlichen und des synthetischen Muscarins. Nach dieser Beobachtung schien es von Interesse zu sein, zu constatiren, in welcher chemischen und physiologischen Beziehung die seiner Zeit von Berlinerblau<sup>1)</sup> dargestellte Verbindung  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ , das von Schmiedeberg und Harnack<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cholin erhaltene synthetische Muscarin, sowie endlich das naturelle Muscarin der Fliegenpilze zu einander und zu jenem Isomuscarin stehen.

Es hat sich hierbei zunächst herausgestellt, dass die von Berlinerblau gewonnene Base, sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Krystallform ihres Platin- und Golddoppelsalzes, sowie auch in ihrer physiologischen Wirkung wesentlich vom Isomuscarin, vom Cholinmuscarin und vom Pilzmuscarin abweicht.

Cholinmuscarin und Pilzmuscarin stimmen dagegen in der Krystallform, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung ihrer Platin- und Goldsalze derartig überein, dass man versucht sein könnte, dieselben hiernach für identisch zu halten. Auch die physiologische Wirkung dieser beiden Muscarine zeigt, wie bereits Schmiedeberg und Harnack beobachteten, nach verschiedenen Richtungen eine solche Uebereinstimmung, dass hiernach diese Forscher beide Basen für identisch erklärten (Chem. Centralbl. 1876, 558).

Trotz dieser übereinstimmenden Merkmale lassen sich diese beiden Muscarine, wie später R. Böhmé hervorgehoben hat, nicht als identisch bezeichnen, da in der physiologischen Wirkung, wie auch aus den nachstehenden Mittheilungen, die ich der Liebenswürdigkeit meines Herrn Collegen Hans Meyer verdanke, hervorgeht, unbeschadet mancher Uebereinstimmung, doch noch gewisse Verschiedenheiten obwalten. Immerhin dürften Cholinmuscarin und Pilzmuscarin, im Gegensatze zu Acetalmuscarin und Isomuscarin chemisch und zum Theil auch physiologisch in naher Beziehung zu einander stehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1139.    <sup>2)</sup> Arch. f. exp. Path. u. Pharmac. VI.

Bezüglich der Wirkung des Isomuscarins verweise ich auf frühere Mittheilungen (Ann. d. Chem. 267, 253); über das physiologische Verhalten der übrigen Muscarine hatte Hr. Prof. Hans Meyer die Güte, mir Folgendes mitzuthemen:

Böhm hat bereits angegeben, dass das synthetische Muscarin schon in ausserordentlich geringen Mengen ( $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  mg und weniger) beim Frosch die intermuskulären Nervenendigungen lähmt, während vom natürlichen Muscarin von einer solchen Wirkung nichts bekannt war, so dass Böhm daraus die Verschiedenheit beider Körper folgert. — Böhm's Angaben kann ich nach eigenen Versuchen ganz bestätigen und insofern ergänzen, als ich auch mit natürlichem Muscarin vergleichende Untersuchungen anstellte und selbst nach Gaben von 6 mg keine Spur von Lähmung beobachtete, wenn ebenso wie bei den Versuchen mit synthetischem Muscarin durch öfters wiederholte kleine Atropingaben die Herzthätigkeit im Gange gehalten wird.

Ausserdem fand ich noch einen charakteristischen Unterschied in dem Verhalten beider Gifte auf die Vogelpupille. 1 bis 2 Tropfen einer 1procentigen Lösung des synthetischen Muscarins bewirken in wenigen Minuten maximale Myose, während das natürliche Muscarin auch in concentrirter Lösung ganz ohne Einfluss auf die Pupille bleibt.

Das Anhydromuscarin (Berlinerblau'sche Base) hat nach meinen Versuchen in Mengen bis zu 1 cg nicht den mindesten Einfluss auf die Thätigkeit des Froschherzens; ich kann die gegentheiligen Angaben von Glansee durchaus nicht bestätigen. Auch auf das Katzenauge ist die Base ohne Wirkung, ebenso auf die herzhemmenden Vagusapparate des Säugethierherzens, selbst bei directer Injection mehrerer Centigramme in die Vena jugularis. Dagegen verursacht die Base — ähnlich wie die meisten Ammoniumbasen — sehr starke Speichel- und Schweissabsonderung. Der Tod der Säugethiere erfolgt durch Lähmung der Respiration.

Das nach den Angaben von Berlinerblau dargestellte Platinsalz des Acetaltrimethylammoniumchlorids:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Cl.N.CH}_2.\text{CH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_4$ , resultirte in meist ausgebildeten, langen, säulenförmigen Krystallen, die, je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen, sich als wasserfrei und als 1 Mol. Krystallwasser enthaltend erwiesen. Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben:

- I. Ber. Procente: (+ H<sub>2</sub>O) Pt 25.01.  
 Gef. » » 25.0, 25.02, 25.13  
 II. Ber. Procente: Pt 25.95, C 28.30, H 5.76.  
 Gef. » » 25.89, » 28.12, » 5.71.

Das entsprechende Golddoppelsalz:  $(\text{CH}_3)_3\text{Cl.N.CH}_2.\text{CH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2\text{AuCl}_3$ , ergab:

- Analyse: Ber. Procente: Au 38.10.  
 Gef. » » 38.11.

Die durch Einwirkung von Barytwasser aus obigem Acetaltrimethylammoniumchlorid dargestellte Base lieferte ein in orangeröthen, grossen, fast quadratischen Tafeln krystallisirendes Platindoppelsalz der Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}]_2\text{PtCl}_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt 32.00, C 19.60, H 3.92.  
Gef. » » 32.08, 32.11, » 19.80, » 4.05.

Das entsprechende Golddoppelsalz:  $(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{AuCl}_3$ , bildet schöne, gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Au 44.65.  
Gef. » » 44.74.

Die Schmelzpunkte dieser Platin- und Golddoppelsalze konnten nicht scharf bestimmt werden. Phenylhydrazinacetat liefert mit dem Aldehydtrimethylammoniumchlorid:  $(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ , ein leicht zersetzbares und daher bisher nicht rein isolirtes Hydrazid. Es ist dies insofern bemerkenswerth, als aus dem Cholin-Muscarin unter den gleichen Bedingungen eine derartige Verbindung nicht erhalten werden konnte.

Das Cholin-Muscarin wurde in Gestalt seines Platindoppelsalzes nach den Angaben von Schmiedeberg und Harnack durch Einwirkung von Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) auf Cholinplatinchlorid in der Wärme, und Umkrystallisiren des in kaltem Wasser schwer löslichen Theiles des Einwirkungsproductes aus heissem Wasser gewonnen. Dasselbe scheidet sich in kleinen, wohl ausgebildeten Octaëdern aus, die bei  $100^\circ$  kaum einen Gewichtsverlust erleiden. Die Analysen der bei  $100^\circ$  getrockneten Verbindung führten, entsprechend den Angaben von Schmiedeberg und Harnack, zu der Formel:



Analyse: Ber. Procente: Pt 28.45, C 17.55, H 4.82, Cl 31.17.  
Gef. » » 28.44, 28.54, 28.60, » 17.66, » 4.92, » 31.07.

Das entsprechende Golddoppelsalz:  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{AuCl}_3$ , bildet gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Au 42.82.  
Gef. » » 42.66.

Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid wirken auf das Chlorid des Cholin-Muscarins, zum Unterschiede vom Cholin, welches leicht in ein Acetyl- und Benzoylderivat übergeführt werden kann, nicht acidylirend ein. In beiden Fällen entsteht eine Verbindung, deren in Octaëdern krystallisirendes, bei  $228-229^\circ$  schmelzendes Platindoppelsalz der Formel:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}]_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , entspricht. Dasselbe verliert bei  $100^\circ$  nichts an Gewicht; es ist durchaus verschieden von dem Doppelsalz der Berlinerblau'schen Base.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.89.  
Gef. » » 30.90, 30.70, 30.87.

Enthält das Muscarin nach Schmiedeberg und Harnack wirklich die Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$  oder in dem Platindoppelsalze vielleicht sogar die Gruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})_3$ , so könnte die durch Essigsäureanhydrid und durch Benzoylchlorid aus dem Chlorid des Cholin-Muscarins gebildete Verbindung, zur Unterscheidung von der Berlinerblau'schen Base, vielleicht als Muscarinanhydrid bezeichnet

werden. Ob dieselbe allerdings die Gruppe  $\begin{matrix} \cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{OH} \\ \cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{OH} \end{matrix}$  enthält,

soll erst noch entschieden werden.

In dem Einwirkungsproducte der Salpetersäure auf Cholinplatinchlorid sind ausser Cholin-Muscarin und unverändertem Cholin, noch andere Verbindungen enthalten, von denen erst eine als ein Salpetersäureäther des Cholins charakterisirt werden konnte. Das bei  $223-224^\circ$  schmelzende, sich in fadenbartartig gruppirten Krystallen abscheidende Platindoppelsalz dieser Verbindung:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Cl}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}]_2\text{PtCl}_4 + \text{CH}_2\text{O}$ , verliert bei  $100^\circ$  nichts an Gewicht.

Analyse: Ber. Procente: Pt 28.87, C 17.81, H 3.86, N 8.26.

Gef. » » 28.73, » 17.69, » 3.70, » 8.36.

Diese Verbindung giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Das bei  $240^\circ$  schmelzende Goldsalz bildet gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Au 41.68.

Gef. » » 41.79.

Das Pilz-Muscarin wurde aus Fliegenpilzen nach Angaben von Schmiedeberg und Koppe, mit Hülfe des Quecksilberjodid-Doppelsalzes, isolirt. Obschon diese Doppelverbindung in sehr grosser Menge auf Muscarin verarbeitet wurde, resultirten doch von dem reinen Muscarin-Platinchlorid nur eine sehr geringe Menge. Die Trennung des Cholins vom Muscarin ist eine sehr mühsame; sie wurden mit Hülfe der Platindoppelsalze realisirt. Das auf diese Weise gewonnene Muscarinplatinchlorid bildete kleine Octaëder, welche in der Form, in der Art der Abscheidung, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung durchaus dem Platindoppelsalze des Cholin-Muscarins entsprachen. Bei  $100^\circ$  verlor dieses Doppelsalz nichts an Gewicht. Die Zusammensetzung desselben:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Cl}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})_2]\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , entsprach den Angaben von Schmiedeberg und Harnack.

Analyse: Ber. Procente: Pt 28.45.

Gef. » » 28.29.

Das Gleiche gilt für das entsprechende Golddoppelsalz:  $(\text{CH}_3)_3\text{Cl}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})_2\cdot\text{AuCl}_3$ .

Analyse: Ber. Procente: Au 42.32.

Gef. » » 42.33.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindungen liess sich, ebensowenig wie bei denen des Cholin-Muscarins, leider nicht scharf bestimmen.



Bei aller Uebereinstimmung in chemischer Beziehung ist, wie bereits erwähnt, die physiologische Wirkung von Cholin-Muscarin und Pils-Muscarin eine verschiedene. Wodurch diese Verschiedenheit bedingt wird, muss ich vorläufig dahingestellt lassen. Es wäre nicht undenkbar, dass dieselbe durch stereochemische Unterschiede dieser beiden isomeren Basen verursacht wird.

Ein dem Platindoppelsalze des Pils-Muscarins und des Cholin-Muscarins in der Form, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung entsprechendes Platindoppelsalz wurde auch durch sehr lange Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Lösung von Betainhydrochlorid erhalten. Während der Einwirkung wurde die Flüssigkeit durch zeitweilige Sättigung mit Salzsäure stets nur schwach alkalisch gehalten.

Analyse: Ber. Procente: Pt 28.45.

Gef. » » 28.50.

Ob dieses Reductionsproduct wirklich in Beziehung zu einem der verschiedenen Muscarine steht, wird wohl die weitere Untersuchung desselben, mit der ich noch beschäftigt bin, lehren.

Marburg, Pharmac.-chem. Institut, März 1893.

### 153. J. W. Brühl: Die Spectrochemie des Stickstoffs.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

Zur Erörterung der spectrometrischen Verhältnisse des Stickstoffs und seiner Verbindungen liegt bereits ein werthvolles Material vor in den klassischen Untersuchungen von Biot und Arago und von Dulong über die Refraction der Gase, ferner in den Arbeiten von Jamin, Lorenz, Mascart u. A. über den gleichen Gegenstand. Die hieraus sich ergebenden allgemeinen spectrochemischen Resultate sind bei einer früheren Gelegenheit von mir dargelegt und auch schon speciell in Bezug auf den Stickstoff Einiges kurz angedeutet worden <sup>1)</sup>. Die in dieser letzteren Hinsicht sich darbietenden Gesichtspunkte mögen hier zunächst etwas näher beleuchtet werden.

Für die Molecularrefraction des Stickstoffgases ergibt sich als Mittel aus den sämtlichen Bestimmungen für weisses und für Natriumlicht der Werth  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = M$  zu 4.42. Als Atomrefraction für N ist demnach 2.21 zu setzen.

<sup>1)</sup> Ueber die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 1 (1891).

Für das gasförmige Ammoniak leitet sich für dieselben Lichtarten der Mittelwerth  $\mathfrak{M} = 5.65$  ab. Nehmen wir an, dass dem Wasserstoff in dieser Verbindung dieselbe Atomrefraction zukommt wie im freien Zustande und in anderweitigen Combinationen — welche Annahme nach meinen früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> wenn nicht ganz streng, so doch jedenfalls sehr annähernd richtig ist — also für Natriumlicht  $r_{Na} = 1.05$ , so wird die Atomrefraction  $r_{Na}$  des Stickstoffs im Ammoniakgase gleich  $5.65 - (3 \times 1.05) = 2.50$ .

Um die Atomrefraction des Stickstoffs in den anorganischen Verbindungen mit Sauerstoff kennen zu lernen, ist es zunächst erforderlich, die Atomrefraction des Sauerstoffs im elementaren Zustande in Betracht zu ziehen. Als Mittel ergibt sich für  $O_2$  die Molecularrefraction  $\mathfrak{M} = 4.09$ , also die Atomrefraction, für Natriumlicht, zu 2.05.

Für das Stickoxyd findet man aus den gut übereinstimmenden Messungen von Dulong und von Mascart  $\mathfrak{M} = 4.47$ . Ein nahe übereinstimmender Werth ergibt sich nun durch Summation der Atomrefractionen für die beiden Elemente, nämlich  $2.21 + 2.05 = 4.26$ . Im Stickoxyd behalten also die beiden Grundstoffe anscheinend nahezu dieselben Atomrefractionen, welche ihnen im freien Zustande zukommen. Ob dies wirklich so der Fall ist, lässt sich aus den zur Zeit vorliegenden Thatsachen noch nicht mit Bestimmtheit feststellen.

Einen interessanten Fall bietet das Stickoxydul dar. Die Molecularrefraction desselben ergibt sich im Mittel aus allen Beobachtungen zu  $\mathfrak{M} = 7.58$ . Für die Combination  $N_2O$  würde aber die Summirung der elementaren Werthe liefern:  $2 \times 2.21 + 2.05 = 6.47$ , also eine viel kleinere Zahl. Man ersieht schon hieraus, dass im Stickoxydul den beiden Elementen ganz andere Werthe zukommen als im freien Zustande und im Stickoxyd. Da nun die Constitution des Stickoxyduls mit aller Wahrscheinlichkeit dem Schema  $N=N$  entspricht, so ist



auf Grund der bisherigen Erfahrungen anzunehmen, dass der sehr bedeutende Réfraktionszuwachs durch die eigenthümliche, sogenannte doppelte Bindung der Stickstoffatome hervorgebracht wird. Das Réfraktionsincrement dieser Diazobindung lässt sich vor der Hand noch nicht numerisch scharf begrenzen, es muss aber nach obigem mindestens  $7.58 - 6.47 = 1.11$  betragen. Vermuthlich wird es noch beträchtlich grösser sein, da dem Sauerstoff im Stickoxydul nach allen Erfahrungen an den organischen Sauerstoffverbindungen eine bedeutend geringere Atomrefraction als im Stickoxyd zukommt.

Die numerischen Werthe für die Atomrefraction des Stickstoffs ergeben sich also nach dem Obigen vorläufig wie folgt:

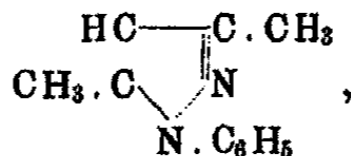
<sup>1)</sup> a. a. O., ferner Ann. d. Chem. 203, 1 (1880), Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 307 (1887) und 7, 140.

	$r_{Na}N$
einfach gebunden (im Ammoniak) . . . . .	2.50
doppelt gebunden (im Stickoxydul) . . . . .	2.77 in minimo
dreifach (oder fünffach?) gebunden (im freien Stickstoff)	2.21

Während die Atomrefraction des Kohlenstoffs durch die sogen. Doppelbindung wächst und durch die sogen. dreifache noch weiter ansteigt, zeigt sich beim Stickstoff etwas gänzlich Verschiedenes: durch die Diazobindung findet ein Anwachsen ebenfalls statt, durch die Bindung mittels aller Affinitäten, wie sie in der Molekel des Stickstoffgases jedenfalls vorhanden ist, wird dagegen die Atomrefraction bedeutend abgeschwächt. *Einfache, zweifache und dreifache Bindung zwischen Kohlenstoffatomen ist also etwas im Wesen gänzlich Verschiedenes von der ein-, zwei- und dreifachen Bindung zwischen Stickstoffatomen* — ein Resultat, welches mit den chemischen Erfahrungen übereinstimmt.

Es bietet nun ein besonderes Interesse, zu untersuchen, wie sich die Atomrefraction des Stickstoffs in seinen verschiedenartigen Verbindungen mit Kohlenstoff gestaltet.

Aus meinen früheren Arbeiten ergibt sich, dass dem mit je einer Valenz an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff, also in den tertiären Aminen, die Atomrefraction 2.90 für Natriumlicht und 2.76 für rothes Wasserstofflicht ( $\alpha$ ) zukommt. Es ist das ein ausserordentlich grosser Werth, noch grösser als derjenige, welcher für die Diazobindung im Stickoxydul gefunden wurde. Dass auch die Atomdispersion des Stickstoffs in der Verbindung mit drei Kohlenstoffatomen eine sehr bedeutende ist, nämlich  $r_\gamma - r_\alpha = 0.19$ , habe ich ebenfalls schon früher nachgewiesen<sup>1)</sup>. Dieser Werth erreicht beinahe das Dispersionsäquivalent der Aethylenbindung. Wie steht es nun bei der sogen. doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff? Zur Beantwortung dieser Frage lag bisher gar kein Beobachtungsmaterial vor. Ich bin mit einer diesbezüglichen eingehenden Untersuchung seit einiger Zeit beschäftigt und will hier vorläufig nur mittheilen, dass bisher die Oxime und ihre Aether ein bedeutendes Refractions- und Dispersionsincrement für die Gruppe C:N ergeben haben. Dass diese Erscheinung nicht auf die Oxime beschränkt ist, habe ich ebenfalls schon festgestellt. So wurden z. B. für das Phenylmethylpyrazol



welchen interessanten Körper ich der Freundlichkeit des Hrn. L. Claisen verdanke, folgende Constanten ermittelt:

$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
53.23	53.67	2.69

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 140 (1891).

während die Rechnung für die empirische Formel sammt vier Aethylenbindungen, also für  $C_{11}H_{12}N_2$   $\bar{4}$ , ergibt:

52,12	52,75	2,16
-------	-------	------

Die auffälligen Differenzen zwischen der Beobachtung und der Rechnung zeigen also auch hier den Refractions- und den Dispersionszuwachs an, welchen das Vorhandensein der Gruppe C:N bewirkt. Die endgiltige Feststellung des durchschnittlichen numerischen Werthes des Refractions- und Dispersionsincrementes dieser Bindungsart behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Dass auch die dreifache Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die spectrometrischen Constanten anwachsen lässt, ergibt sich aus den übereinstimmenden Messungen von Dulong, Mascart und Chappuis und Rivière für das Cyangas<sup>1)</sup>. Aus denselben berechnet sich die Molecularrefraction für Natriumlicht im Mittel zu 12.32, während sich für N.C.C.N der Werth 10.80 ergeben würde. Es findet also ein Refractionszuwachs von 1.52 statt, welcher sehr bedeutende Betrag dem Vorhandensein der beiden dreifachen Verkettungen in dem Körper N:C.C:N zuzuschreiben ist.

Höchst merkwürdig nun, dass sich der Cyanwasserstoff ganz anders verhält. Aus Dulong's und Mascart's Bestimmungen für die gasförmige Verbindung leitet sich die Molecularrefraction  $M_{Na} = 6.3$  ab, während sich mit Zugrundelegung der Atomrefraction 2.9 für den an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff die Molecularrefraction für Natriumlicht und für die empirische Formel HCN zu 6.45 ergibt. Beobachtung und Rechnung stimmen hier recht nahe überein, ganz anders als bei dem Cyangas, und hieraus folgt der Schluss: *dass Cyangas und Cyanwasserstoff nicht in gleicher Weise oonstituirt sein können.* Dass dem Cyanwasserstoff auch eine andere Structur als die ihm gewöhnlich zugeschriebene beigelegt werden könnte, ist schon mehrfach ausgesprochen worden, welches diese Constitution ist, wird die spectrometrische Untersuchung der Nitrile und anderweitiger Stickstoffverbindungen, mit welcher ich beschäftigt bin, bald ergeben. Der Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist, mir das ungestörte Weiterarbeiten auf diesem seit langer Zeit von mir angebauten Gebiete zu wahren.

Heidelberg, im März 1893.

<sup>1)</sup> Die offenbar ungenauen Bestimmungen Ketteler's sind hier unberücksichtigt geblieben.

154. W. Koenigs und August Eppens: Ueber das  
Campherphoron. II.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Im Folgenden erlauben wir uns, einige Nachträge zu unserer früheren Mittheilung zu bringen.

Wie schon damals mitgetheilt, erhielten wir durch Oxydation des Campherphorons mit kalter Permanganatlösung eine zweibasische Säure  $C_6H_{10}O_4$ , welche wir als  $\alpha$ -Methylglutarsäure erkannten. Zum Versuch stellten wir die letztere Säure aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure dar nach der Methode von Krekeler<sup>1)</sup>, welche die beste Ausbeute an  $\alpha$ -Methylglutarsäure liefert. Die so gewonnene Säure zeigte nun völlige Uebereinstimmung mit dem Oxydationsproduct des Campherphorons. Die völlige Identität beider Säuren ergibt sich ferner auch aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit beider Säuren, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Bredig in Hrn. Prof. Ostwald's Laboratorium verdanken.

Das neutrale Bleisalz der  $\alpha$ -Methylglutarsäure, durch Vermischen der Lösungen des Barytsalzes mit Bleiacetat dargestellt, krystallisirt nach längerem Stehen in sehr charakteristischen, milchweissen Warzen, die, einmal auskrystallisirt, sich selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer lösen.

Die vacuumtrockne Substanz enthielt 1 Mol. Wasser (gef. 4.83 statt 4.87 pCt.). In dem bei  $140^\circ$  getrockneten Salz wurden 58.66 pCt. Blei gefunden (ber. für  $C_6H_8O_4Pb$  58.85 pCt.) Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, weissen Nadeln und giebt mit Sublimatlösung einen weissen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Calcium- oder Baryumchlorid löst.

Das Campherphoronoxim,  $C_8H_{14} \cdot C : NOH$ , lässt sich nach folgendem Verfahren leicht in Krystallen gewinnen. Man kocht eine Mischung von 10 g Phoron in 60 g 90procentigem Alkohol, 7 g Soda, 7 g salzsaurem Hydroxylamin und 20 g Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Die anfangs gelblich gefärbte Flüssigkeit wird dabei nahezu farblos. Das Oxim wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether gereinigt. Es krystallisirt in blendend weissen glänzenden Nadeln vom Schmp.  $121^\circ$ . Die Ausbeute beträgt etwa 5! pCt. des Phorons.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{13}NO$ .

Procente: C 70.58, H 9.80, N 9.15,  
Gef. » » 70.31, » 9.90, » 9.55, 9.19.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 260.

Das Oxim sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen unzersetzt; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es wird von Wasser ziemlich leicht, von den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht aufgenommen. Es löst sich leicht in Alkalilangen und wird daraus durch Kohlensäure wieder ausgeschieden. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren tritt Phorongeruch auf, ebenso beim raschen Erhitzen des Oxims für sich, wodurch gleichzeitig Ammoniak gebildet wird. Das Phoronoxim ist also bei Weitem nicht so beständig wie das mit demselben — der empirischen Formel nach — homologe Campheroxim.

Das Phenylhydrazon des Phorons,  $C_6H_{14} \cdot C : N.NH.C_6H_5$ , bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute bei 24stündigem Stehen von 5 g Phoron, 4 g Phenylhydrazin, 18 g 90procentigem Alkohol, 15 g Wasser und 2 g Eisessig. Schon nach einer halben Stunde beginnen schwere Oeltropfen in der anfangs klaren Lösung zu Boden zu sinken. Man befreit das Hydrazon von überschüssigem Phenylhydrazin und etwa unangegriffenem Phoron durch Waschen mit dem oben angegebenen Gemisch von Alkohol und verdünnter Essigsäure, in welchem das Hydrazon schwer löslich ist. Schliesslich wird es in reinem Aether aufgenommen, und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühter Potasche der Aether abdestillirt und das zurückbleibende röthlich gefärbte, ölige Hydrazon im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Dasselbe enthielt 12.53 pCt. Stickstoff (ber. für  $C_{18}H_{20}N_2$  12.28 pCt. Stickstoff).

Im Kältegemisch erstarrt das Hydrazon zu Krystallen, die bei niedriger Temperatur schmelzen. Bei längerem Stehen an der Luft färbt es sich allmählich dunkel und verharzt schliesslich vollständig.

In Gemeinschaft mit Hrn. E. Banzhaf habe ich die Reduction dieses Hydrazons sowohl wie diejenige des Campherphorons selbst in Angriff genommen.

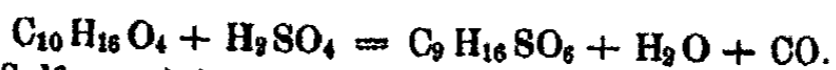
#### 155. W. Koenigs und Julius Hoerlin: Ueber die Sulfoamphylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der K. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Durch Erhitzen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure auf  $65^\circ$  hat Walter<sup>1)</sup> die zweibasische Sulfocamphylsäure,  $C_9H_{16}SO_6$ , dargestellt. Dieselbe bildet sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresbericht 21, 272 u. 24, 392.



Die Sulfocamphylsäure wurde später von Kachler <sup>1)</sup>, Damsky <sup>2)</sup> und neuerdings von W. H. Perkin jr. <sup>3)</sup> eingehender untersucht. Im Folgenden erlauben wir uns einen weiteren Beitrag zur Kenntniss dieser interessanten und in ihrer Constitution noch so wenig aufgeklärten Säure zu liefern.

Die nachstehend beschriebene Modification der von Walter, Kachler und Perkin gegebenen Vorschriften gestattet eine ebenso bequeme wie ergiebige Darstellung und Reinigung der Sulfocamphylsäure.

20 g Camphersäure werden in einem Kolben vier bis fünf Stunden lang mit 40 com reiner Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Anfangs entweicht viel Kohlenoxyd, später tritt schwefelige Säure auf. Die dunkel gefärbte erkaltete Lösung wird in das 3—4fache Volumen Wasser gegossen, kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat zur Entfernung von unveränderter Campher- resp. Mesocamphersäure <sup>2)</sup> wiederholt (gewöhnlich 6 Mal) mit Aether ausgeschüttelt, bis der Aether kaum mehr etwas aufnimmt. Die wässrige saure Lösung wird dann in einer Schale auf dem Wasserbad eingeeengt bis zu beginnender Krystallisation. Nach dem Erkalten und längerem Stehen wird der dunkel gefärbte Krystallbrei auf Glaswolle scharf abgesaugt, auf porösem Thonteller getrocknet und aus kochendem Essigäther umkrystallisirt. Die Ausbeute von Sulfocamphylsäure kommt der Menge der angewandten Camphersäure nahezu gleich.

Eine genauere Untersuchung unserer bei 100° dargestellten und durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigten Säure ergab völlige Identität mit der Sulfocamphylsäure, welche Walter und Kachler durch Erhitzen auf 65° und Isolirung mittels des Bleisalzes dargestellt hatten. Die bei 100° getrocknete Säure ergab bei der Analyse zur Formel  $C_9H_{16}SO_6$  stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}SO_6$ .

Procente: C 42.86, H 6.35, S 12.70.

Gef. » » 42.63, » 6.44, » 12.44.

Die aus Wasser umkrystallisirte lufttrockne Säure erlitt durch Erwärmen auf 100° einen Gewichtsverlust entsprechend 2 Mol. Krystallwasser (gef. 12.26 resp. 12.48 pCt., ber. für  $C_9H_{16}SO_6 + 2 H_2O$  12.50 pCt.  $H_2O$ ).

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, in Alkohol und Aceton, aus heissem Essigäther scheidet sie sich in derben farblosen

<sup>1)</sup> Kachler, Ann. d. Chem. 169, 178; Krystallmessungen Zepharovich, Jahresh. 1877, 642.

<sup>2)</sup> Damsky, diese Berichte 20, 2959.

<sup>3)</sup> Perkin, Proceedings of the Chemical Society 1892, 55, 68.

Krystallen ab. Die neutralen Salze sind meist leicht löslich. Das Baryum- und Calciumsalz ist amorph. Das neutrale Silbersalz krystallisiert allmählich beim Verdunsten der Lösung in Krusten aus; zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}Ag_2SO_6$ .

Procente: C 23.18, H 3.00, S 46.35.

Gef. » » 23.45, » 3.22, » 46.10.

Ein saures Silbersalz liess sich durch gelindes Erwärmen mit der berechneten Menge Silbercarbonat gewinnen, es krystallisiert schöner als das neutrale und enthält 1 Mol. Wasser, welches bei 100° entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}AgSO_6 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.77.

Gef. » » 4.69.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}AgSO_9$ .

Procente: Ag 30.00.

Gef. » » 29.25.

Kachler (l. c. S. 180 u. 181) erwähnt, dass er zufällig einmal ein schön krystallisiertes saures Bleisalz,  $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12} + 4H_2O$ , erhalten habe, als er eine Lösung des leicht löslichen amorphen neutralen Bleisalzes nur unvollkommen mit Schwefelwasserstoff zersetzt hatte. Wir fanden, dass sich dasselbe mit grösster Leichtigkeit in schönen, schwer löslichen Krystallen erhalten lässt, wenn man die wässrige Lösung der Sulfosäure in zwei gleiche Hälften theilt, die eine Hälfte durch Erwärmen mit überschüssigem Bleicarbonat in das neutrale Salz überführt und dann das Filtrat mit der zweiten Hälfte der Säurelösung versetzt. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12}$ :

Procente: C 30.51, H 4.24, Pb 29.1.

Gef. » » 30.86, » 4.54, » 29.49.

Das lufttrockene Salz erlitt bei 110° einen Gewichtsverlust von 9,67 pCt. (ber. für  $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12} + 4H_2O$ , 9,23 pCt.  $H_2O$ ).

Nach alledem kann an der Identität unserer Säure mit Walter-Kachler's Sulfocamphylsäure wohl kein Zweifel mehr bestehen.

Durch Destillation von sulfocamphylsaurem Ammoniak mit Salmiak erhielt Damsky (l. c.) in V. Meyer's Laboratorium einen ungesättigten Kohlenwasserstoff,  $C_8H_{14}$  (Schmp. 108—110°), der 1 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff addirte, und ferner ein bei 195—196° siedendes Keton,  $C_9H_{14}O$  (oder  $C_{10}H_{14}O$ ?). Wir erhielten eine schwefelfreie krystallisierte Säure beim Erhitzen der freien Sulfocamphylsäure auf 210—220° oder besser durch Erwärmen mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190°. In beiden Fällen findet beträchtliche Verkohlung und Entwicklung von schwefliger Säure statt. Die neue Verbindung sublimirt in prächtigen Krystallen und geht mit Wasser-



dämpfen sehr leicht über. Am glattesten, wenn auch durchaus nicht quantitativ, erfolgt die Bildung dieser neuen Verbindung beim Erwärmen der Sulfoamphylsäure mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190°. Die Ausbeute beträgt etwa 20 pCt. der Sulfosäure; Zusatz von Baryum- oder Calciumchlorid steigert dieselbe nicht merklich. Die neue Säure geht mit den Wasserdämpfen über in schwach gelblich gefärbten Krystallen. Diese werden durch Lösen in Soda von einer geringen Quantität einer nicht sauren gelben Beimengung befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol gereinigt. Bei langsamem Erkalten scheidet sich die Säure in sehr schönen weissen Nadeln aus. Sie schmilzt bei 135° und ist schwefelfrei. Zur Analyse wurden zwei Präparate verschiedener Darstellung verwandt, das erste wurde im Vacuum-Exsiccator, das zweite bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_2$ .

Procente: C	70.13,	H	9.09.
Gef. »	» 69.81, 70.11,	»	» 9.54, 9.28.

Die Verbindung besitzt also dieselbe Zusammensetzung,  $C_9H_{14}O_2$ , wie die Lauronolsäure, welche Worringer<sup>1)</sup> in Fittig's Laboratorium durch Erhitzen von camphersaurem Baryt mit Wasser auf 200° dargestellt hat. Wir wollen daher unsere Säure vorläufig als Isolauronolsäure bezeichnen.

Von Wasser wird dieselbe schwer, von den meisten organischen Lösungsmitteln dagegen leicht aufgenommen. Sie ist unzersetzt flüchtig. Die Isolauronolsäure besitzt nur schwach sauren Charakter. Sie löst sich zwar sofort in kalten Lösungen von Natriumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat und sie zersetzt auch beim Erwärmen Calcium- und Baryumcarbonat, indessen fällt Kohlensäure aus der kalten Lösung des Kalksalzes die freie Säure und kohlensauren Kalk. Das Kalksalz ist leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator in sehr schönen langen Nadeln, deren Calciumgehalt annähernd der Formel  $C_9H_{13}CaO_2 + H_2O$  entsprach. Das Kaliumsalz ist undeutlich krystallinisch, leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol; das bei 140° getrocknete Salz enthielt 18.71 pCt K (ber. für  $C_9H_{13}KO_2 + H_2O$ , 18.57 pCt. K). Die Lösung der Säure in Ammoniak verliert beim Kochen die Base, und schliesslich geht dann auch die freie Säure mit den Wasserdämpfen fort. Die Säure scheint nur Salze mit starken Basen zu bilden und wollte die Darstellung eines Silber-, Kupfer- oder Bleisalzes nicht gelingen.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung wird die Isolauronolsäure ätherificirt und zwar bildet sich ein chlorhaltiger öliger Aether von eigenthümlichem Geruch, wel-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 27. }

cher beim Verseifen leicht wieder die ursprüngliche Säure regeneriert. Beim Erhitzen mit rauchender wässriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}$  bildet sich ziemlich viel Kohle, indifferentes Harz und eine geringe Menge einer krystallisirten bromhaltigen Säure. Brom in Schwefelkohlenstoff wirkt sofort substituierend. Phosphorpentachlorid greift in trockenem Chloroform nicht an. Natriumamalgam verändert die Säure in wässriger alkalischer Lösung nicht.

Wir möchten uns das weitere Studium der Isolauronsäure vorbehalten und müssen es einstweilen unentschieden lassen, ob dieselbe eine ungesättigte Säure oder vielleicht ein Lacton darstellt. Mit der letzteren Auffassung würde die Zusammensetzung des Kalium- und Calcium-Salzes gut harmoniren, sowie auch der schwach saure Charakter der Verbindung; ferner würde die Bildung eines halogenhaltigen Aethers sich durch die von Bredt<sup>1)</sup> beobachtete Aufspaltung von Lactonen durch Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren erklären.

Im Widerspruch mit der Lacton-Natur steht bisher nur die leichte Löslichkeit der Verbindung in kalter Bicarbonatlösung.

Durch Schmelzen von sulfocamphylsäurem Kali mit 2 Th. Kali erhielt Kachler eine prächtig krystallisirte Verbindung,  $C_9H_{12}O_2$ , vom Schmp.  $148^{\circ}$ .

Dieselbe löst sich zwar in Alkalien, ist aber ausser Stande, mit Basen Salze zu bilden. Sie reducirt alkalische Kupfer- und Silberlösung in der Hitze.

Die Isolauronsäure wirkt auf kochende Fehling'sche Lösung nicht ein, reducirt aber bei längerem Erwärmen ammoniakalische Silberlösung.

Weder Damsky noch Perkin gelang es die Verbindung  $C_9H_{12}O_2$  Kachler's wieder zu erhalten; an Stelle derselben trat ein Isomeres auf, welches ausgeprägten Säurecharakter besass und bei  $99^{\circ}$  (D.) oder  $108^{\circ}$  (P.) schmolz.

Wir haben ebenfalls einige Versuche über das Verhalten der Sulfocamphylsäure gegen schmelzende Alkalien angestellt, haben dieselben aber mit Rücksicht auf die früher angekündigten Versuche von Perkin einstweilen nicht weiter verfolgt. Wir beobachteten, dass die Abspaltung der schwefligen Säure viel glatter durch Schmelzen mit Natron und wenig Wasser erfolgt, als wie mit Kali.

In beiden Fällen bildete sich etwas einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei  $103-104^{\circ}$  schmolz und welche ein in heissem Wasser lösliches Silber-salz gab. Diese Säure ist also verschieden von der Isolauronsäure und wahrscheinlich identisch mit der Säure  $C_9H_{12}O_2$  von Damsky und Perkin.

<sup>1)</sup> Bredt, diese Berichte 19, 513.

Erhitzt man Sulfocamphylsäure mit Wasser und 5 Th. Brom im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}$ , so spaltet sich Schwefelsäure ab und es bildet sich etwas einer in Aether löslichen, schwefelfreien bromhaltigen Säure, welche aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in weissen Krystallen vom Schmp.  $181-182^{\circ}$  anschiesst und deren genauere Untersuchung noch aussteht.

Lässt man zu einer im Wasserbad erwärmten alkalischen Lösung von Sulfocamphylsäure eine vierprocentige Chamäleonlösung so lange hinzutropfen bis kaum mehr Entfärbung erfolgt, so findet sich in dem Oxydationsproduct Schwefelsäure, viel Essigsäure, welche durch Analyse des Silbersalzes constatirt wurde, und dann eine nicht unerhebliche Menge einer in Aether und in Wasser leicht löslichen schwefelfreien Säure, welche nicht flüchtig ist, im Vacuum allmählich krystallinisch erstarrt und welche sich von Oxalsäure durch die Leichtlöslichkeit des Kalksalzes unterscheidet.

Weit glatter scheint die Oxydation mittels Salpetersäure vom spec. Gew. 1.25 zu erfolgen. Kachler berichtet schon, dass sich dabei ausser Oxalsäure eine neue dreibasische Sulfosäure  $C_7H_{13}SO_7$  bildet, in welcher er eine Sulfopimelinsäure vermuthet. Wir haben die Versuche Kachler's wiederholt und beobachteten die Bildung einer geringen Menge — etwa 1.5 Procent — einer in Wasser und Aether leicht löslichen, schwefelfreien Säure, welche sich von der gleichzeitig entstandenen Oxalsäure durch die Leichtlöslichkeit ihres Kalksalzes trennen liess. Diese neue Säure krystallisirt sehr schön aus einem Gemisch von Essigäther und Ligroin. Sie schmilzt bei  $198^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung. In Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther leicht löslich, wird sie von Chloroform, Benzol und Ligroin nur schwer aufgenommen. Die bisher ausgeführten Verbrennungen stimmen annähernd zur Formel  $C_6H_{10}O_5$ . Das Hauptproduct der Oxydation der Sulfocamphylsäure mittels Salpetersäure bildet aber die schon von Kachler beschriebene, schön krystallisirte neue Sulfosäure. Zwei Analysen von schwefelsäurefreien Präparaten verschiedener Darstellung ergaben aber einen um ca. 2,5 pCt. niedrigeren Kohlenstoffgehalt und um etwa 1 pCt. höhern Schwefelgehalt, als der von Kachler aufgestellten Formel  $C_7H_{13}SO_7$  entsprechen würde. Besser, wenn auch noch nicht genügend scharf, würden die von uns gefundenen analytischen Zahlen zur Formel  $C_6H_{10}SO_7$  passen. Wir möchten indessen diese Formel ebenso wie die der oben erwähnten ätherlöslichen Säure  $C_6H_{10}O_5$  (?) vom Schmelzpunkt  $198^{\circ}$  nur mit aller Reserve geben und uns eine Controlle derselben durch die Untersuchung von Salzen etc. vorbehalten.

Durch weitere Versuche hoffen wir Einiges zur Aufklärung der Constitution der Sulfocamphylsäure beitragen zu können. Aus dem Bisherigen ergibt sich nur soviel, dass die genannte Säure in der

That eine Sulfosäure ist und die Sulfogruppe ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) mittels Schwefel und nicht etwa mittels Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden enthalten muss. Das geht aus der grossen Beständigkeit derselben beim Kochen mit Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure hervor, wodurch nur eine minimale Menge von Schwefelsäure abgespalten wird.

Anhangsweise sei schliesslich noch ein bequemes Verfahren mitgeteilt zur Darstellung der Anhydride der Camphersäure und anderer zweibasischer Säuren. Dasselbe beruht auf der Acetylierungs-Methode von Franchimont<sup>1)</sup>. Man kocht die betreffende zweibasische Säure etwa 10 Minuten lang mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid, in welchem man ein erbsengrosses Körnchen Chlorzink gelöst hat. Man lässt erkalten und wäscht die erstarrte Krystallmasse successive mit Wasser, kalter Sodalösung und wiederum mit Wasser aus. So liessen sich Camphersäure und Phtalsäure bei Anwendung von je 20 g Substanz quantitativ in die Anhydride überführen, welche lufttrocken den richtigen Schmelzpunkt zeigten. Bei der Bernsteinsäure wurden 86 pCt. der theoretischen Ausbeute an Anhydrid erzielt, nur wurde in diesem Fall wegen der geringeren Beständigkeit gegen Wasser das auskrystallisirte Anhydrid nicht mit Wasser und Soda gewaschen, sondern abgesaugt und auf porösen Thonscheiben getrocknet; es besass dann den richtigen Schmelzpunkt.

Bekanntlich hat Anschütz<sup>2)</sup> ebenfalls eine sehr bequeme Methode angegeben zur Ueberführung zweibasischer Säuren in ihre Anhydride, welche durch Erwärmen mit Acetylchlorid bewerkstelligt wird. Da sich dabei aber Essigsäureanhydrid bildet und dieses nicht so leicht fortzuschaffen ist als die bei unserem Verfahren als Nebenproduct gebildete Essigsäure, so dürfte das letztere vielleicht zur Darstellung solcher Anhydride zweibasischer Säuren den Vorzug verdienen, welche so beständig sind, dass sie durch kurzes Waschen mit kaltem Wasser nicht merklich verändert werden.

<sup>1)</sup> Franchimont, diese Berichte 12, 2059, vgl. auch Maquenne, Bull. Soc. Chim. t. 48, S. 54 u. S. 719, Ernig & Koenigs, diese Berichte 22, 1457 u. 1464.

<sup>2)</sup> Anschütz, Ann. d. Chem. 229, S. 1.

156. Felix Klingemann: Die Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn.

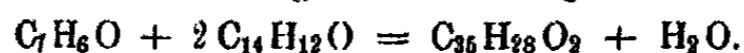
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März.)

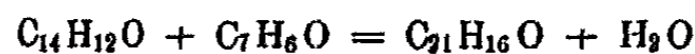
Vor kurzer Zeit hat Knoevenagel gemeinschaftlich mit Weissgerber und Klages in diesen Berichten (26, S. 436, 441 und 447) einige Mittheilungen über die Condensation von Desoxybenzoïn mit Benzaldehyd veröffentlicht. Mehrere Wochen vor dem Erscheinen dieser Arbeiten hatte ich bereits eine »Ueber die Condensation von Desoxybenzoïn mit Aldehyden und Ketonen« betitelt Abhandlung an die Redaction von Liebig's Annalen gesandt, in der einige der von den oben erwähnten Forschern beschriebene Reactionen ebenfalls erörtert werden. Im Anschluss an diese Abhandlung habe ich seitdem noch weitere Untersuchungen auf demselben Gebiet ausgeführt. Ich fühle mich nun veranlasst, über diejenigen Punkte, in denen sich die beiderseitigen Arbeiten berühren, hier kurz einige Mittheilungen zu machen. Ich verzichte darauf, an dieser Stelle auf die Einzelheiten einzugehen; dieselben finden sich zum Theil in meiner an die Annalen eingesandten Abhandlung, zum Theil werde ich sie später in derselben Zeitschrift mittheilen.

Condensation von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch alkalische Condensationsmittel. Bildung von Benzamaron.

Wie Japp und ich<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren gezeigt haben, werden Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch die Einwirkung von alkoholischem Kali im Sinne der folgenden Gleichung condensirt:



Knoevenagel und Weissgerber finden, dass der Körper  $C_{35}H_{28}O_2$ , das sogenannte Benzamaron, bei dieser Reaction in zwei isomeren Modificationen entsteht, die sie als geometrisch isomer auffassen. Es erinnert dies an die Isomerie der Bidesyle. Sie finden ferner, dass bei gemässiger Einwirkung von alkoholischem Kali die Reaction im Sinne des Schemas:



verläuft, und dass dem Körper  $C_{21}H_{16}O$  die Constitution eines Benzylidendesoxybenzoïns zukommt.

Meine Beobachtungen über diese Condensation sind die folgenden: Als Condensationsmittel bediente ich mich mit Vortheil in der letzten Zeit des Natriumäthylats. Je nach den Versuchsbedingungen können so vier Producte aus Desoxybenzoïn und Benzaldehyd erhalten werden. Dies sind: 1) Benzamaron, 2) Benzylidendesoxybenzoïn  $C_{21}H_{16}O$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2934.

3) eine Verbindung  $C_{21}H_{16}O$  von noch unbekannter Constitution vom Schmelzpunkt  $88-89^{\circ}$ , 4) Amarsäure  $C_{23}H_{22}O_3$ , resp. deren Anhydrid  $C_{23}H_{20}O_2$ .

#### Destillation des Benzamarons.

Das Benzamaron zerfällt bei der Destillation glatt im Sinne der Gleichung:



Desoxybenzoïn.

Hierbei entstehen gleichzeitig die isomeren Verbindungen  $C_{21}H_{16}O$ , nämlich das bei  $101^{\circ}$  schmelzende Benzylidendesoxybenzoïn und der eben erwähnte bei  $88-89^{\circ}$  schmelzende Körper. Das erste wurde als ungesättigtes Keton erkannt: 1) Durch die Reduction, die zu einem bei  $118^{\circ}$  schmelzenden Dihydroproducte führte, das wohl mit dem im reinen Zustand bei  $120^{\circ}$  schmelzenden Benzylidesoxybenzoïn<sup>1)</sup> identisch ist; diese Reduction auszuführen, war Knoevenagel und Weissgerber nicht gelungen. 2) Durch die Darstellung eines bei  $166-167^{\circ}$  schmelzenden Hydrazons (Schmelzpunkt nach Knoevenagel und Weissgerber  $163-164^{\circ}$ ). Dass dies Keton mit dem Benzamaron noch in nahem Zusammenhang steht, wurde dadurch bewiesen, dass es gelang, es mit Hilfe von Natriumäthylat wieder mit Desoxybenzoïn zum Benzamaron zu vereinigen. Der andere Körper ist weder ein Keton, noch ein Alkohol, denn er reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Essigsäureanhydrid. Es gelingt nicht, aus ihm Benzamaron zu regeneriren. Er enthält aber noch dasselbe Kohlenstoffskelett, wie das Benzylidendesoxybenzoïn, denn er kann, wie unten beschrieben wird, in dies übergeführt werden.

#### Condensation von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd durch Salzsäure.

Um auch durch die Synthese zu beweisen, dass in dem bei  $101^{\circ}$  schmelzenden Keton Benzylidendesoxybenzoïn vorliegt, stellte ich es durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Desoxybenzoïn und Benzaldehyd dar. Auf demselben Wege haben Klages und Knoevenagel den Körper erhalten. Sie finden, dass das Hauptproduct der Reaction eine bei  $180-182^{\circ}$  schmelzende Verbindung der Formel  $C_{21}H_{17}OCl$  ist, aus der durch die Einwirkung von Alkali Benzylidendesoxybenzoïn gebildet wird. Es gelang ihnen nicht, die niedriger schmelzenden Nebenproducte der Reaction in reinem Zustande zu isoliren, denn sie fanden, dass deren Schmelzpunkt zwischen  $145-167^{\circ}$  schwankten.

Meine Beobachtungen weichen von denen von Klages und Knoevenagel in mehreren Punkten ab. Ich konnte vier Körper

<sup>1)</sup> V. Meyer und Oelkers, diese Berichte 21, 1296.

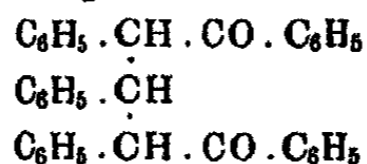
von constantem Schmelzpunkt aus dem Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Desoxybenzoin und Benzaldehyd isoliren, nämlich: 1) eine Verbindung  $C_{21}H_{17}OCl$ , die stets scharf bei  $172^{\circ}$  schmolz, 2) eine ebenso scharf bei  $135^{\circ}$  schmelzende Verbindung der Formel  $C_{21}H_{17}OCl$ , 3) Benzylidendesoxybenzoin, 4) die damit isomere Verbindung  $C_{21}H_{16}O$ .

Einwirkung von Salzsäure auf die beiden Verbindungen  $C_{21}H_{16}O$ .

Beide Verbindungen  $C_{21}H_{16}O$  werden, wenn man ihre Lösungen in Eisessig mit Salzsäure sättigt, in Chlorwasserstoffadditionsproducte übergeführt. Hierbei liefert das Benzylidendesoxybenzoin zum grössten Theil den bei  $172^{\circ}$ , zum geringeren Theil den bei  $135^{\circ}$  schmelzenden Körper, die isomere Verbindung  $C_{21}H_{16}O$  dagegen fast nur den bei  $172^{\circ}$  schmelzenden. Da aus diesem das ungesättigte Keton erhalten wird, kann so die bei  $88-89^{\circ}$  schmelzende Verbindung in das Keton übergeführt werden.

#### Constitution des Benzamarons.

Weder durch die von Japp und mir aufgefundene Bildungsweise des Benzamarons, noch durch sein Verhalten Hydroxylamin gegenüber, das Knoevenagel und Weissgerber beschreiben, halte ich die Constitution des Benzamarons für bewiesen. Auch der Umstand, dass die von diesen Forschern angenommene Formel:



mit dem Auftreten von Raumisomeren nicht im Widerspruch steht, scheint mir nicht überzeugend. Andere Reactionen des Benzamarons, so namentlich sein Verhalten beim Erhitzen, lassen sich weniger gut durch diese Formel deuten. Ich hoffe bald durch weitere Untersuchungen, die schon ziemlich weit gefördert sind, die bisher noch offene Frage nach der Constitution des Benzamarons zu lösen.

#### 157. Adolph Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 30. März.)

Das Studium der Terpene und ihrer Derivate hat Wallach und andere Chemiker zu der Ansicht geführt, dass eine Klasse derselben aus Reductionsproducten des Cymols sowie aus Substitutionsproducten dieser Kohlenwasserstoffe besteht. Als Hauptrepräsentanten mögen folgende Substanzen aufgeführt werden:

Hexahydrocymol : Menthol, Terpin.

Tetrahydrocymol : Terpeneol, Dihydrocarveol.

Dihydrocymol : Limonen, Carvol.

Nachdem dann durch meine Untersuchungen über die Hydroterephtalsäure der Beweis geführt war, dass die Tetra- und Dihydrotere-  
phtalsäuren je eine oder je zwei doppelte Bindungen enthalten, konnte nicht mehr bezweifelt werden, dass dieser Satz auch für die entsprechenden Derivate des Cymols Gültigkeit hat, und es war damit die Aussicht eröffnet, auf dem bei dem Studium der Hydroterephtalsäuren eingeschlagenen Wege auch zur Aufklärung der Constitution dieser Klasse von Terpenen zu gelangen.

Der leitende Gedanke bei dem Studium der Hydroterephtalsäuren war folgender. Da die Tetrahydro Säuren einfacher constituirt sind als die Dihydro Säuren, und da die Dihydro Säuren paarweise dieselben doppelten Bindungen enthalten, welche in den Tetrahydro Säuren einzeln vorkommen, so muss man letztere zuerst studiren. Um ferner zu den Tetrahydro Säuren von bestimmbarer Constitution zu gelangen, muss man von Monosubstitutionsproducten der Hexahydro Säure ausgehen, deren Natur bekannt ist. Als solches wurde die durch Substitution erhaltene  $\alpha$ -Monobromhexahydrotere-  
phtalsäure gewählt. Diese Säure war daher der eigentliche Ausgangspunkt für die Arbeit. Sie führte zunächst zu der  $\beta$ -Tetrahydrotere-  
phtalsäure, welche die doppelte Bindung in der  $\alpha, \beta$ -Stellung enthält, und sodann durch geeignete Combination der Methoden zu den übrigen Hydro Säuren.

Einen analogen Ausgangspunkt für das Studium der Hydrocymol-  
derivate würde man erhalten, wenn es gelingt, das Carvol vollständig zu einem gesättigten Alkohol zu reduciren, da die Stellung des Sauerstoffes in demselben durch Ueberführung in Carvacrol und Orthokresol bekannt ist. Dieser Alkohol — das Tetrahydrocarveol — ist im Folgenden beschrieben. Derselbe ist mit dem Menthol stellungsisomer. Da beide Alkohole secundär sind, und es nur zwei secundäre Alkohole des Hexahydrocymols giebt, so ist damit auch die Stellung des Hydroxyls im Menthol bestimmt.

#### I. Carvolgruppe.

Leuckart hat durch Behandlung des Carvols in alkoholischer Lösung mit Natrium einen Alkohol erhalten, welcher sich nach Wallach's Untersuchungen vom Tetrahydrocymol ableitet, und den er daher Dihydrocarveol nannte. Dieser noch ungesättigte Alkohol lässt sich in Form des Acetats durch Addition von Jodwasserstoff und Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in das Acetat des gesättigten Alkohols überführen.

#### Dihydrocarveolacetat.

Kocht man Dihydrocarveol mit der vierfachen Menge Essigsäure-  
anhydrid zwei Stunden lang, so bildet sich das Acetat als eine leicht



bewegliche, bei 232—234° corr. siedende Flüssigkeit. Dieselbe wird von Permanganat sofort zerstört.

#### Reduction des Dihydrocarveolacetats.

Das Acetat addirt sofort Jodwasserstoff in Eisessiglösung und bildet eine gesättigte Verbindung. Das Acetat wurde in der gleichen Menge Eisessig gelöst, mit einer Lösung von trockenem Jodwasserstoff in Eisessig, welche  $1\frac{1}{2}$  Moleküle des ersteren enthielt, versetzt, und mit Wasser gefällt. Das durch Ausäthern und Waschen gewonnene Jodhydrat wurde darauf ohne Entfernung des Aethers — um eine Zersetzung zu vermeiden — in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und Zinkstaub in sehr kleinen Portionen eingetragen mit der Vorsicht, dass die Temperatur nie über 25° stieg. Anfangs wurde geschüttelt, schliesslich liess man, als beim Eintragen von Zinkstaub nicht mehr eine Erwärmung zu bemerken war, mit einem Ueberschuss desselben über Nacht stehen, wodurch eine vollständige Entjodung erzielt wurde. Das nach dem Ausäthern mit verdünnter Natronlauge gewaschene Product besteht aus unreinem Tetrahydrocarveolacetat, welches sich bei der Destillation zersetzt. Zur Reinigung wurde es zunächst verseift, indem in die kochende alkoholische Lösung alkoholisches Kali in kleinen Portionen eingetragen wurde bis die Reaction 10 Minuten alkalisch blieb. Der ausgeätherte Alkohol wurde sodann zur Entfernung von ungesättigten Verbindungen in ätherischer Lösung mit Permanganatlösung geschüttelt bis die violette Farbe längere Zeit stehen blieb, und sodann nach geeigneter Behandlung der Aether abdestillirt. Da der so gewonnene gesättigte Alkohol sich auffallender Weise bei der Destillation unter Bildung von ungesättigten Producten zersetzt, wurde der Alkohol behufs Reinigung schliesslich in das Keton verwandelt.

#### Tetrahydrocarvol.

Schüttelt man den Alkohol nach Beckmann's<sup>1)</sup> vortrefflicher Methode mit einem Gemisch von 60 Theilen Kaliumdichromat 50 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 300 Theile Wasser, so treten dieselben Erscheinungen auf wie bei Anwendung von Menthol, indem sich zuerst eine schwarze feste Chromverbindung bildet, welche sich beim Steigen der Temperatur unter Ketonbildung verflüssigt. Das so erhaltene Keton verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit zu einer Krystallmasse, aus der man nach dem Waschen mit Aether das Keton durch Erwärmen mit Sodalösung regeneriren kann.

Das Tetrahydrocarvol siedet bei 222—223° corr. und bezogen auf den Siedepunkt 228° für Carvol. Es riecht schwach nach Kümmel und ist in alkoholischer Lösung zwei Minuten gegen Permanganat beständig.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 250, 325.

Die Bisulfitverbindung ist so unbeständig, dass sie schon durch kaltes Wasser zersetzt wird. Das Oxim krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 99—101°.

#### Dihydrocarvol.

Bei dieser Gelegenheit habe ich mir auch das Verhalten des Dihydrocarveols gegen die Beckmann'sche Mischung angesehen. Es treten dabei dieselben Erscheinungen auf, und namentlich bildet sich auch das schwarze Zwischenproduct. Das so erhaltene Dihydrocarvol sieht dem Tetrahydrocarvol ausserordentlich ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass es in alkoholischer Lösung Permanganat sofort braun färbt, und ein bei 88° schmelzendes Oxim giebt. Da ich während des Niederschreibens dieser Abhandlung von Hrn. Wallach einen Separatabdruck <sup>1)</sup> erhalten habe, worin er diesen Körper ausführlich beschreibt, kommt demselben die Priorität der Entdeckung zu.

#### Tetrahydrocarveol.

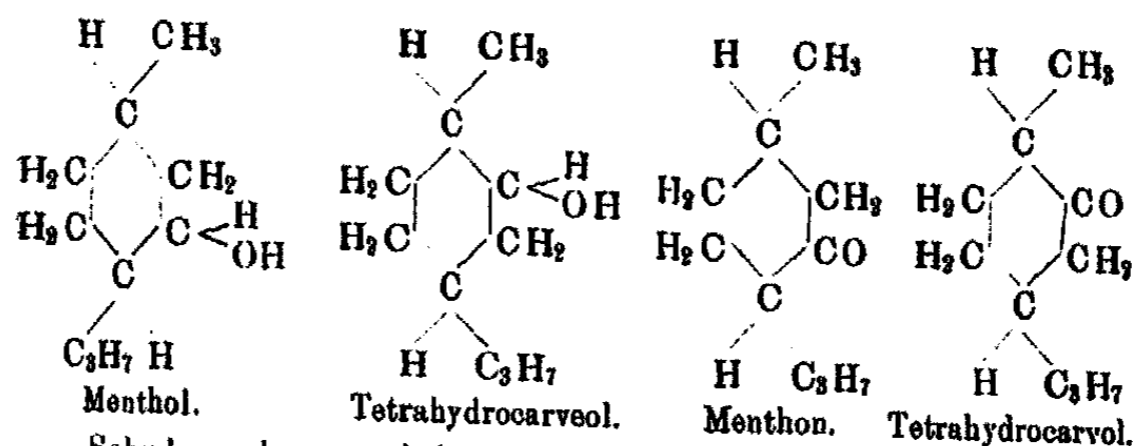
Behandelt man das gesättigte Keton in einer ätherischen über Wasser geschichteten Lösung mit Natrium, bis essigsaures Phenylhydrazin mit einer Probe nicht mehr getrübt wird, so erhält man den gesättigten Alkohol, als ein ganz dickes Oel von schwachem Geruch nach Orangenblüthen wie Dihydrocarveol. Es lässt sich wie oben gesagt nicht destilliren, ist gegen Permanganat auch in alkoholischer Lösung sehr beständig und verhält sich gegen die Beckmann'sche Lösung wie Menthol.

#### Vergleichung der Carvolgruppe mit der Mentholgruppe <sup>2)</sup>.

Carvol.	Menthol.
Carvol, siedet bei 228°, verbindet sich nicht mit Bisulfit	fehlt.
Dihydrocarvol, siedet bei 221—222° (Wallach), verbindet sich mit Bisulfit	fehlt.
Tetrahydrocarvol, siedet bei 222—223°, verbindet sich mit Bisulfit	Menthon, siedet bei 206—207°, verbindet sich nicht mit Bisulfit.
Dihydrocarveol, siedet bei 224° (Wallach)	fehlt.
Tetrahydrocarveol, nicht unzersetzt destillirbar, riecht nach Orangenblüthen	Methol, siedet bei 210°, riecht nach Pfeffermünze.

<sup>1)</sup> No. 6 der Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1893.

<sup>2)</sup> Ich habe es absichtlich unterlassen, Vorschläge zur Verbesserung der unzuweckmässigen Nomenclatur zu machen, da ich es für besser halte damit bis zur Aufklärung des ganzen Kapitels zu warten.



Sehr bemerkenswerth ist, dass der scheinbar geringfügige Stellungsunterschied zwischen der Carvol- und der Mentholreihe einen so grossen Einfluss auf das Verhalten in physikalischer und chemischer Beziehung ausübt.

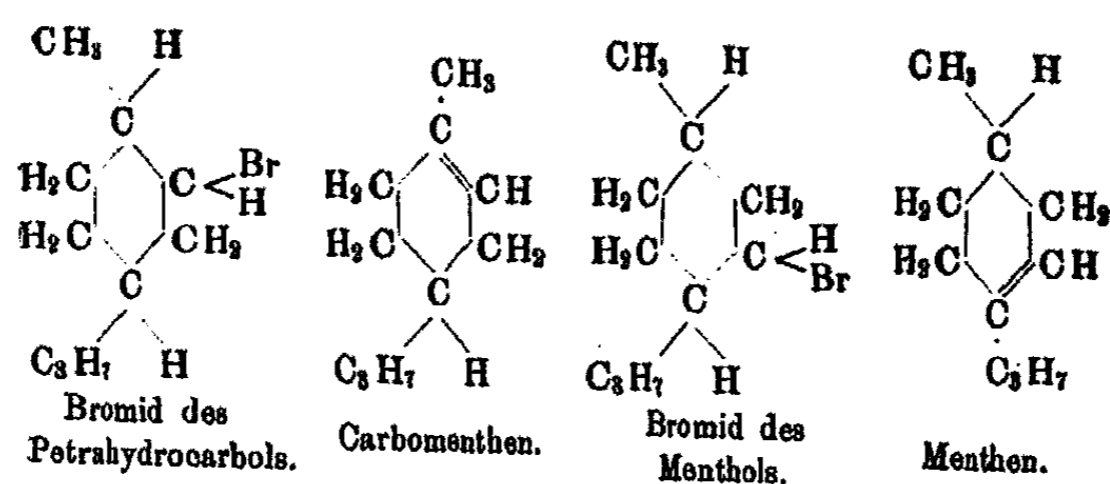
Der Siedepunkt der Carvolreihe liegt um mindestens  $10^{\circ}$  höher.

Das Menthol ist destillirbar, der der Carvolreihe angehörige gesättigte Alkohol zersetzt sich bei der Destillation, woraus hervorgehen scheint, dass der dem Methyl benachbarte tertiäre Wasserstoff lockerer gebunden ist als der dem Isopropyl zunächst stehende. Das Tetrahydrocarvol verbindet sich endlich mit Bisulfit, das Menthon nicht.

#### Carvomenthen.

Erhitzt man Tetrahydrocarveol mit wässriger, bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure zwei Stunden im Wasserbade, so erhält man das entsprechende Bromid als ein dünnflüssiges Oel, welches mit Chinolin erhitzt einen bei  $175-176^{\circ}$  corr. (bezogen auf den Siedepunkt des Paraxylols) siedenden Kohlenwasserstoff von schwachem Geruch liefert. Derselbe wird von Permanganat in alkoholischer Lösung sofort angegriffen und addirt zwei Atome Brom unter Bildung eines flüssigen Dibromides. Da das Menthen sehr viel niedriger — bei  $167^{\circ}$  — siedet, so ist dieser isomere Kohlenwasserstoff davon verschieden, und ich möchte ihn deshalb als Carvomenthen bezeichnen. Beachtenswerth ist, dass auch in der Kohlenwasserstoffreihe der der Carvolgruppe angehörige Körper höher siedet, als der der Mentholgruppe.

Durch die Bildung des Menthens aus dem Menthol und des Carvomenthens aus dem Tetrahydrocarveol wird nicht nur die Constitution dieser beiden Kohlenwasserstoffe bestimmt, sondern auch, was noch wichtiger ist, der in der Terephtalsäurereihe beobachtete Umstand, dass die den Carboxylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome leichter abgespalten werden, als die secundären, auch für die den Alkylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome der Terpene nachgewiesen. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so würden, wie ein Blick auf folgende Formeln lehrt, Menthol und Tetrahydrocarveol dasselbe Tetrahydrocymol liefern müssen.



## II. Gruppe des Limonens.

Da Wallach beobachtet hat, dass das Limonen im Stande ist, nur einen Halogenwasserstoff zu addiren, behandelte ich das Product der Einwirkung von einem Molekül Jodwasserstoff auf Limonen in Eisessiglösung in der oben beschriebenen Weise mit Zinkstaub. Es trat aber nicht, wie erwartet wurde, eine Reduction, sondern nur eine Abspaltung von Jodwasserstoff ein, so dass Limonen in der Form des Dipentens regenerirt wurde.

Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass in dem Limonen eine auf diesem Wege nicht reducirbare doppelte Bindung enthalten sein muss, und weiter, dass das Dijodhydrat bei der Reduction ein Tetrahydrocymol liefern müsse, da es unwahrscheinlich erschien, dass im Limonen zwei doppelte Bindungen von dieser Eigenschaft enthalten sind. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Behandelt man frisch vorbereitetes Limonendijodhydrat in der oben beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. Zur Reinigung wurde derselbe in das Hydrobromid verwandelt und letzteres im Vacuum fractionirt. Das bei 115° bei 25 mm Druck übergehende wurde endlich mit Chinolin destillirt.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 175°, giebt mit Brom ein flüssiges Dibromid und gleicht dem Carbomenthen derart, dass ich geneigt bin, beide Kohlenwasserstoffe für identisch zu halten, wenn auch der experimentelle Beweis noch fehlt.

Das Terpeneol ist wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol, da es mit dem Chromsäuregemisch keine schwarze Verbindung liefert. Es gelang nicht, dasselbe mit Jodwasserstoff und Zinkstaub sowie das isomere Dihydrocarveol zu reduciren, und zwar weder im freien Zustande, noch als Acetat oder als Methyläther, indem der addirte Jodwasserstoff immer durch den Zinkstaub abgespalten wurde. Es zeigt das Terpeneol daher dasselbe Verhalten wie das Dijodhydrat des Limonens.

Bei diesen Versuchen war ich genöthigt, die Methyläther der Alkohole der Terpengruppe darzustellen, da man dieselben noch nicht kennt. Man begegnet dabei der Schwierigkeit, dass Natrium und Kalium auf die Alkohole sehr schwer einwirken, dieselbe lässt sich aber umgehen.

#### Terpineolmethyläther.

Terpineol wird mit der siebenfachen Menge Toluol vermischt, darauf die flüssige Legirung von Kalium und Natrium eingetragen und mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufhört. Zweckmässig nimmt man hierbei auf ein Molekül Terpeneol ein Atom Kalium und die Hälfte des Gewichtes von letzterem an Natrium. Nach Entfernung des zurückbleibenden Natriums wird mit Jodmethyl am Rückflusskühler gelinder erwärmt, und die ganze Operation, wenn nöthig, noch einmal mit einer geringeren Menge Kalium-Natrium wiederholt. Der Terpeneolmethyläther ist eine bewegliche, bei 207—209° concentrirt siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Eisessig-Bromwasserstoff liefert damit schon in der Kälte Dipentendihydrobromid.

In analoger Weise lassen sich übrigens alle anderen ähnlichen Alkohole in die Methyläther verwandeln.

Bei diesen Versuchen, welche weiter fortgesetzt werden sollen, habe ich mich wieder der trefflichen Unterstützung des Hrn. Volliger zu erfreuen gehabt.

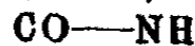
Die den obigen Versuchen zu Grunde liegende neue Reductionsmethode, welche in der äusserst vorsichtig geleiteten Einwirkung von Zinkstaub auf die Eisessiglösung der Jodide in der Kälte besteht, ist zuerst bei der mit Hülfe des Hrn. Dr. Dieckmann bewerkstelligten Reduction des Monojodhydrins des Chinits ausgebildet worden. Ich habe mit demselben auch die Anwendbarkeit der Methode auf die Körper der Campherreihe geprüft und gefunden, dass das mit Hülfe von trockner Jodwasserstoffsäure erhaltene Monojodhydrat des Pinens dasselbe Reductionsproduct liefert, wie das Bornyljodid, nämlich Dihydrocamphen. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, dass Pinen und Camphen nur durch die Stellung der doppelten Bindung, und der künstliche Campher und Bornylchlorid, als Substitutionsproducte des Dihydrocamphens, nur durch die Stellung des Chloratoms unterschieden sind. Auch diese Versuche sollen fortgesetzt werden.

158. R. Anschütz: Ueber die Bildung der Phoronsäure aus Phoron.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. März.)

Vor Kurzem ist es den Hrn. Weidel und Hoppe<sup>1)</sup> gelungen, die Mesitylsäure aus Mesityloxyd zu bereiten, wenn auch in wenig befriedigender Ausbeute. Im Vorübergehen sei bemerkt, dass die Constitutionsformel der Mesitylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , bereits



von Pinner<sup>2)</sup> abgeleitet wurde, sowie auch Pinner in derselben Abhandlung<sup>3)</sup> zeigte, dass die Mesitylsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° in eine Säure von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Mesitonsäure übergeht.

Während durch die Oxydation und andere Reactionen der Zusammenhang der Mesitonsäure und der Mesitylsäure mit dem Mesityloxyd völlig klargelegt ist, fehlt der entsprechende Nachweis für den Zusammenhang zwischen dem bei 28° schmelzenden Phoron und der Phoronsäure. Wir haben uns längere Zeit vergeblich bemüht, die Bedingungen aufzufinden, unter denen sich das Nitril der Phoronsäure aus dem bei 28° schmelzenden Phoron bildet. Manchmal erhielten wir keine Spur des schwer löslichen Nitrils, manchmal fast quantitative Ausbeuten. Schliesslich blieben wir bei folgendem Verfahren stehen, das mit Sicherheit zum Ziel führt: 10 g reines krystallisirtes Phoron, dargestellt aus Aceton und Salzsäure, wurden mit trockener, gasförmiger Salzsäure behandelt, wobei sich eine lebhafte Wärmeentwicklung bemerklich machte. Die Gewichtszunahme betrug 6 g, entspricht also etwas mehr als 2 Molekülen (5.5 g) Salzsäure auf ein Molekül Phoron. Dieses Ergebniss steht im Einklang mit Claisen's Phoronformel:



Es ist daher ganz überflüssig, dies Additionsproduct mit Wasser oder gar Natriumcarbonatlösung zu waschen, und wir kochen nach 12 stündigem Stehen die nur schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit nach dem Versetzen mit 120 g 85 procentigen Alkohols sowie 7 g gepulvertem Cyankalium 18 Stunden unter Rückflusskühlung. Die anfangs schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird allmählich braunviolett und bereits in der Hitze scheidet sich das schwer lösliche Nitril der Phoronsäure ab, das abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und durch andauerndes Erwärmen mit rauchender Salzsäure verseift wird. Aus

<sup>1)</sup> Wien. Monatsh. (1892) 13, 603.

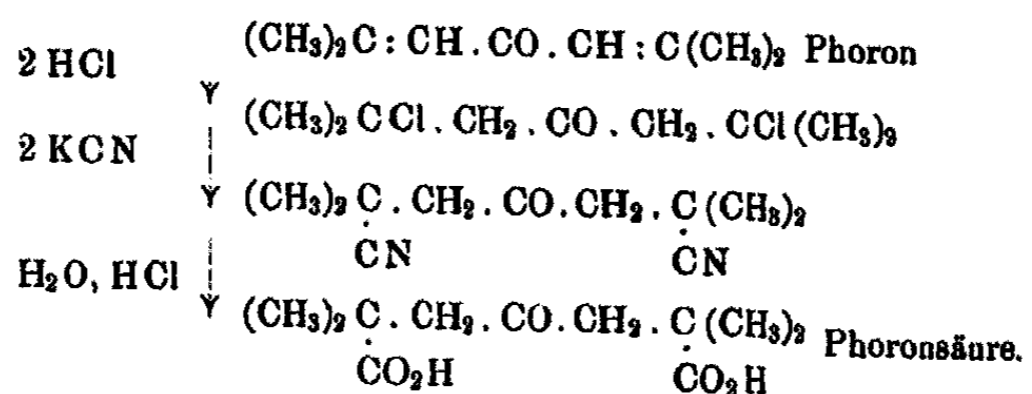
<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 584, vgl. Wien. Monatsh. 13, 604. <sup>3)</sup> l. c. 584.

10 g Phoron erhält man 13 g reine Phoronsäure, die bei 184° unter Abspaltung von Wasser schmilzt.

Eine Elementaranalyse der Phoronsäure gab folgende auf die Formel  $C_{11}H_{16}O_4$  stimmende Werthe: 57.21 pCt. C, ber. 57.39 und 7.95 pCt. H, ber. 7.33.

Das durch Erhitzen der Phoronsäure auf 190° dargestellte Anhydrid schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 132° und lieferte auf die Formel  $C_{11}H_{16}O_4$  stimmende Werthe: 62.23 pCt. C, ber. 62.26 und 7.58 pCt. H, ber. 7.55.

Die vor mehreren Jahren von dem einen von uns entwickelte Constitutionsformel der Phoronsäure erhält durch den Nachweis, dass die Phoronsäure in der That aus dem bei 28° schmelzenden Phoron erhalten werden kann, eine experimentelle Begründung, mit der auch das Verhalten der Phoronsäure bei der durchgreifenden Oxydation in Einklang steht. Damals wurde der Zusammenhang von Phoron und Phoronsäure durch folgende Formeln veranschaulicht:



Pinner oxydirte die Phoronsäure mit einer alkalischen Permanganatlösung und erhielt »eine in Wasser leicht lösliche, bei 190° unter Verflüchtigung schmelzende Säure«, deren Analysen auf die Formel  $C_6H_8O_4$ , also auf Dimethylmalonsäure stimmen. Wir führten die Oxydation mit Salpetersäure durch und konnten ohne Schwierigkeit die Bildung ansehnlicher Mengen Dimethylmalonsäure feststellen. Sollte es gelingen, aus einem Molekül Phoronsäure mehr als ein Molekül Dimethylmalonsäure zu gewinnen, so wäre damit die obige Formel der Phoronsäure bewiesen.

Die aus Phoronsäure mit Salpetersäure erhaltene Dimethylmalonsäure schmolz bei 185° unter Aufschäumen und lieferte bei der Analyse gut auf die Formel  $C_6H_8O_4$  stimmende Werthe: 0.2556 g Substanz gaben 0.4238  $CO_2$  45.22 pCt. C, ber. 45.45) und 0.1424  $H_2O$  (6.19 pCt. H, ber. 6.06).

Bonn, im März 1893.

159. C. Liebermann und A. Hartmann: Ueber die optisch activen Zimmtsäuredibromide.

[Fortsetzung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. 2. von Herrn C. Liebermann.)

Die Versuche des Einen von uns<sup>1)</sup> über die fractionirte Trennung der optisch activen Zimmtsäuredibromide mittels der Strychninsalze haben wir fortgesetzt. Dabei hat sich ergeben, dass die am angeführten Orte bereits erreichte Rechtsdrehung von  $\alpha_D = +68.3$  auch bereits die endgültige für die Rechtssäure ist, da weitere Fractionirungen für die Säure des ausgeschiedenen Salzes das gleiche Drehungsvermögen wie für die der Mutterlange ergaben. Dasselbe ist sogar, in Folge genauerer Feststellung, etwas richtiger zu  $\alpha_D = +67-67.5^\circ$  anzunehmen.

Die linksdrehende Säure haben wir jetzt in gleicher Weise auf die endgültige Grenze  $\alpha_D = -65.7^\circ$  gebracht, sodass beide entgegengesetzt drehenden Modificationen nahezu gleich stark sind. Die noch bestehende kleine Differenz hätte sich wohl noch etwas vermindert, wenn uns grössere Mengen der Linkssäure zur Verfügung gestanden hätten, zumal auch die Linkssäure von kleinen Verunreinigungen schwer zu befreien ist.

Das Strychninsalz der  $+67^\circ$  drehenden Säure haben wir analysirt, es ist wasserfrei und entspricht, wie das übrigens schon aus den fortwährenden Ergebnissen der quantitativen Zerlegung der Salze in Säure und Basis folgte, dem neutralen Salz  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_9H_8Br_2O_2$

Analyse: Ber. Procente: Br 24.92,  
Gef. » » 24.25.

Auch die zugehörige freie Säure zeigte die richtige Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8Br_2O_2$   
Procente: Br 51.95,  
Gef. » 52.39.

Bemerkenswerth ist, dass sich das Strychninsalz der Rechts- und Linkssäure schon mit blossem Auge durch ihren Krystallhabitus unterscheiden. Das der Rechtssäure bildet wasserklare flächenreiche, nach allen 3 Dimensionen ziemlich gleichmässig ausgebildete Krystalle, während das der Linkssäure zugeschärfte Säulen, bei schnellerem Krystallisiren Nadeln, bildet.

Einmal im Besitz der Strychninsalze der hochpolarisirenden Säuren lässt sich die Zerlegung des inactiven Zimmtsäuredibromide in die activen Modificationen wesentlich beschleunigen, indem man in die richtig gestellte Lösung (z. B. 20 g inactive Säure 11.2 g Strychnin

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 245.



312 ccm Alkohol) einige Krystallsplitter des Strychninsalzes der höchstpolarisirenden Rechts- oder Linkssäure einrührt. Mit dieser Hülfe, die man immer wieder auf die aus den Anschüssen freigemachten Säuren erneuert, gelangt man beiderseits in 4—5 grösseren Sprüngen zu der Endpolarisation. Gegen die frühere Methode ist dies Arbeiten viel bequemer und expeditiver, indem es namentlich das früher so lästige fortwährende Freimachen der Säure aus den alkoholischen Mutterlaugen umgeht. Diese, deren Gehalt und Drehungsvermögen stets aus der leicht feststellbaren Menge des ausgeschiedenen Salzes und des Drehungsvermögens seiner Säure bekannt sind und im Auge behalten werden, werden nämlich durch Einschlemmen der nöthigen Strychninmengen immer wieder auf das richtige Verhältniss von Base und Säure gebracht, und von Neuem mit Krystallen von hochpolarisirendem Salz versetzt. Die Ausscheidung vollzieht sich am besten, wenn man die beschickten Kolben jedesmal ca. 20 Stunden ruhig stehen lässt; die ausgeschiedene Salzmenge (ca.  $\frac{1}{4}$  der vorhandenen Gesamtsäure enthaltend) ist dann zwar geringer, enthält aber um so viel höher polarisirende Säure, als wenn man durch Schütteln oder weitere Verminderung der Alkoholmenge eine zwar reichlichere Ausscheidung ( $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  der Gesamtsäure enthaltend) von indessen weit geringerem Drehungsvermögen der Säure hervorruft. Dauernd lassen sich allerdings Ausscheidungen mit dem gleichnamigen Salz nicht bewerkstelligen; z. B. wird das Salz der Rechtsäure bei drittmalig aufeinanderfolgender Anwendung fast unwirksam, weil sich durch Fortnahme der Rechtsäure aus der Lösung die Linkssäure in der Mutterlauge zu sehr anreichert, z. B. auf  $-25^{\circ}$  gekommen ist. An diesem Punkt angelangt wird jetzt das Salz der Linkssäure zum Anregen benutzt, und dadurch Anschüsse dieser Drehungsrichtung erhalten. Nach mehrmaligem Hin und Her gelangt man an einen sehr unbefriedigenden Punkt, nämlich wenn die Mutterlauge Säure  $+$  oder  $-8$  bis  $10^{\circ}$  polarisirt, und durch den langen Gebrauch das Mischungsverhältniss der Einzelbestandtheile auch etwas ungenau geworden ist. Dann bringt in jedem Fall zwar jedes der beiden Salze eine ihm gleichnamige Ausscheidung hervor, aber stets sehr träge und in geringer Menge; überlässt man solche Lösungen sich selbst, so sieht man auch wohl die Krystalle der Links- neben denen des Rechtssalzes sich abwechselnd bilden.

An dieser Stelle, die wir einmal erst erreichten, nachdem wir fast 5 Wochen je zweitägige Ernten der Lösung entnommen hatten<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Sämmtliches im Prozess verwendete Strychnin wird bei diesem Verfahren sehr leicht immer wieder gewonnen, indem man die vom Aether befreiten salzsauren Lösungen (vom Ausäthern der Säuren) mit Ammoniak fällt. Man erhält dabei das Strychnin gleich in der für die Wiederverwendung geeigneten Form, in der man es unter Wasser aufbewahrt. Das Gewicht des Strychnins ist jedesmal aus dem leicht feststellbaren des mit ihm verbundenen Zimmtsäuredibromids bekannt.

thut man am besten, die Säuren, wie früher angegeben, aus der Lösung frei zu machen, und nachdem man sie durch Digestion mit kaltem Schwefelkohlenstoff gereinigt hat, welcher kleine Mengen durch Bromwasserstoffabspaltung gebildeter Monobromzimmtsäure fort-löst, sie von Neuem im richtigen Verhältniss anzusetzen.

Hat man dagegen bereits höher polarisirende Säure (z. B. von 40 — 50°) in Lösung, so wirkt das Einstreuen des gleichnamigen Strychninsalzes fast momentan (des von entgegengesetztem Vorzeichen dagegen gar nicht), so dass diese Reaction einen eleganten Vorlesungs-versuch abgiebt.

Die neutralen Strychninsalze der Zimmtsäuredibromide, wie sie stets zur Abscheidung kommen,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_9H_8Br_2O_2$ , sind sämtlich in kaltem Alkohol sehr schwer, fast unlöslich, dagegen sind die sauren Salze,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2 C_9H_8Br_2O_2$ , wie aus den Ver-suchen hervorgeht, leicht löslich. Es muss aber auch noch höher saure Salze, wahrscheinlich  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 4 C_9H_8Br_2O_2$  geben, denn setzt man die dementsprechende Menge trockener Säure zu einem der unter Alkohol befindlichen, neutralen Salze, so gehen sie sofort in Lösung; daher fällt aus einer Lösung, die zu wenig Strychnin enthält, auch nach dem Einrühren von Salz der höchst polarisenden Säuren nichts aus. Der ganze Mechanismus unserer Reaction zur Trennung der optisch activen Zimmtsäuredibromide lässt sich demnach so auffassen, dass 1 Mol. Strychnin sich zunächst mit 2 Mol. der in-activen Säure (eben ihrem racemischen Molekül) zum sauren Salz verbindet, und in Lösung befindet. Von diesen beiden Säuremole-külen ist aber das eine ein Rechts-, das andere ein Linksmolekül; mit der Zeit bewirkt nun die grössere Verwandtschaft des link-drehenden Strychnins zum Rechtsmolekül die Abscheidung von neu-tralem Salz des Rechtssäure, welches daher auch stets das Product der freiwilligen Ausscheidung ist. Der Zustand der Salze in der Lösung ist aber dabei ein so labiler, dass schon Krystallanregung ge-nügt, um die genannte Ausscheidung zu begünstigen (beim Einstreuen von Rechtssalz), oder das Strychnin zur theilweisen Verbindung mit dem Molekül Linkssäure (beim Einstreuen von Linkssalz) zu be-wegen. Dass die letztere Combination einen gewissen Widerstand in der Gleichnamigkeit der Drehung von Base und Säure zu überwinden hat, macht sich praktisch darin geltend, dass unter sonst gleichen Be-dingungen die Ausscheidung des Linkssalzes stets beträchtlich lang-samer und weniger vollständig verläuft als die des Rechtssalzes.

Ob, wie der Eine von uns (a. a. O.) als möglich andeutete, 4 optisch active Zimmtsäuredibromide oder deren nur 2 existiren, können wir noch nicht entscheiden. Wir neigen aber eher zur gegentheiligen Ansicht, weil es uns bisher noch immer gelang, aus niedrig polari-sirenden Fractionen, auch wenn sie Reste vielfacher Fractionirung

waren, von Neuem hochpolarisirende Säuren zu gewinnen. Entschieden wird die Frage erst dann sein, wenn wir nahezu das Gesamtmaterial bis zur Drehungsconstanz aller Einzelfractionen zerlegt haben werden. Dies erfordert aber noch viel Zeit und Arbeit, da wir nach zweimonatlicher unterbrochener Fractionirung erst zu folgenden Fractionen gelangt sind:

P l u s			M i n u s		
Gramm	$\alpha_D = +$	$g \times \alpha_D$	Gramm	$\alpha_D = -$	$g \times \alpha_D$
15	64-67°	+980	2	65	-130
3.4	56	190	5	56	280
2	42	84	4	50	200
7.5	17	123	10	40	400
7	11	77	10	20	200
8	8	64	16	16	260
			18	10	180
45		+1518	65		-1650

Aber selbst nach voller Ueberführung des Materials in die beiden höchtpolarisirenden Bestandtheile bleibt der Zweifel, ob hier nicht vielleicht nur die dem Strychnin gesteckte Grenze der Trennung erreicht ist, während andere Alkaloide weitere Zerlegung veranlassen könnten. Wir haben daher versucht, die höchtpolarisirende Linkssäure mit einem rechtsdrehenden Alkaloid (Cinchonin) und die höchtpolarisirende Rechtssäure mit einem neuen linksdrehenden Alkaloid (Chinin) zu combiniren, doch waren diese Versuche wenig erfolgreich, und keines der Alkaloide zeigte gleich günstige Eigenschaften wie das Strychnin.

Das Rechtszimmtsäuredibromid haben wir, um einige seiner Abkömmlinge mit denen der inactiven Säure zu vergleichen, noch in die Aether übergeführt. Dabei zeigte sich, dass die Rechtssäure, in Aethylalkohol gelöst, der dann mit Salzsäuregas gesättigt wurde, in der Kälte sich ebensowenig (in 24-30 Stunden) verestert, wie die inactive Säure; mit Methylalkohol geht die theilweise Veresterung schon in der Kälte bei beiden Säuren gleichmässig unter Ausscheidung des schwerer löslichen Esters vor sich. Vollständige Veresterung erreicht man in beiden Fällen leicht, wenn man die mit Salzsäuregas gesättigten methylalkoholischen Lösungen ca. 3 Stunden im Rohr im Wasserbad erhitzt. Der Schmelzpunkt des Methylesters lag bei der Rechtssäure bei 115°, etwa 2° niedriger als für das inactive Zimmtsäuremethylesterdibromid; die kleine Differenz ist aber wohl nur auf eine spurenweise Verunreinigung des activen Esters zurückzuführen. Er polarisirte in Aether-Chloroformmischung  $\alpha_D = +56.8^\circ$ .

Die krystallographische Untersuchung der vorbeschriebenen activen Säuren, Ester und Strychninsalze hat Hr. Privatdozent Dr. A. Fock gütigst übernommen. Vorläufig theilt er mir darüber Folgendes mit.

Die Krystallform des Links-Zimmtsäuredibromids stimmt mit derjenigen der Rechtsverbindung hinsichtlich der geometrischen und optischen Constanten vollständig überein, und im Allgemeinen zeigen die beiden Körper auch dieselben Flächen, jedoch sind manche Anzeichen vorhanden, dass hier Hemiëdrie vorliegt und dass zwischen denselben ähnliche Beziehungen bzw. Unterschiede bestehen, wie wir sie bei der Rechts- und Linkweinsäure kennen.

Die Krystallform des inactiven Zimmtsäuredibromids besitzt gleichfalls ganz ähnliche Constanten, wie diejenigen der activen Körper und wahrscheinlich besteht in dieser Hinsicht völlige Identität, jedoch treten hier bei der inactiven Substanz andere Flächen auf, und deshalb wird eine eingehendere Untersuchung nöthig, bevor sich eine definitive Entscheidung fällen lässt.

160. C. Liebermann und H. Finkenbeiner: Ueber optisch actives Zimmtsäuredichlorid.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Februar von Hrn. Liebermann.)

Das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid sowie sein Methylester (Schmp. 100—101°) sind ebenso optisch inactiv wie die entsprechenden Dibromide. Die Spaltung in zwei optisch active Zimmtsäuredichloride ist uns aber auch hier mittels der Strychninmethode gelungen. Man wendet gleicherweise 2 Mol. Zimmtsäuredichlorid auf 1 Mol. Strychnin an, muss aber die Alkoholmenge möglichst beschränken (z. B. 30 g Dichlorid, 23 g Strychnin 300 cem Alkohol). Eine freiwillige Ausscheidung trat auch nach 20 stündigem Stehen nicht ein. Eine solche liess sich aber durch Einstreuen einiger Krystalle Strychninsalz des Zimmtsäuredibromids ( $\alpha_D + 67^\circ$ ) herbeiführen. Zur weiteren Trennung arbeiteten wir theils nach der früher von dem Einen von uns (a. a. O.) theils nach der in der vorstehenden Abhandlung angegebenen Methode. Im Allgemeinen erfolgen hier alle Ausscheidungen sehr viel langsamer und spärlicher als beim Dibromid. Für das Rechtszimmtsäuredichlorid gelangten wir durch viermaliges Umfractioniren zur Drehung  $\alpha_D = +67.3^\circ$  (0.7 g); bei der Linkssäure stehen wir vorläufig noch bei  $\alpha_D = -44^\circ$  (1.2 g). Ob  $+67^\circ$  die Grenze des Drehungsvermögens bezeichnet, muss die weitere Untersuchung lehren. Auch hier ist das ausgeschiedene Strychninsalz stets das neutrale  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_9H_8Cl_2O_2$ , wie der relative Gehalt an Säure und Basis sowie die Analyse des Salzes einer Säure  $\alpha_D = +60^\circ$  zeigte:

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_9H_8Cl_2O_2$ .

Procents: Cl 12.81.

Gef. » » 12.35.

auch besass die zugehörige Säure, welche in ihren Eigenschaften der inactiven durchaus gleicht, die richtige Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $C_9H_5Cl_2O_2$ .

Procente: Cl 32.36.

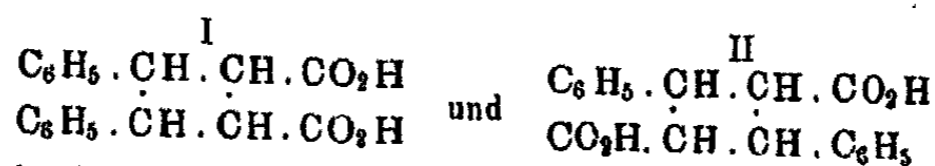
Gef. » » 31.83.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

161. C. Liebermann und H. Sachse: Zur Constitution der Truxillsäuren (II).

(Eingegangen am 30 März).

Wie der Eine von uns, diese Berichte 23, 2516, näher entwickelt hat, lässt sich die Theorie der vier bekannten Truxillsäuren auf Raumisomerien zurückführen, deren je mehrere für die beiden, auch structurisomeren, Formeln:



möglich sind. Dass die  $\beta$ -Truxillsäure unter die Raumisomeren der Formel I fällt, wurde schon früher <sup>1)</sup> dadurch bewiesen, dass diese Säure bei der Oxydation Benzil liefert.

Als weitere Schlussfolgerung aus dieser Constitutionsauffassung der  $\beta$  Säure ergibt sich, dass ihre Carboxylgruppen sich an benachbarten Kohlenstoffen (cis/cis oder trans/trans oder cis/trans) befinden müssen. Sie sollten demnach, namentlich für den Fall, dass sie beide auf derselben Seite der Ringebene des Tetramethylens liegen, die Eigenschaften der beiden Carboxyle der Phtalsäure haben.

Diese Schlussfolgerung wird durch die nachstehend mitgetheilten Versuche bestätigt, welche für die  $\beta$ -Truxillsäure ausser dem bereits früher beschriebenen Anhydrid, das als ein inneres erkannt wurde, das entsprechende Anil, Phenylhydrazid und Fluoresceïn lieferten. Vergleichsweise mit der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Truxillsäure angestellte Versuche ergaben, dass das aus  $\alpha$ -truxillsaurem Natron und  $\alpha$ -Truxillsäurechlorid erhaltliche <sup>2)</sup> wahre Anhydrid der  $\alpha$ -Truxillsäure ein aus mehreren Molekülen der Säure bestehendes »äusseres« Anhydrid ist, das mit Resorcin keine Spur eines Fluoresceïns liefert, während die  $\gamma$ -Säure zwar noch ein inneres Anhydrid, aber kein Anil und kein Fluoresceïn giebt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2253.

<sup>2)</sup> L. W. Drory. Ueber Truxillsäuren. Dissertation (Berlin 1889).

Die Molecularbestimmungen des  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Truxillsäureanhydride nach der Gefrierpunktmethode wurden in Benzollösung ausgeführt, in welchem Mittel die Verbindungen sehr leicht löslich sind.

Das  $\beta$ -Anhydrid<sup>1)</sup> ergab:

Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ . Mol. 278.  
Gef. » 289.

Das bereits von Homans<sup>2)</sup> mit gleichem Resultat untersuchte  $\gamma$ -Anhydrid ergab:

Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ . Mol. 278.  
Gef. » 282.

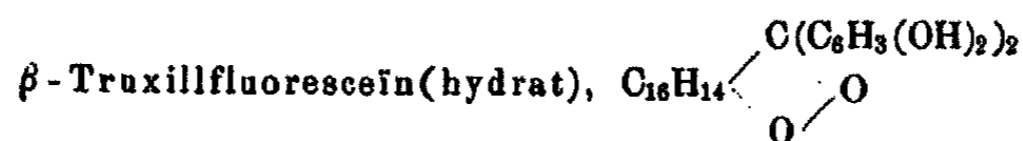
Das  $\alpha$ -Anhydrid ergab:

Ber. für  $(C_{38}H_{30}O_7)_3$ . Mol. 1712.  
Gef. » 1655, 1751.

Der letztere Versuch zeigt jedenfalls, dass das  $\alpha$ -Anhydrid kein inneres wie die beiden voranstehenden ist. Ob man dem  $\alpha$ -Anhydrid darum schon die hohe Molecularformel zuschreiben darf, zu welcher der Versuch führt, bleibt wohl zunächst am Besten dahin gestellt.

Erwähnung verdient jedoch, dass Anschütz<sup>3)</sup> für das Salicylid und Homosalicylid durch die Gefrierpunktmethode zu ähnlichen hochmolecularen Formeln (z. B.  $[C_7H_4O_2]_4$ ) gelangt ist.

Der  $\alpha$ -Säure dürfte wegen dieses Anhydrids, sowie wegen der Truxonbildung<sup>4)</sup> eine der stereochemischen Formeln No. 2, 5 oder 6 der Tabelle, diese Berichte 23, 2516, zukommen.



Erhitzt man  $\beta$ -Truxillsäure oder besser deren Anhydrid mit dem gleichen bis anderthalbfachen Gewicht Resorcin im offenen Kölbchen auf  $240^\circ$ , so färbt sich die Schmelze alsbald tief rothbraun. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde lässt man erkalten, zieht mit kochendem Wasser überschüssiges Resorcin aus und behandelt die hinterbleibende Masse mit

<sup>1)</sup> Das aus  $\beta$ -Truxillsäure, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid dargestellte  $\beta$ -Truxillsäureanhydrid wird zweckmässig in der Weise auf die reine Verbindung verarbeitet, dass man das Reaktionsgemisch in kalt gehaltene überschüssige Sodalösung einträgt, und damit solange unter Abkühlen schüttelt, bis das Anhydrid als lockeres, schneeweisses Pulver hinterbleibt. Dies wird schnell mit Wasser ausgewaschen, auf Porzellan vollständig trocken gesaugt, in kaltem Benzol gelöst, vom Rückstande abfiltrirt und mit Ligroin gefällt. Man erzielt so leicht nahezu die Hälfte der Säure an Anhydrid; der Rest lässt sich als  $\beta$ -Säure wiedergewinnen.

<sup>2)</sup> J. J. Homans, Dissertation (Berlin 1890).

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 273, 98.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 782.

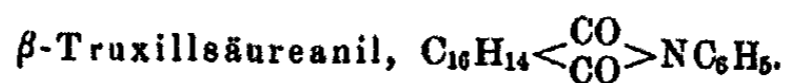
kochendem Barytwasser. In letzteres geht das gebildete Truxillfluoresceïn, welches ein sehr leicht lösliches Baryumsalz bildet, über, während die unverändert gebliebene  $\beta$ -Truxillsäure wegen der Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes schon grossentheils zurückbleibt. Aus dem Filtrat, welches die schön grüne Fluorescenz in grösster Intensität zeigt, wird durch Salzsäure das Truxillfluoresceïn in gelben Flocken gefällt.

Da die Verbindung in Alkohol, Aceton, Eisessig ungemein löslich ist — unlöslich ist sie in Benzol — und daraus nicht krystallisirt, reinigt man sie am Besten durch noch 1--2malige gleiche Behandlung mit Barytwasser. Nachdem sie durch längeres vorsichtiges Trocknen im Vacuumexsiccator sorgfältig von Feuchtigkeit befreit ist, lässt sie sich bei 70° ohne Verharzung bis zur Gewichtsconstanz trocknen.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{24}O_6$ .

Proc.: C 75.00, H 5.00  
Gef. » » 74.42, » 4.96.

Truxillfluoresceïn stellt ein amorphes, braunrothes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das in allen alkalischen Flüssigkeiten mit der bekannten Fluorescenz löslich ist. Die Lösung in Alkohol reagirt auf Lakmuspapier schwach sauer.



Wird  $\beta$ -Truxillsäureanhydrid mit etwa dem doppelten Gewicht Anilin etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse krystallinisch. Nachdem das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure, etwa unangegriffene Truxillsäure durch verdünntes Alkali fortgeschafft und die Substanz in der Kälte sorgfältig getrocknet ist, wird sie in wenig Benzol aufgenommen und durch Ligroïn zum Auskrystallisiren gebracht. Nach nochmaligem Umkrystallisiren ist sie rein. Sie schmilzt bei 180°. Aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, krystallisirt sie in feinen, farblosen Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{19}NO_2$ .

Procente: C 81.59, H 5.38, N 3.96.  
Gef. » » 81.76, » 5.76, » 4.28.

Die Molecularbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ergab:

Ber. Mol. 353.  
Gef. » 351.

In verdünntem, wässrigen Alkali ist  $\beta$ -Truxillanil unlöslich, beim längeren Kochen mit alkoholischem Kali wird es in  $\beta$ -Truxillsäure und Anilin zerlegt.

$$\beta\text{-Truxillanilsäure, } C_{16}H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$$

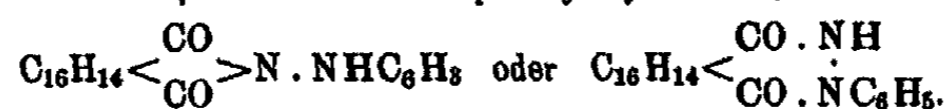
Fügt man zu einer kalten concentrirten Lösung des Anils in Alkohol alkoholisches Kali in der Kälte, so ist nach einiger Zeit alles in Wasser löslich geworden. Durch Salzsäure fällt die Anilsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus. Von der Truxillsäure unterscheidet sie sich leicht durch ihren Stickstoffgehalt und ihre Löslichkeit in kaltem Barytwasser, welche man zur Trennung und Reinigung benutzen kann. Die Substanz, aus wässrigem Aceton umkrystallisirt, schmilzt bei 197°.

Ihr Baryumsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(C_{16}H_{14}NO_2)_2Ba$ .

Procente: Ba 15.62.

Gef. » » 15.41.

$$\beta\text{-Truxillsäurephenylhydrazid,}$$


Wird eine concentrirte Lösung von  $\beta$ -Truxillsäure (1 Theil) in Eisessig mit ( $\frac{1}{2}$  Theil) Phenylhydrazin vermischt, und auf dem Sandbade angewärmt, so tritt alsbald eine heftige Reaction ein, bei der der Eisessig lebhaft ins Sieden geräth, und die Masse tief roth wird und sich verdickt. Allmählich wird dieselbe wieder heller und flüssiger und die Reaction erscheint beendet. Die Reactionsmasse kocht man zunächst mit etwas Alkohol aus, in den die Verunreinigungen übergehen. Das nun weiss zurückbleibende Reactionsproduct wird in siedendem Eisessig gelöst, aus dem es beim Erkalten ziemlich vollständig in wasserklaren Formen auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 218°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 78.26, H 5.43, N 7.61.

Gef. » » 78.04, » 5.83, » 8.23.

Die  $\beta$ -Truxillsäure<sup>1)</sup> verhält sich also der Phtalsäure ganz analog, zum Unterschied von ihren Stereoisomeren. Ihr kommt daher eine

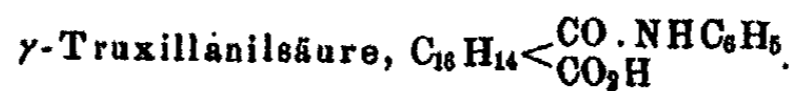
<sup>1)</sup> Gelegentlich dieser  $\beta$ -Truxillsäurederivate möchte ich meine frühere (diese Berichte 21, 2348) Angabe über den  $\beta$ -Truxillsäureäthylester verbessern. Dieser war damals als Flüssigkeit beschrieben worden, erstarrte aber diesmal in der Winterkälte. Durch diese Krystalle wurde auch eine von früher noch vorhandene Probe des flüssigen Aethers fest. Der Schmelzpunkt liegt bei 47°. Es besteht daher derselbe Schmelzpunktsunterschied zwischen den Aethyl- wie zwischen den Methylestern der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillsäure:

	$\alpha$ -Truxillsäure	$\beta$ -Truxillsäure
Methylester . . . . .	174	76
Aethylester . . . . .	146	47



der in der Tabelle (diese Berichte 28, 2516) als No. 1, 3 oder 10 bezeichneten Stereoformeln zu.

Einige vergleichende Versuche mit der  $\gamma$ -Säure folgen noch hierunter, für die  $\alpha$ - und  $\delta$ -Säure werden die Versuche fortgesetzt. Diese Versuche sind auch darin von Interesse, dass sie immer von Neuem die Truxillsäure als die Dimolecularen der Zimmtsäure bestätigen.



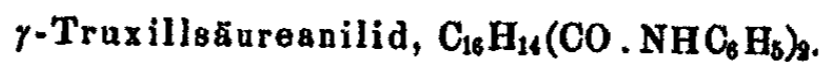
Kocht man  $\gamma$ -Truxillsäureanhydrid mit Anilin, so wird keine Wasserabspaltung sichtbar, und die Masse erstarrt beim Erkalten nicht. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure bleibt die neue Substanz als weisses Pulver zurück, das in kalter Sodalösung löslich, demnach eine Säure ist. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, stellt es sich in schönen Nadeln dar, die bei  $220^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{21}NO_3$ .

Procente: C 77.63, H 5.66, N 3.77.

Gef. » » 78.01, » 5.95, » 3.68, 3.77.

Beim Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat erhält man aus der Säure das Baryumsalz, welches in Wasser mässig lösliche Nadeln bildet.



Der rohen  $\gamma$ -Truxillanilidsäure ist bisweilen eine kleine Menge einer in Soda unlöslichen Substanz beigemischt, welche auf diese Weise leicht abgetrennt, und dann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt werden kann, aus dem sie in schönen, bei  $255^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten wird. Dieselbe ist nicht das Anil, sondern das Dianilid.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{23}N_2O_2$ .

Procente: C 80.72, H 5.83, N 6.28.

Gef. » » 81.46, » 6.19, » 6.31, 6.38.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 162. A. Holt und J. Baruch: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Behenolsäure.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 30. März.)

Behenolsäure wird von reiner conc. Schwefelsäure sofort unter Erwärmung und unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure tiefbraun gelöst<sup>1)</sup>. Nach etwa dreistündigem Stehen wird das Reac-

<sup>1)</sup> Das gleiche Verhalten zeigt auch die Stearolsäure.

tionsgemisch in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene graugrüne Gerinnsel mit Wasser gewaschen, bis die Farbe hellgelb geworden ist. Die Substanz wird hierauf in Alkohol gelöst, von geringen Mengen gleichzeitig entstandener Dioxybehensäure (Schmelzp. 132°) filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Sie scheidet sich in schönen weissen Blättchen aus, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind. Schmp. 83°. Die Analyse, sowie die weitere Untersuchung ergab, dass eine Säure von der Formel  $C_{22}H_{40}O_3$  vorlag, welche also ein Atom Sauerstoff mehr enthält als die Behensäure, und aus dieser durch Oxydation entstanden ist, wobei die Schwefelsäure den Sauerstoff lieferte. Letzterer ist jedenfalls an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome getreten, sodass der Säure die Constitution  $C_{19}H_{39} \cdot C = C \cdot CO_2H$  zukommen muss<sup>1)</sup>. Sie enthält dann eine



äthylendioxyartige Bindung und muss der Theorie von Wislicenus zufolge als Oxybrassidinsäure bezeichnet werden, weil nach dieser aus einer Verbindung mit dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffe durch Lösen eines Valenzenpaares nur eine Substanz von plansymmetrischer Configuration entstehen kann.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{40}O_3$ .

Proc.: C 75.00, H 11.36.

Gef. » » 74.58, » 11.79.

Oxybrassidinsäures Silber,  $C_{22}H_{39}O_3Ag$ , wird erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des oxybrassidinsäuren Ammoniaks mit alkoholischem Silbernitrat in der Siedhitze. Es ist ein weisses, lichtbeständiges Krystallpulver, welches in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Zur Analyse wurde es bei 105° getrocknet.

Analyse: Ber. f.  $C_{22}H_{39}O_3Ag$ .

Proc.: Ag 23.52.

Gef. » » 23.49.

Bei gewöhnlicher Temperatur addirt die Oxybrassidinsäure kein Brom, woraus jedoch nicht auf die Abwesenheit der Doppelbindung geschlossen werden kann. Eine Hydroxylgruppe liess sich nicht nachweisen, weder durch Acetylieren, noch durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid.

Concentrirte Schwefelsäure ist auf die Verbindung ohne jede Einwirkung, auch bei andauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade: eine weitere Oxydation findet hierbei also nicht statt.

Wird das Reaktionsgemisch von Behensäure und conc. Schwefelsäure in absoluten Alkohol eingegossen, oder wird die fertige Mono-

<sup>1)</sup> Dass die 3fache Bindung in der Behensäure zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoff liegt, ist keineswegs bewiesen und hier nur der einfacheren Schreibweise wegen vorläufig angenommen.

oxybrassidinsäure in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas esterificirt, so entsteht in beiden Fällen der Aethylester der Dioxybrassidinsäure<sup>1)</sup>,  $C_{19}H_{39}.C(OH)=C(OH).CO_2.C_2H_5$ , welcher in schönen farblosen Krystallblättchen vom Schmp.  $54^{\circ}$  krystallisirt:

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{45}O_4$ .

Proc.: C 72.37,

H 11.55.

Gef. » » 72.26, 72.90, 72.11, » 11.78, 11.88, 11.78.

Auch diese Verbindung addirt bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom und lässt sich weder acetyliren noch benzoyliren. Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift, unter Rückbildung der Monoxybrassidinsäure vom Schmp.  $83^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{39}O_3$ .

Proc.: C 75.00, H 11.36.

Gef. » » 74.71, » 11.74.

Essigsaurer Phenylhydrazin oder freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ist auch bei mehrstündigem Kochen ohne Einwirkung auf die Oxybrassidinsäure. Lässt man dagegen im Oelbade bei  $150^{\circ}$  reines Phenylhydrazin auf Oxybrassidinsäure einwirken, so geht unter Aufschäumen und Ammoniakentwicklung 1 Molekül Phenylhydrazin in Reaction. Das in Aether gelöste Product wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und nach Verjagen des Aethers aus Alkohol krystallisirt. Das entstandene Oxybrassidinsäurephenylhydrazid,  $C_{19}H_{39}.C : C.CO.N_2H_3C_6H_5$ , hat den Schmelzpunkt  $111^{\circ}$ .



Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{46}N_2O_3$ .

Procente: C 76.02, H 10.40, N 6.33.

Gef. » » 76.14, » 10.60, » 6.44, 6.27.

Ein weiteres Molekül Phenylhydrazin lässt sich nicht einführen. Dass nicht ein Hydrazon, sondern ein Säurehydrazid vorlag, liess sich durch Kochen mit Fehling'scher Lösung nachweisen, wobei die Verbindung den gesammten Stickstoff abspaltet<sup>2)</sup>.

#### Oxybrassidinsäure und Hydroxylamin.

Nach dem Vorschlag von Auwers<sup>3)</sup> zur Darstellung schwer zugänglicher Oxime wurden ein Molekül Monoxybrassidinsäure mit einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin und 3 Molekülen Aetznatron in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die

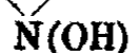
<sup>1)</sup> Die sichere Entscheidung, ob diese Säure sowie ihre Derivate der Erukasäure oder Brassidinsäurereihe angehören, konnte bisher nicht erbracht werden.

<sup>2)</sup> Strache, Wien. akad. Berichte, December 1892.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 604.

Seife wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols in Wasser gelöst und kalt mit verdünnter Säure versetzt, und das ausgeschiedene stickstoffhaltige Product aus Alkohol krystallisirt.

Den Analysen zufolge liegt das Monoxybrassicidinsäureoxim<sup>1)</sup>,  $C_{19}H_{39} \cdot C : C \cdot CO_2H$ , vor.



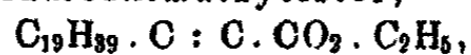
Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{41}NO_3$ .

Procente: C 71.94, H 11.20, N 3.81.

Gef. » » 71.84, 72.01, » 12.04, 12.13, » 4.19, 3.96.

Der Schmelzpunkt liegt bei 44—45°.

Gegen Alkalien ist das Oxim beständig, mit verdünnten Säuren spaltet es aber beim Kochen Hydroxylamin ab unter Rückbildung von Monoxybrassicidinsäure vom Schmelzpunkt 83°. Ebenso verhält sich der Oxybrassicidinsäureoximäthylester,



den man durch Einleiten von Salzsäuregas in die gut gekühlte äthylalkoholische Lösung des Oxims erhält. Schmelzpunkt 28—29°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{45}NO_3$ .

Procente: C 72.91, H 11.39, N 3.54.

Gef. » » 72.57, » 11.73, » 3.76.

Eine sehr eigenthümliche Umwandlung erleidet Monoxybrassicidinsäureoxim, wenn man es mit der fünffachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure übergießt. Es geht dabei unter Erwärmung, aber ohne Entwicklung von schwefliger Säure in Lösung. Nach einstündigem Digeriren auf dem Wasserbade wurde die Lösung in Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Product aus Alkohol krystallisirt. Es ist stickstoffhaltig, besitzt den Schmelzpunkt 84—85°, und zeigt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das angewandte Oxim.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{41}NO_3$ :

Procente: C 71.91, H 11.22, N 3.81.

Gef. » » 71.23, 72.03, » 11.14, 11.77, » 3.93.

Dass nicht ein Zusammentreten zweier Moleküle stattgefunden ergab eine Molecularbestimmung nach Raoult.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{41}NO_3$ :

Procents: 367.

Gef. » 333.4.

Da das Product mit Phenolphthaleïn sauer reagirt, da ferner ein raumisomeres Oxim bei der hier angenommenen Constitution des

<sup>1)</sup> Zur Erkennung der sauren Reaction dieser Verbindungsgruppen ist Lakmus zu unempfindlich. Als sehr zweckmässig hat sich Prüfung der alkoholischen Lösungen mit sehr verdünntem alkoholischem Kali mit Phenolphthaleïn als Indicator erwiesen. Die Lösungen der Salze und Ester werden durch den ersten Tropfen Alkali roth gefärbt.

Oxime ausgeschlossen ist, ist es wahrscheinlich, dass eine Umlagerung von  $C_{19}H_{39} \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$  etwa in  $C_{19}H_{39} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CO \cdot CO_2H$  oder

$C_{19}H_{39} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} : CH \cdot CO_2H$  stattgefunden hat. Dafür spricht, dass diese

Verbindung, sowie ihr, von dem Ester des Oxybrassidinsäureoxims verschiedener Aethylester beim Kochen mit Säuren kein Hydroxylamin mehr abspaltet. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $130-140^\circ$  wird dies Umlagerungsproduct vorwiegend in Monoxybrassidinsäure vom Schmelzpunkt  $83^\circ$  übergeführt. Daneben entstehen geringe Mengen noch nicht untersuchter basischer Verbindungen.

Der diesem Umlagerungsproduct zugehörige Aethylester  $C_{22}H_{40}NO_2 \cdot OC_2H_5$  wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung erhalten oder direct durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung des Oxybrassidinsäureoxims in absoluten Alkohol. Schmelzpunkt  $54^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{40}NO_2$ :

Proc.: C 72.91,

H 11.89,

N 3.54.

Gef. » » 72.26, 72.15, 72.61, 73.01, » 11.10, 11.94, 11.79, 11.84, » 3.30, 3.55.

Zur genaueren Unterscheidung der hier beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen wurden ihre Löslichkeitsverhältnisse in der Kälte untersucht. Die Unterschiede sind aus der folgenden kleinen Tabelle ersichtlich.

Löslichkeit in kaltem	Oxybrassidinsäureoxim (Schmp. $54^\circ$ )	Oxybrassidinsäureoxim-äthylester (Schmp. $28-29^\circ$ )	Product aus Oxim und Schwefelsäure (Schmp. $84^\circ$ )	Aethylester des Productes aus Oxim und Schwefelsäure (Schmp. $54^\circ$ )
Methylalkohol	leicht	mässig	schwer	leicht
Aethylalkohol	wenig	leicht	wenig	sehr leicht
Eisessig	leicht	leicht	schwer	sehr leicht
Aceton	sehr leicht	leicht	schwer auch in der Wärme	leicht
Chloroform	äusserst leicht	leicht	leicht	äusserst leicht
Aether	leicht	mässig	schwer auch in der Wärme	mässig

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

168. P. Bruck: Ueber Tetrolsäuredijodid und Acetylendicarbon-  
säuredijodid.

(Eingegangen am 30. März).

Wie Liebermann und Sachse<sup>1)</sup> zuerst hervorgehoben haben, zeichnen sich die ungesättigten Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff vor denen mit doppelter Kohlenstoffbindung durch ihre Fähigkeit aus, mit einem Molekül Jod leicht Additionsproducte zu geben<sup>2)</sup>. Wie mit Bezug auf diese Regel bereits früher die Acetylendicarbonsäure und die Propiolsäure<sup>3)</sup> — das Dijodid der letzteren war übrigens schon vordem durch Homolka und Stolz<sup>4)</sup> bekannt geworden —, so habe ich nun auch die Tetrolsäure in dieser Richtung geprüft und die Regel bestätigt gefunden.

Bijodcrotonsäure (Tetrolsäuredijodid),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{COOH}$ .

Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man am besten so, dass man eine Lösung der Tetrolsäure in Chloroform, mit der berechneten Menge Jod versetzt, 6—8 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt. Zusatz von Eisenjodür ist, wenn man in der Wärme arbeitet, nicht erforderlich. Man entfernt sodann etwas überschüssiges Jod mit etwas wässriger schwefliger Säure und krystallisirt nach dem Abdunsten des Chloroforms den Rückstand zweimal aus siedendem Wasser um. So erhält man die Bijodcrotonsäure in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $125^\circ$ , die übrigens sehr lichtempfindlich sind und daher im Dunkelexsiccator aufbewahrt werden müssen. Sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich, namentlich bei Zusatz von Mineralsäuren. Die exsiccatorrockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 14.24, H 1.19, J 75.07.

Gef. » » 14.01, » 1.22, » 75.36.

Bijodcrotonsäures Silber,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{COOAg})$ ,

fällt beim Versetzen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Bijodcrotonsäure mit Silbernitrat in Form atlasglänzender, federartig ausgezackter Blättchen. Dem Licht längere Zeit ausgesetzt, wird es gelb. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

Ber. f.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_2\text{Ag}$ .

Procente: Ag 24.32.

Gef. » » 23.90.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2588 u. 4112.

<sup>2)</sup> Sorbinsäure verbindet sich auch nach drei Monaten nicht mit Jod in Schwefelkohlenstoff; dies spricht für die Formel  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$  von Fittig und gegen die von Beilstein (Lehrb. III. Aufl. Bd. I; S. 530) allerdings mit einem Fragezeichen versehene Formel:  $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ .  
Liebermann.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 4118, 25 503. <sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 2284.

Bijodcrotonsäureäthylester,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)$ .

2 g bijodcrotonsäures Silber wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl 2 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten blieb der Ester in Gestalt eines braunen Oels zurück, das durch Destillation mit Wasserdämpfen von schmierigen Verunreinigungen befreit wurde. Es wurde dann nochmals mit Aether aufgenommen und derselbe nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abgedunstet. So gewonnen, stellt der Ester ein farbloses Oel dar, das selbst nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank noch nicht erstarrte. Bei dem Versuch, es zu destilliren, zersetzte es sich grösstentheils.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{J}_2\text{O}_2\text{H}_8$ .

Procenta: J 69.81.

Gef. » » 69.04.

Bijodcrotonsäureamid,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot \text{CONH}_2)$ .

2 g fein gepulverte Bijodcrotonsäure wurden mit  $1\frac{1}{2}$  g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid in einem durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Kölbchen zusammengebracht. Sofort trat heftige Reaction ein und nach zwei Minuten war die ganze Masse verflüssigt. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde dasselbe nach vorheriger guter Kühlung in kaltes wässriges Ammoniak gegossen. Das dabei in schneeweissen Flocken angefallene Amid wurde dann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, verfilzten Nadeln gewonnen. Diese schmolzen nach vorheriger Bräunung bei  $175-176^\circ$  unter gänzlicher Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{J}_2\text{ONH}_2$ .

Procenta: J 75.38.

Gef. » » 74.92.

## Zersetzung der Bijodcrotonsäure und ihres Silbersalzes mit Wasser.

Erhitzt man Bijodcrotonsäure 3—4 Stunden mit Wasser im Einschmelzrohr auf  $130^\circ$ , so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ein dunkelbraunes Oel, das theilweise schon nach längerem Stehen im Rohr erstarrte, beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben gänzlich in feste Form übergang. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte es in hübschen glänzenden Blättchen, die den Schmp.  $64^\circ$  zeigten. Die Analyse erwies die Substanz als das von Liebermann<sup>1)</sup> durch Addition von Jod an Jodallylen dargestellte Trijodpropylen, auf das auch die übrigen Eigenschaften stimmen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 135, 126.

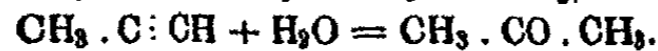
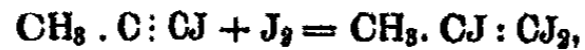
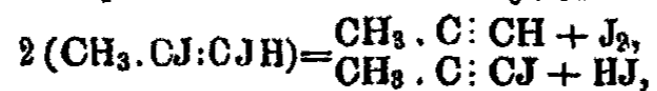
Analyse: Ber. für  $C_3J_3H_3$ .

Procente: C 8.60, H 0.72, J 90.68.

Gef. » » 8.61, » 1.29, » 89.58, 90.05,

Die vom Trijodpropylen abfiltrirte wässrige Lösung enthielt Aceton.

Der Verlauf der Reaction lässt sich so erklären, dass zunächst durch Kohlensäureabspaltung Allylendijodid entsteht, von dem ein Theil ein Molekül Jod, ein anderer ein Molekül Jodwasserstoff verliert. Das so entstandene Jodallylen bildet mit dem frei gewordenen Jod Trijodpropylen, während das Allylen sich mit einem Molekül Wasser zu Aceton vereinigt.



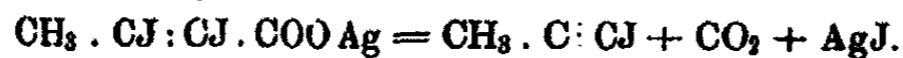
In glatterer Weise als die freie Dijodcrotonsäure zersetzt sich deren Silbersalz mit Wasser. Schon bei längerem Stehen mit Wasser, sehr schnell beim Kochen damit, tritt durch Jodsilberabscheidung unter Kohlensäureentwicklung Gelbfärbung ein. Dabei macht sich der charakteristische Geruch nach Jodallylen bemerkbar, welches beim Abtreiben mit Wasserdampf als ein farbloses Oel übergeht, das die von Liebermann angegebenen Eigenschaften besitzt. Um dasselbe in eine charakteristischere und zur Identificirung geeignetere Form zu bringen, wurde dasselbe durch Zusammenbringen mit einem Molekül Jod in Schwefelkohlenstofflösung in Trijodypropylen<sup>1)</sup> verwandelt. Dasselbe zeigte den richtigen Schmelzpunkt 64°.

Analyse: Ber. für  $C_3H_3J_3$ .

Procente: J 90.68.

Gef. » » 89.98.

Die Zersetzung des bijodcrotonsäuren Silbers verläuft daher glatt nach der Gleichung:



Dies bestätigte auch noch die Wägung des ausgeschiedenen Jodsilbers.

Analyse: Ber. Procente: AgJ 52.82.

Gef. » » 52.39.

Von dem Acetylendicarbonsäuredijodid hatte ich es in der betreffenden Abhandlung unentschieden gelassen, ob ihm die fumaroide oder maleinoide Form zukomme. Zwar scheiterten die Versuche, die Entscheidung direct durch Resubstitution der Jodatome durch Wasser-

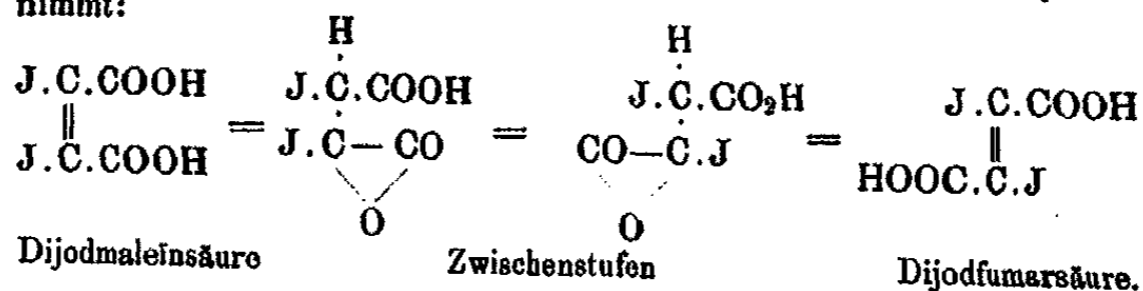
<sup>1)</sup> a. a. O.



stoff herbeizuführen, da Natriumamalgam auf Acetylendicarbonsäuredijodid in alkoholischer Lösung ebenso wenig wie in wässriger Lösung einwirkt, und die Reduction mit Zinkstaub und 50procentiger Essigsäure und mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bei 30—40° nur Schmierer lieferte; aber das sonstige Verhalten des Acetylendicarbonsäuredijodids macht vorläufig seine Ableitung von der Fumarsäure wahrscheinlich. Es konnte nämlich durch keines der Mittel, die sonst eine Umlagerung der maleinöiden Form in die fumaröide hervorrufen, wie mehrstündiges Erwärmen auf 160°, Stehenlassen der Substanz in mit Bromwasserstoff gesättigter wässriger Lösung, Erwärmen der Ester des Acetylendicarbonsäuredijodids mit Jod, irgend welche Veränderung an demselben hervorgebracht werden.

Auch das für die Maleinsäure so charakteristische Verhalten der leichten Anhydridbildung fehlt dem Acetylendicarbonsäuredijodid. So reagirt das Säurechlorid desselben bei 80—90° mit Bleioxyd oder Bleinitrat noch nicht, während bei 100° bereits durchgreifende Zersetzung der Substanz unter Entwicklung von Joddämpfen eintritt.

Nach Wislicenus' Theorie sollte man allerdings erwarten, bei der Addition von Jod an Acetylendicarbonsäure Dijodmaleinsäure zu erhalten. Das Entstehen von Dijodfumarsäure liesse sich aber wohl so erklären, dass bei den Bedingungen ihrer Bildung — im Rohr bei 100° — Umlagerungen eintreten, wie sie Liebermann<sup>1)</sup> bei dem Uebergang von Allosäuren in die stabileren Isomeren überhaupt annimmt:



Dijodfumarsäuredimethylester,  $(\text{CO}_2\text{CH}_3 . \text{CJ} : \text{CJ} . \text{CO}_2\text{CH}_3)$ .

Derselbe wurde durch zweistündiges Erhitzen des dijodfumarsauren Silbers mit Methyljodid im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade erhalten. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt, und der nach dem Abdunsten verbleibende Rückstand mehrmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Der Ester scheidet sich dabei in farblosen, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 126° aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{O}_4\text{J}_2\text{H}_6$ .

Procante: C 18.23, H 1.53, J 64.05.

Gef. » » 18.11, » 1.73, » 64.48.

Dijodfumarsäureäthylester,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 . \text{CJ} : \text{CJ} . \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ , in analoger Weise aus dijodfumarsaurem Silber und Aethyljodid erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2513.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in glänzenden, centimeterlangen, farblosen Nadeln vom Schmp. 88.5°.

Analyse: Ber. für  $C_8O_4J_2H_{10}$ .

Procente: C 22.69, H 2.36, J 59.81.

Gef. » » 22.98, » 2.65, » 59.53.

Dijodfumarsäurediphenylester,  $(CO_2C_6H_5.CJ:CJ.CO_2C_6H_5)$ .

Zu seiner Darstellung wurde das Dijodfumarsäurechlorid (s. u.) mit der molecularen Menge fein gepulverten, trocknen Natriumphenolats  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler digerirt, die Benzollösung nach dem Filtriren abgedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält den Diphenylester so in seideglänzenden, fein verfilzten Nadelchen. Dieselben schmelzen bei 127°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}O_4J_2H_{10}$ .

Procente: C 36.98, H 1.93, J 48.75.

Gef. » » 36.78, » 2.21, » 48.59.

Dijodfumarsäurechlorid,  $COCl.CJ:CJ.COCl$ .

Die Dijodfumarsäure reagirt mit Phosphorpentachlorid bereits in der Kälte. Zur Darstellung des Säurechlorids bringt man allmählich  $2\frac{1}{2}$  Mol. Phosphorpentachlorid zu 1 Mol. Dijodfumarsäure und erwärmt das Gemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten giesst man das Reactionsproduct in Eiswasser und rührt einige Minuten bis zum Erstarren des Säurechlorids kräftig durch. Die Substanz wird nach dem Filtriren auf poröses Porcellan gestrichen ins Vacuum gebracht, wobei sie schon fast rein zurückbleibt, und dann noch mehrmals durch Umkrystallisiren aus Benzol und Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt. Bei recht langsamem Verdunsten des Benzols erhält man die Verbindung in grammschweren, längsgestreiften, schiefwinkligen Plättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 49°.

Analyse: Ber. für  $C_4O_2J_2Cl_2$ .

Procente: Cl 17.57, J 62.63.

Gef. » » 17.14, » 62.67.

Dijodfumarsäurediamid,  $CONH_2.CJ:CJ.CONH_2$

bildet sich beim Eintragen des Dijodfumarsäurechlorids in gut gekühltes wässriges Ammoniak. Dabei fällt das Amid als farbloses, amorphes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Bei 210° tritt unter Entwicklung von Joddämpfen Zersetzung ein. Die Substanz wurde, nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, zur Analyse gebracht.

Analyse: Ber. für  $C_4O_2J_2N_2H_4$ .

Procente: N 7.67.

Gef. » » 8.09.

Dijodfumarsäuredianilid,  
[CO(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CJ:CJ.CO(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)].

Die Verbindung fällt beim Zusammengiessen der ätherischen Lösungen des Säurechlorids und Anilins in weissen, amorphen Flocken. Die Reaction ist so heftig, dass der Aether dabei ins Sieden geräth. Von dem mitgefallenen salzsauren Anilin wird es leicht durch Auswaschen mit heissem Wasser befreit und kann dann durch Lösen in etwa 500 Th. siedenden Alkohols und Ausfällen mit Wasser in mikroskopischen Nadelchen erhalten werden. Dieselben zersetzen sich bei 230°. Die Substanz ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser, Benzol, Chloroform unlöslich.

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub>O<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>12</sub>.

Procente: C 37.28, H 2.37, J 48.93.

Gef. » » 37.23, » 2.50, » 48.70.

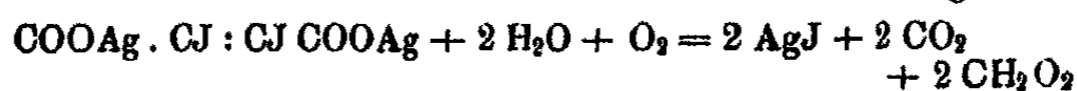
Die Stickstoffbestimmungen gaben wegen der schweren Verbrennbarkeit der Substanz stets zu geringe Werthe.

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub>O<sub>2</sub>J<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>12</sub>.

Procente: N 5.41,

Gef. » » 3.42, 4.64.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass sich das Silbersalz der Dijodfumarsäure beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



in Jodsilber, Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt.

Trocken erhitzt, verpufft es bei 140° unter Abscheidung von Jodsilber, Kohle (Russ) und Kohlensäure.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

164. Siegfried Litthauer: Ueber substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon.

(Eingegangen am 30. März.)

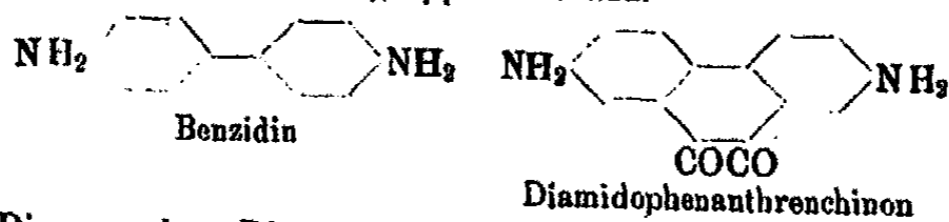
Seit der Entdeckung, dass das Benzidin kräftig substantive Baumwollfarbstoffe liefert, sind die Derivate desselben Gegenstand eingehendster Untersuchung gewesen. Die hierbei gemachten Beobachtungen führten zu der Regel, dass *m*-substituirte Benzidine Azofarbstoffe geben, die eine nur geringe oder gar keine Affinität zur Baumwollfaser besitzen<sup>1)</sup>. Dieser Satz erfuhr seine erste Einschränkung durch die Entdeckung der Sulfonazurine<sup>2)</sup>, werthvoller substantiver Farbstoffe, die sich vom Benzidinsulfon ableiten. In gleicher Weise

<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfabrikation 1877—87, S. 494.

<sup>2)</sup> P. Griess und C. Ginsberg, diese Berichte 22, 2459.

entstehen aus Diamidodiphenylenoxyd<sup>1)</sup> und Diamidocarbazol<sup>2)</sup> kräftige direct färbende Farbstoffe. Diesen drei Verbindungen, dem Benzidinsulfon, dem Diamidodiphenylenoxyd und dem Diamidocarbazol, ist, wie die Betrachtung ihrer Formelbilder lehrt, eine ringförmige Anordnung der Atome gemeinsam. Die oben genannte Regel scheint also eine Einschränkung in der Richtung zu erfordern, dass der das Färbevermögen beeinträchtigende Einfluss der *m*-Substituenten des Benzidins aufgehoben wird, wenn die substituierenden Gruppen neue Ringschliessungen bewirken<sup>3)</sup>.

Eine neue Bestätigung dieses Satzes liefern die im Folgenden beschriebenen Tetrazofarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon. Das Diamidophenanthrenchinon entsteht nach Anschütz und P. Meyer<sup>4)</sup> und nach Kleemann und Wense<sup>5)</sup> durch Reduction aus dem  $\alpha$ -Dinitrophenanthrenchinon Graebe's<sup>6)</sup>, das nach den Untersuchungen von G. Schultz<sup>7)</sup> die beiden Nitrogruppen in *p*-Stellung zu der Diphenylbindung enthält. Das Diamidophenanthrenchinon ist also ein Benzidin, in dem sich zwei unter einander verbundene Ketogruppen in *m*-Stellung zu den Amidogruppen befinden.



Die aus dem Diamidophenanthrenchinon dargestellten Tetrazofarbstoffe zeigen nun, wie ich fand, eine bedeutende Verwandtschaft zur Baumwollfaser; sie färben mit annähernd gleicher Stärke wie Congo.

Für die Probefärbungen wurden wasserlösliche Farbstoffe verwendet, die durch Kuppelung des diazotirten Diamidophenanthrenchinons mit den Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtylamins und  $\beta$ -Naphthols gewonnen waren<sup>8)</sup>. Für die Analysen wurden, um sicherer analysenreines Material zu erhalten, die nachstehenden nichtsulfurirten, wasserunlöslichen Verbindungen benutzt.

Phenanthrenchinondisazoresorcin,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot CO$   
 $C_6H_3(OH)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot CO$

1 g Diamidophenanthrenchinon wurde genau nach den Angaben von Peter Meyer<sup>9)</sup> diazotirt, und die klare Lösung in feinem Strahle

<sup>1)</sup> D. R.-P. 48709, diese Berichte 22, 785 c.

<sup>2)</sup> E. Täuber, D. R.-P. 58165, diese Berichte 24, 847 c.

<sup>3)</sup> E. Täuber, diese Berichte 23, 3266.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 1924.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 18, 2168.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 167, 144.

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 203, 108.

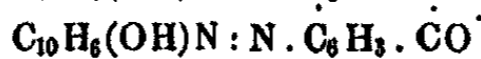
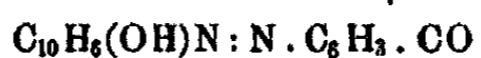
<sup>8)</sup> Die Phenanthrenchinondisazo- $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -monosulfosäure hat bereits Peter Meyer in seiner Inaugural-Dissertation (Ueber Amido- und Oxypheanthronchinone, Bonn 1886) beschrieben, ohne sie aber auf ihre Färbewirkung gegen ungebeizte Baumwolle untersucht zu haben.

<sup>9)</sup> a. a. O.

zu einer mit Eis gekühlten, verdünnten, alkalischen Lösung von 1 g Resorcin gegossen. Die Flüssigkeit nahm sofort eine prächtige violette Farbe an und schied auf Säurezusatz den Tetrazofarbstoff ab, der sich nach dem Trocknen als ein metallglänzendes, dunkelgrünes Pulver darstellte. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, er löst sich in Soda mit gelblich-brauner Farbe. Seine Lösung in wenig Alkali ist bordeauxroth und geht bei stärkerem Alkalizusatz allmählich ins Heidelbeerfarbige über.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{16}N_4O_6$ .  
 Procente: N 11.67.  
 Gef. » » 11.31.

Phenanthrenchinondisazo- $\beta$ -Naphthol,



Beim Vermischen der Diazolösung von 1 g Diamidophenanthrenchinon mit einer verdünnten alkalischen Lösung von 1.2 g  $\beta$ -Naphthol schied sich ein blaurother Niederschlag ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde derselbe abfiltrirt, bis zur vollständigen Entfernung des gebildeten Chlorkaliums ausgewaschen und bei 100° getrocknet. In trockenem Zustande ist der Farbstoff ein grünes, metallglänzendes Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{20}O_4N_4$ .  
 Procente: C 74.45, H 3.65.  
 Gef. » » 74.31, » 4.09.

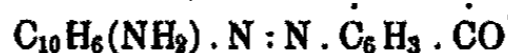
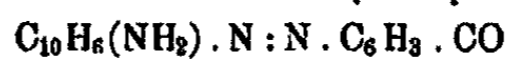
Phenanthrenchinondisazo- $\alpha$ -Naphthol.

Die Darstellung dieses Farbstoffes entspricht der des  $\beta$ -Naphtholfarbstoffes vollkommen. Nur muss er wegen seiner Löslichkeit in verdünntem Alkali aus seiner Lösung mit Kochsalz gefällt werden. Getrocknet gleicht er seinem Isomeren vollständig, in Pastenform ist sein Farbenton ein rötherer.

Analyse: Ber. Procente: N 10.22.  
 Gef. » » 9.28.

Die Stickstoffbestimmung ergab wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz ein wenig zu niedrige Zahlen.

Phenanthrenchinondisazo- $\beta$ -Naphthylamin,



Zu einer alkoholischen Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin wurde die berechnete Menge der Diazolösung des Diamidophenanthrenchinons gegossen, wobei der Farbstoff als blaurother Niederschlag sich abschied.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{32}N_6O_2$ .

Procente: C 74.71, H 4.03.

Gef. » » 74.51, » 4.55.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

165. C. Liebermann und O. Kühling: Ueber Hygrinoxim.  
(Eingegangen am 30. März.)

Das Hygrin bedarf, namentlich nachdem sich die von uns dargestellte Hygrinsäure<sup>1)</sup> durch die Untersuchungen von Ladenburg<sup>2)</sup> mit keiner der 3 isomeren Piperidincarbonsäuren als identisch erwiesen hat, sehr der weiteren Aufklärung.

Es ist uns neuerdings gelungen, wenigstens die Function des Sauerstoffs im sogen. Hygrin I, welchem die Formel  $C_8H_{15}NO$  zukommt, dadurch als eines Keto- (resp. Aldehyd-) Sauerstoffs zu ermitteln, dass wir das Hygrin mittels Hydroxylamin in ein schön krystallisirtes Oxim überführten.

Die Darstellung ist folgende: 20 g Hygrin I werden mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin, 8 g aus Alkohol krystallisirtem festen Kalihydrat und soviel Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, dass die Base in der heissen Flüssigkeit gelöst bleibt. Nach 3—4 Stunden wird das Erwärmen unterbrochen und die Lösung über Nacht stehen gelassen, wobei sie eine beträchtliche Menge farbloser Krystallnadeln ausscheidet. Die Mutterlauge dampft man zur Trockne, zieht wiederholt mit siedendem Alkohol aus, wobei das Chlorkalium zurückbleibt, und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol. Der hier bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man durch Aufstreichen auf Porzellan, Anreiben mit wenig Wasser und wiederholtes Absaugen auf gefrittetem Porzellan reinigt. So erhält man eine weisse Krystallmasse, die mit der erst ausgeschiedenen identisch ist. Sie wird, wie auch die erst erhaltenen Krystalle, aus siedendem Aether umkrystallisirt und darauf beim Erkalten resp. Verdunsten in hübschen weissen Nadeln oder auch Blättchen erhalten. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, in dem sie sehr schwer löslich ist.

Hygrinoxim,  $C_8H_{15}N \cdot NOH$ .

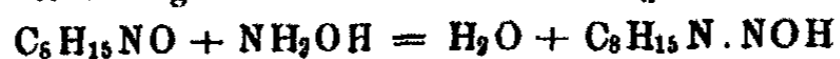
Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}N_2O$ .

Procente: C 61.54, H 10.25, N 17.95.

Gef. » » 61.86, » 10.48, » 18.24.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 407. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2768.

Die Verbindung ist also nach der Gleichung:



entstanden. Die Ausbeute betrug 50–55 pCt. der theoretischen. Hygrinoxim schmilzt bei 116–120°, verflüchtigt sich aber in geringer Menge schon bei viel niedrigerer Temperatur; bei höherer destillirt es fast unzersetzt. Es ist in Alkohol leicht, etwas schwerer in Wasser, ziemlich schwer in Aether, am schwersten in Ligroin löslich. Es reagirt stark alkalisch. Silberlösung reducirt es, nicht aber Fehling'sche Lösung. Seine Salze mit Mineralsäuren sind zerfliesslich. Das salzsaure Salz scheidet sich zwar aus der Ligroinlösung der Base beim Einleiten von Salzsäuregas krystallinisch aus, zerfliesst aber beim Abgiessen des Ligroins sofort, sodass es nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Ein Platindoppelsalz fällt durch Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes nicht aus; Goldchlorid fällt eine gelbe Milch, allmählich wird Gold reducirt. Sublimatlösung fällt weisse, Kaliumquecksilberjodid gelbe Milch.

Pikrinsaures Hygrinoxim,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ .

Dagegen giebt die alkoholische Lösung der Base mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung ein in Nadelchen krystallisirendes Pikrat, das aus siedendem Alkohol umkrystallisirbar ist und bei 160° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6$ .

Procente: C 43.63, H 4.93.

Gef. » » 43.75, » 5.03.

Jodwasserstoffsäures Methylhygrinoxim,  $\text{C}_8\text{H}_{15}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}$ , HJ.

Löst man Hygrinoxim in Methylalkohol und erhitzt am Rückflusskühler mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl kurze Zeit, so entsteht das vorbezeichnete Salz. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Aether in schönen weissen, nicht hygroskopischen Nadeln gefällt. Es wurde lufttrocken analysirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OJ}$ .

Procente: C 36.24, H 6.04, J 42.95.

Gef. » » 36.83, » 6.68, » 42.11.

Die Jodbestimmung wurde durch Fällung der wässrigen Lösung des Salzes mit Silbernitrat ausgeführt. Da hierbei alles Jod als Jodsilber fällt, so liegt ein jodwasserstoffsäures Salz vor.

## 166. C. Liebermann: Ueber Krystallthiophen.

(Eingegangen am 30. März.)

Die weitgehende Aehnlichkeit, welche das Thiophen mit dem Benzol besitzt, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass das Thiophen fähig sein möchte, mit gewissen Substanzen ähnlich lose Verbindungen einzugehen wie das Benzol in den sogenannten Krystallbenzolverbindungen. Zur Prüfung dieser Vermuthung wählte ich vier mir gerade zur Hand befindliche Substanzen, von denen derartige Benzolverbindungen bekannt sind: das Triphenylmethan, das Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd<sup>1)</sup>, das  $\alpha$ -Truxillsäurechlorid und die Pikrinsäure. Krystallisirt man dieselben aus benzolfreiem, nach Volhard's Methode dargestelltem Thiophen um, so erhält man die 3 erstgenannten Verbindungen in glasglänzenden, flächenreichen, beim Liegen an der Luft durch Verlust von Thiophen sehr bald undurchsichtig porzellanartig werdenden Krystallen, die ganz den entsprechenden Benzolverbindungen gleichen. Pikrinsäure hingegen krystallisirte thiophenfrei.

Triphenylmethan-Thiophen  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ .

Analyse: Ber. Procente: S 9.75.

Gef. » » 10.52.

Verlust an Thiophen bei 60° bis zur Gewichtsconstanz:

Analyse: Ber. Procente: 25.61.

Gef. » » 24.54.

Die nicht sehr scharfe Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen ist durch die grosse Schnelligkeit veranlasst, mit der die Substanz Thiophen verliert. Die Substanz zur Analyse I war deshalb nur eben zwischen Fliesspapier abgepresst worden, während die zur Analyse II etwa 10 Minuten zwischen erneutes Fliesspapier gebracht worden war.

Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd-Thiophen,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ .

Analyse: Ber. Procente: S 6.25.

Gef. » » 7.75.

Thiophenverlust bei 15° an der Luft in 20 Stunden bis zur Gewichtsconstanz.

Analyse: Ber. Procente: 16.41.

Gef. » » 17.16.

Die Thiophenkrystallverbindungen laufen daher den Benzolkrystallverbindungen parallel.

Interessant dürfte es sein, die Krystalle solcher Verbindungen zu messen, um festzustellen, ob sie mit den entsprechenden Krystallbenzolverbindungen isomorph sind. Doch erschwert der schnelle Thiophen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 252.



verlust die Messung der vorbeschriebenen Verbindungen in hohem Maasse. Sicher werden sich aber auch solche Verbindungen finden lassen, bei denen der Thiophenverlust weniger rapide verläuft, und die Messung sich daher leichter bewerkstelligen lässt.

Ob auch Pyrrol und Furfuran in analoger Weise Krystallverbindungen bilden, habe ich nicht untersucht.

167. A. Ladenburg: Ueber das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. März.)

Den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchung bildet eine Beobachtung, die ich vor etwa 8 Jahren machte. Destillirt man Coniinchlorhydrat mit verhältnissmässig kleinen Mengen Zinkstaub, so erhält man neben Conyryn und regenerirtem Coniin eine Base, deren Platinsalz in Aether-Alkohol unlöslich ist und deren Zusammensetzung auf die Formel  $C_8H_{17}N$  führt, so dass sie als ein Isomeres des Coniins erscheint.

Ich hatte damals, mit andern Arbeiten beschäftigt, diese Beobachtung nicht weiter verfolgt. Erst neuerdings habe ich sie wieder aufgenommen, und möchte hier über die Untersuchung zur Aufklärung der chemischen Natur dieser Base, die ich Isoconiin nennen will, berichten.

Zur Darstellung des Isoconiins destillirt man trocknes, salzsaures Coniin mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts an Zinkstaub und wenigen Tropfen Wasser. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether zur Entfernung kleiner Mengen eines entstandenen Kohlenwasserstoffs ausgeschüttelt. Das zurückbleibende Chlorhydrat wird in Nitrosamin verwandelt und dieses aus stark saurer Lösung durch Aether entzogen. Dann wird das Lösungsmittel abdestillirt, das zurückbleibende Nitrosamin in rauchender Salzsäure möglichst gelöst und durch gasförmige Salzsäure bei wenig erhöhter Temperatur vollständig zerlegt. Das Chlorhydrat wird zur staubigen Trockne gedampft, gewogen, mit einem kleinen Ueberschuss von Platinchlorid versetzt und das Platinsalz, nachdem es von Wasser ziemlich befreit ist, in der Kälte so lange gerührt, bis es erstarrt ist. Dann wird es mit Aether-Alkohol (1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether) geschüttelt und gewaschen, bis das Destillat absolut farblos ist. Auf diese Weise wird eine vollständige Trennung von dem Platinsalz des Coniins erzielt, welches in Aether-Alkohol ausserordentlich leicht und rasch löslich ist.

Die Verwandlung des Isoconiinplatins in freie Base geschieht in gewöhnlicher Weise.

Das Isoconiin ist eine farblose, flüssige Base, die mit dem Coniin die grösste Aehnlichkeit zeigt. Der Siedepunkt derselben liegt unter 750.5 mm Druck bei  $164.5^{\circ}$ , während unter genau denselben Bedingungen Coniin bei  $165^{\circ}$  siedet. (Die corrigirten Siedepunkte sind:  $167.2^{\circ}$  und  $167.7^{\circ}$ .) Die Zusammensetzung der neuen Base  $C_8H_{17}N$  wurde durch die folgenden Analysen sichergestellt. Base:  $C_8H_{17}N$ :

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.88.  
Gef. » » 75.54, » 13.58.

Chlorhydrat:  $C_8H_{17}NHCl$ .

Analyse: Ber. Procente: C 58.75, H 11.01, Cl 21.66,  
Gef. » » 58.75, » 11.37, » 21.67.

Platindoppelsalz  $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: C 28.96, H 5.43, Pt 29.33.  
Gef. » » 29.03, » 5.55, » 29.29.

Das spezifische Gewicht des Isoconiins wurde bei  $0^{\circ}$  zu 0.8595 bei  $20^{\circ}$  zu 0.8425 gefunden, während ich früher für Coniin 0.8626 und 0.845 angegeben habe. Der Geruch ist dem des Coniins sehr ähnlich, vielleicht etwas ammoniakalischer. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei  $216-217^{\circ}$ , der des Rechts-Coniins ist früher zu  $217-218^{\circ}$  bestimmt worden. Der Hauptunterschied im Verhalten beider Basen liegt in den Platindoppelsalzen, von denen, wie erwähnt, das des Isoconiins in Aetheralkohol unlöslich ist. In Wasser ist dasselbe mässig leicht löslich. Es ist dimorph und krystallisirt sowohl in rhombischen Formen, die den Schmelzpunkt  $172-175^{\circ}$  besitzen, als auch in monoklinen Krystallen, die bei  $160^{\circ}$  schmelzen. Die erstern, die übrigens seltener vorkommen, hat Hr. D. Milch krystallographisch bestimmt, wofür ich ihm noch besonders danke. Er theilt mir das Folgende darüber mit.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.6955 : 1 : 0.3818$ .

Beobachtete Formen;  $a(100) \infty \bar{P}\infty$ ,  $b(010) \infty \bar{P}\infty$ ,  $c(001) 0 \bar{P}$ ,  
 $m(110) \infty P$ ,  $v(101) \bar{P} \infty$ ,  $u(021) 2 P \infty$ ,  $o(131) 3 \bar{P} 3$ .

Winkeltabelle.

		berechnet	gemessen
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$=$	$*) 69^{\circ} 38'$
$m : v$	$= (110) : (101)$	$= 66^{\circ} 44'$	$66^{\circ} 48'$
$v : v$	$= (101) : (\bar{1}01)$	$=$	$*) 57^{\circ} 32'$
$m : u$	$= (110) : (021)$	$= 69^{\circ} 48\frac{1}{2}'$	$69^{\circ} 41'$
$v : u$	$= (101) : (021)$	$= 45^{\circ} 51'$	$45^{\circ} 48'$
$u : b$	$= (021) : (010)$	$= 37^{\circ} 22'$	$37^{\circ} 40'$
$o : b$	$= (131) : (010)$	$= 45^{\circ} 52\frac{1}{2}'$	$45^{\circ} 17' \text{ appr.}$

Die Krystalle sind lang säulenförmig nach der Verticale, von den übrigen Formen ist  $v(101)$  am grössten ausgebildet:  $a(100)$   $b(010)$   $c(001)$  treten nur als schmale Abstumpfungen auf.

In dem Verhalten gegen Goldchlorid, Jodkadmiumkalium, Pikrinsäure und Sublimatlösungen zeigt das Isoconiin keinerlei Unterschiede von Coniin.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der neuen Base liegt in ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht. Sie besitzt nämlich ein bedeutendes Drehungsvermögen nach Rechts, das aber doch wesentlich geringer ist als das des Coniins. Es beträgt  $8.19^\circ$ , während das des letzteren früher zu  $13.79^\circ$  bestimmt wurde. Der Versuch wurde mit der Base selbst im Decimeterrohr angestellt, wobei der Drehungswinkel als Mittel aus 3 Beobachtungen zu  $6.9^\circ$  bestimmt wurde.

Diese Thatsache ist sehr überraschend, und es erschien möglich, das Isoconiin als ein Gemenge von  $r$ -Coniin und inactivem Coniin aufzufassen. Dieser Einwand ist kaum als stichhaltig zu betrachten, da sowohl das Platinsalz des  $r$ -Coniins wie des  $in$ -Coniins in Aether Alkohol löslich sind, doch habe ich geglaubt, noch besondere Versuche darüber anstellen zu sollen, ob überhaupt  $in$ -Coniin bei der Destillation mit Zinkstaub gebildet wird.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich das in Aether-Alkohol lösliche Platinsalz wieder in Coniin verwandelt und das Drehungsvermögen dieser regenerirten Base mit dem der ursprünglichen verglichen. Dabei ergaben sich Differenzen von  $0.1^\circ$ — $0.3^\circ$  die höchst wahrscheinlich durch Ablesungsfehler veranlasst wurden, vielleicht auch durch das Auftreten von höchstens 3 pCt.  $in$ -Coniin erklärt werden mögen, was aber für die Natur des Isoconiins von keiner Bedeutung ist.

Es ist ferner zu beachten, dass, wenn auch das mit Aetheralkohol gereinigte Platinsalz als von  $r$ - und  $in$ -Coniin frei angesehen werden kann, doch bei der Abscheidung der Base solche wieder entstehen könnten. Um mir darüber Klarheit zu verschaffen, wurde zunächst  $r$ -Coniin in Chlorhydrat und Platindoppelsalz verwandelt, und dieses nach dem Eindampfen wieder aufgelöst und die Base regenerirt, wobei keine Veränderung des Drehungsvermögens zu beobachten war. Es wurde ferner, was viel wichtiger ist, eine abgewogene Menge gut mit Aetheralkohol gewaschenes Isoconiinplatin in Base verwandelt, und diese abermals in Platinsalz übergeführt, worauf dasselbe wieder mit Aetheralkohol gewaschen wurde, bis dieser farblos ablief. Durch Wägung des aus dem gelösten Platinsalz gewonnenen Chlorhydrats zeigte es sich, dass etwa 15 pCt.  $r$ -Coniin entstanden waren. Dass diesem kein  $in$ -Coniin beigemischt ist, kann man aus dem vorigen Versuch schliessen, doch geht aus dem letzten

Versuch hervor, dass das Isoconiin wohl immer einige Procente *r*-Coniin (im Durchschnitt etwa 7 pCt.) enthält.

Ganz entscheidend für die Natur der Base als chemisches Individuum spricht der Umstand, dass ich wiederholt Isoconiin aus verschiedenem Material und selbst nach veränderten Methoden dargestellt habe und es immer mit fast demselben Drehungswinkel erhielt. Diese wurden nämlich gefunden zu  $6.9^{\circ}$ ,  $6.85^{\circ}$  und  $6.98^{\circ}$ .

Danach scheint mir nicht der mindeste Zweifel bleiben zu können, dass hier wirklich ein der Hauptsache nach einheitliches Individuum vorliegt.

Was nun die Art der Isomerie der beiden vielgenannten Körper betrifft, so schien schon die Verschiedenheit des Drehungsvermögens auf eine Raumisomerie hinzudeuten, doch war es nothwendig, dies wirklich zu beweisen, namentlich aber die naheliegende Vermuthung zu widerlegen, dass in dem Isoconiin nicht das bisher unbekannte *r*-Isopropylpiperidin erhalten worden sei.

Zu diesem Zweck wurde das Isoconiinchlorhydrat durch Destillation mit überschüssigem Zinkstaub in Pyridinbase verwandelt und diese mit der aus *r*-Coniin in gleicher Weise entstehenden Base genau verglichen. Dabei hat sich die vollständige Identität beider Basen erwiesen, was namentlich gezeigt wurde durch die Vergleichung der Schmelzpunkte der Platindoppelsalze, die übereinstimmend bei  $167$  bis  $168^{\circ}$  gefunden wurden, durch die krystallographische Bestimmung des aus Isoconiin gewonnenen Platindoppelsalzes, die, von H. D. Milch ausgeführt, genau zu den früher von Wleugel und Liweh gefundenen Zahlen führte, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

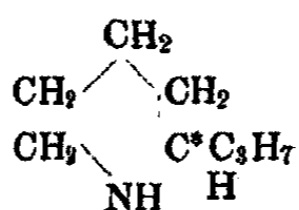
	gemessen Milch	gemessen Wleugel	ber. Wleugel
$c:a = (001):(100)$	$87^{\circ} 30'$	—	*) $87^{\circ} 13'$
			Fundamentalwinkel W.'s
$c:w = (001):(11\bar{1})$	$66^{\circ} 7'$	$66^{\circ} 8'$	$66^{\circ} 11'$
$a:w = (100):(11\bar{1})$	$52^{\circ} 50'$	$52^{\circ} 44'$	$52^{\circ} 39'$

Die Ausbildung ist wie bei den von Wleugel gemessenen Kristallen tafelförmig nach der Basis  $c$  (001) (vergl. l. c. Fig. 2), doch herrscht unter den die Tafel begrenzenden Flächen  $a$  (100) und  $w$  ( $11\bar{1}$ ) vor; eine andere pyramidale Form, vielleicht  $c$  (111) ist zu schmal, als dass sie durch Messung bestimmt werden kann.

Schliesslich wurden auch noch die Goldsalze verglichen, deren Schmelzpunkte übereinstimmend bei  $85$ — $86^{\circ}$  gefunden wurden.

Dadurch ist der oben gemachte Einwand, Isoconiin könne mit Isopropylpiperidin identisch sein, widerlegt, wie überhaupt die Möglichkeit, die Isomerie beider Basen durch Structurverschiedenheit zu erklären, sehr unwahrscheinlich erscheint. Dass Structurverschiedenheit ausgeschlossen ist, glaube ich aus der im Folgenden zu berichtenden

Thatsache entnehmen zu sollen, wonach Isoconiin aus *in*-Coniin überhaupt nicht entsteht. Wird nämlich synthetisches inactives Coniinchlorhydrat, welches aus  $\alpha$ -Picolin nach der von mir früher angegebenen Methode hergestellt worden war, mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes an Zinkstaub destillirt und das Product, genau wie oben beim Coniin beschrieben, behandelt, so erhält man nur eine minimale Menge eines in Aether-Alkohol unlöslichen Platindoppelsalzes, und dieses erwies sich bei näherer Untersuchung als Platinsalmiak, so dass also keine Spur Isoconiin entstanden war. Die Bildung dieses Körpers ist also nur möglich, wenn man von der activen Form des Coniins ausgeht. Ich glaube daher das Isoconiin als mit dem Coniin stereoisomer aufzufassen zu müssen. Betrachtet man aber die Formel des Coniins,



so findet man darin nur einen, den mit \* bezeichneten asymmetrischen Kohlenstoff. Nach der herrschenden Theorie sind aber ausser der racemischen Verbindung nur die zwei bekannten Isomeren *r*-Coniin und *l*-Coniin möglich. Es muss daher die Theorie erweitert werden.

Ehe ich darauf näher eingehe, habe ich über eine Reihe von Thatsachen zu berichten, die diese Nothwendigkeit noch deutlicher hervortreten lassen.

Zunächst muss ich mittheilen, dass wenn auch wie oben schon erwähnt, aus dem *in*-Coniin durch Destillation mit Zinkstaub kein Isoconiin entsteht, jenes dabei doch verändert wird; denn wenn man, aus dem in Aether-Alkohol löslichen Platindoppelsalz, die Base regenerirt und diese in ihr Bitartrat überführt, wie ich es s. Z. bei der Darstellung des synthetischen Coniins beschrieb, so krystallisirt selbst aus concentrirter Lösung nach dem Einlagern eines Splitters von *r*-Coniintartrat Nichts aus. Und erst, wenn man bis zum Syrup verdampft, wieder mit etwas Coniintartrat versetzt und etwa 8 Tage im Exsiccator stehen lässt, erhält man etwa 15% Krystalle, während die Hauptmenge ein Syrup ist und selbst jetzt nach 3 Monaten noch nicht krystallisirt. Ich glaube den Versuch dahin deuten zu sollen, dass nur das unverändert gebliebene *in*-Coniin sich durch die Weinsäure spaltete, während die Hauptmenge in *in*-Isoconiin übergegangen ist, das durch Weinsäure, wenigstens unter den gewählten Bedingungen, nicht spaltbar ist.

Ferner möchte ich berichten, dass ich neuerdings das Isoconiin im natürlichen, im Handel vorkommenden Coniin aufgefunden habe. Das von mir verarbeitete Coniin war stets von Merck in Darmstadt bezogen. Das vor etwa 6 Jahren erhaltene Präparat zeigte den

Drehungswinkel  $11.66^{\circ}$  <sup>1)</sup>). Seit jener Zeit sind mir auch Präparate vorgekommen, die einen etwas geringeren Drehungswinkel, doch meist über  $11^{\circ}$  zeigten. Erst ganz neuerdings erhielt ich Coniin, welches, obwohl es genau den richtigen Siedepunkt und die richtige Zusammensetzung zeigte, doch nur einen Drehungswinkel von  $8.60^{\circ}$  ergab. Ich verwandelte eine abgewogene Menge davon in Platinsalz, dessen concentrirte Lösung beim Erkalten schöne Krystalle liefert, die abgesaugt und mit Aether-Alkohol geschüttelt und gewaschen wurden. Erst nach tagelanger Behandlung konnte ein nahezu farbloses Filtrat erhalten werden. Die daraus dargestellte Base gab den Drehungswinkel des Isoconiins von  $6.98^{\circ}$ . Von dieser Base wurden 45 pCt. erhalten. Das aus dem in Aetheralkohol gelösten Platinsalz regenerirte Coniin zeigte einen Drehungswinkel von  $10.4^{\circ}$ . Es ist mir nicht klar, ob es jetzt noch durch *m*-Coniin oder durch Isoconiin, welches sich nicht weiter abscheiden lässt, verunreinigt ist. Doch wird sich dies wohl entscheiden lassen. — Auch das Platinsalz dieses Isoconiins wurde mit dem oben erwähnten verglichen. Dabei ergab sich, dass es auch in rhombischen und monoklinen Formen erhalten wird von den Schmelzpunkten  $175^{\circ}$  und  $160^{\circ}$ .

Für die Frage nach der Constitution des Isoconiins war es natürlich von Bedeutung, darüber ins Klare zu kommen, ob die Isomerie der beiden Basen auch in ihren Derivaten erhalten bliebe. Ich habe daher das Acetyl- und das Benzoyl-Coniin dargestellt, von denen das letztere schon bekannt, doch beide in Bezug auf ihr Drehungsvermögen noch nicht untersucht worden sind. Es stand mir leider zu diesen Versuchen kein ganz reines *r*-Coniin zur Verfügung. Sein Drehungsvermögen war nämlich um  $1^{\circ}$  geringer, als ich dasselbe früher an natürlichem und synthetischem *r*-Coniin beobachtet hatte. Trotzdem scheinen mir die Resultate der Versuche für den vorliegenden Zweck genügend.

Das Acetyl-Coniin wurde durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf  $150$ — $160^{\circ}$  erhalten und nach Trennung von überschüssiger Base und Säure im luftverdünnten Raum destillirt. Es siedet bei  $125^{\circ}$  unter 14 mm Druck und gab bei der Analyse richtige Zahlen:

Ber. Procente: C 71.00, H 11.24.  
Gef. » » 71.08, » 11.57.

Das specifische Gewicht wurde bei  $16^{\circ}$  zu 0,9616 gefunden und daraus und aus dem beobachteten Drehungswinkel das Drehungsvermögen zu  $34.2^{\circ}$  berechnet.

Das Benzoylconiin wurde nach Schotten-Baum dargestellt <sup>2)</sup>. Es gab aber bei der Analyse keine genauen Zahlen, weshalb es zur

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247. 1.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2549.

Reinigung noch im luftverdünnten Raum destillirt wurde, doch wurden auch so keine ganz stimmenden Zahlen erhalten. Das Drehungsvermögen ergab die Zahl:  $\alpha_D = 37.7^\circ$ .

Aus dem Isoconiin wurde nun die Benzoylverbindung genau wie das Benzoylconiin dargestellt. Und zwar erschien diese Verbindung zur Entscheidung der angeregten Frage geeigneter als das Acetyl-derivat, weil es ohne Erwärmung erhalten werden kann. Es sieht genau aus wie Benzoylconiin, hat fast dasselbe specifische Gewicht bei  $16^\circ$ , nämlich 1,0623 statt 1,0534. Dagegen ergibt sich das Drehungsvermögen zu  $29.1^\circ$ , also sehr wesentlich geringer als das des Benzoylconiins.

Ein Vergleich der Drehungsvermögen von Benzoylconiin und Benzoylisoconiin gestattet den Nachweis, dass das Isoconiin nicht als Gemenge von *r*-Coniin und *m*-Coniin betrachtet werden kann, der allerdings auch schon in anderer Art erbracht worden ist.

Wäre das Isoconiin ein Gemenge von *m*- und *r*-Coniin, so müsste es vom letzteren  $\frac{8.2}{13.8} = 59.4$  pCt. enthalten. Das Drehungsvermögen der benzoylirten Base, welche doch voraussichtlich ein gleiches Verhältniss von activer und inactiver Verbindung enthielte, würde dann nur 22.4 betragen können, also viel geringer sein, als es wirklich beobachtet wurde.

Von wesentlicher Bedeutung für die chemische Natur des Isoconiins war die Erledigung der Frage, ob andere mit dem Coniin ähnliche Basen einer gleichen Umwandlung fähig waren wie jenes. Hier sollen von solchen Versuchen nur diejenigen mitgetheilt werden, welche ein positives Resultat ergaben. Dies war bei dem  $\alpha$ -Pipicolin der Fall, dessen Spaltung in optisch active Modificationen mir schon früher gelungen war<sup>1)</sup>.

Ich habe diesen Versuch jetzt in grossem Maassstab wiederholt und dabei das zur Verwendung gekommene Picolin durch das Quecksilbersalz gereinigt. Da hat es sich denn sehr bald herausgestellt, dass ich früher nur eine sehr unvollständige Spaltung ausgeführt hatte, und dass die Darstellung von reinem *r*-Pipicolin einen grossen Aufwand an Zeit und Material verursacht. Es gelingt nämlich nur, wenn man das zunächst erhaltene Tartrat so oft umkrystallisirt, bis es selbst bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt von  $65^\circ$  zeigt. Bei weiterem Umkrystallisiren ändert sich dann weder der Schmelzpunkt noch das Drehungsvermögen. Die Base zeigt einen Drehungswinkel von  $31.2^\circ$  und daraus berechnet sich das Drehungsvermögen zu  $\alpha_D = 36.9^\circ$ .

Wird das Chlorhydrat dieser Base mit Zinkstaub destillirt und das Product durch Verwandlung in Chlorhydrat und Ausschütteln mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 1.

Aether von gebildetem Kohlenwasserstoff, dann aber durch Ueberführung in Nitrosamin von etwa entstandenem  $\alpha$ -Picolin getrennt, so lässt sich aus dem Nitrosamin eine Base gewinnen, welche genau die Zusammensetzung des Pipecolins zeigt, wie durch folgende Analyse bewiesen wird:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}N$ .  
 Procente: C 72.72, H 13.13;  
 Gef. » » 72.63, » 13.20.

Diese Base enthält aber neben regenerirtem  $\alpha$ -*r*-Pipecolin eine schwächer drehende Base, da ihr Drehungsvermögen zu  $33.29^\circ$  bestimmt wurde. Ich glaube diese Verminderung des Drehungsvermögens durch die Bildung einer dem Isoconiin entsprechenden Isoverbindung erklären zu sollen.

Die Versuche, letztere zu isoliren, sind vorläufig noch nicht gelungen, doch habe ich durch Darstellung der Platindoppelsalze zeigen können, dass bei der Destillation mit Zinkstaub das  $\alpha$ -*r*-Pipecolin zum Theil in eine isomere Base übergeht. Während nämlich das  $\alpha$ -*r*-Pipecolinplatin bei  $193^\circ$  schmilzt und 14.6 Th. desselben von 100 Th. Wasser bei  $19^\circ$  gelöst werden, liegt der Schmelzpunkt des veränderten Platindoppelsalzes bei  $203^\circ$ , und es lösen sich davon in 100 Th. Wasser bei  $19^\circ$  17.2 Th. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 32.03.  
 Gef. » » 31.81.

Auch in diesem Fall wurde versucht, durch Bestimmung des Drehungsvermögens der Benzoylverbindungen des *r*-Pipecolins und der durch Destillation mit Zinkstaub veränderten Base und Vergleichung derselben mit dem Drehungsvermögen der angewandten Basen eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob die Verringerung des Drehungsvermögens etwa durch gebildete inactive Base veranlasst sei. Allein dieser Nachweis kann nicht als gelungen angesehen werden. Denn wenn auch die erhaltenen Zahlen:

$a_D = 35,30$  für Benzoyl-*r*-pipecolin,  
 $a_D = 33,35$  » Benzoyl-*r*-isopipecolin,

gegen jenen Einwand sprechen, so sind erstens die Differenzen zu klein und zweitens die erhaltenen Zahlen zu sehr mit Fehlern behaftet, um als beweisend gelten zu können. Es sind nämlich diese Benzoylverbindungen schön krystallisirende, bei  $70$ — $71^\circ$  schmelzende Körper, deren Drehungsvermögen nur aus Beobachtungen an Lösungen berechnet werden kann. Und trotz der grossen Sorgfalt, die auf diese verwendet wurden, haben dieselben nicht zu einwurfsfreien Resultaten geführt.

Immerhin darf hier daran erinnert werden, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich bei der Destillation des *r*-Pipecolinchlorhydrats



mit Zinkstaub *m*-Pipicolin gebildet habe, nach den bei dem Coniin ausgeführten Versuchen nur sehr gering erscheint.

Was nun schliesslich die Erklärung der hier mitgetheilten Thatsachen betrifft, so glaube ich im Vorhergehenden schon genügend darauf hingewiesen zu haben, dass es sich nicht um Strukturverschiedenheit handeln kann, und dass räumliche Vorstellungen zu Hülfe genommen werden müssen.

Den folgenden Erklärungsversuch gebe ich in Form einer Hypothese, die mir aber wahrscheinlich erscheint, weil sie den beobachteten Thatsachen genügend Rechnung trägt. Doch bedarf sie noch weiterer Bestätigung. Es soll nämlich angenommen werden, dass in dem Piperidin und ähnlichen ringförmigen Gebilden die Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen, so dass schon bei den Monosubstitutionsproducten des Piperidins durch die Lage der dritten, nicht dem Ring angehörenden Valenz des Stickstoffs, die ich der Kürze wegen die räumliche Valenz desselben nennen will, Asymmetrie und optische Activität hervorgerufen bezw. verändert werden kann.

Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn man annimmt, dass die den Ring bildenden Atome und die dazu nöthigen Valenzen in einer Ebene liegen, welche man die Ebene des Ringes nennen kann. Es werden dann die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen auf zwei verschiedenen Seiten der Ringebene zu liegen kommen, welche eben dadurch verschieden sind, dass einer der 2  $\alpha$ -Kohlenstoffatome ein Alkyl enthält. Es wird nun die räumliche Valenz des Stickstoffs entweder auf derselben Seite mit dem Alkyl oder auf der entgegengesetzten Seite zu liegen kommen, d. h. man wird auch hier, wenn man sich der von Baeyer eingeführten Nomenclatur bedient, von Cis- und von Trans-Verbindungen sprechen können. Diese Gedanken lassen sich an Modellen sehr leicht veranschaulichen. Man kann sie aber auch durch schematische Zeichnungen verständlich machen. Bei den folgenden Zeichnungen ist angenommen, der Ring sei an einer Stelle aufgeschnitten und auf die Ebene des Papiers projicirt. Es ist ferner die durchaus willkürliche Annahme gemacht, dass die schon länger bekannten Rechts- und Linksverbindungen der

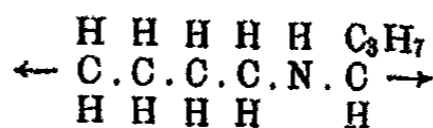


Fig. 1.

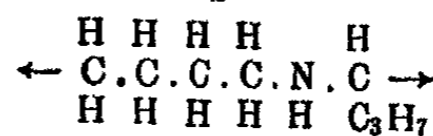


Fig. 2.

Cisreihe angehören. Dann stellt Fig. 1 das Rechts-Coniin und Fig. 2 das Links-Coniin dar. Die optische Activität der beiden Verbin-

dungen werde durch die Summe der Wirkungen erklärt, welche der asymmetrische Kohlenstoff C\* und der asymmetrische Stickstoff hervorrufen.

Die von mir entdeckten und hier beschriebenen Iso-Verbindungen entstehen nun meiner Ansicht nach dadurch, dass die Cis-Stellung in eine Trans-Stellung übergeht, so dass Fig. 3 und Fig. 4 die Anschauung für *r*- und *l*-Isoconiin verdeutlichen. Das geringere Drehungsvermögen dieser Verbindungen erklärt sich dadurch, dass jetzt die Wirkungen der asymmetrischen Atome entgegengesetzt sind, und daher das beobachtete Drehungsvermögen als Differenz derselben erscheint.

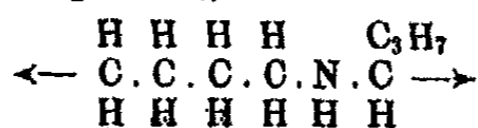


Fig. 3.

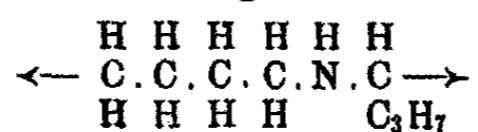


Fig. 4.

Soweit besteht also vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Dasselbe gilt auch, wenn ich jetzt auf die Versuche mit den racemischen Verbindungen eingehe. Das inactive Coniin muss als eine Verbindung von *r*- und *l*-Coniin angesehen werden. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird daraus die racemische Isoverbindung entstehen, die als eine Aneinanderlagerung der Spiegelbilder Fig. 3 und 4 aufgefasst werden muss. Und dafür sprechen auch die oben mitgetheilten Versuche. Wenigstens habe ich zeigen können, dass das inactive Coniin bei der Reaction verändert wird, da es nach derselben nicht mehr wie vorher durch Weinsäure spaltbar ist, andererseits aber habe ich nachgewiesen, dass kein Isoconiin gebildet wird. Es bleiben übrigens dem Experimentator eine ganze Reihe von Aufgaben zu lösen, welche sich aus den vorgetragenen Anschauungen als näher oder entfernter liegende Folgerungen ergeben und von denen ich einige hier anführen will.

Die Ausdehnung der Versuche auf die  $\beta$ -Reihe des Piperidins und die Homologen des Hydrochinolins erscheint sehr nahe liegend, doch haben sich bei dem  $\beta$ -Pipicolin unerwartete Schwierigkeiten ergeben. Die Versuche, welche von stud. Glatzel ausgeführt wurden, haben gezeigt, dass dasselbe sich durch Weinsäure, wenigstens in der früher vielfach angewendeten Weise nicht spalten lässt. Dagegen ist es mir sehr leicht gelungen, aus dem  $\alpha$ -Tetrahydrochinaldin eine stark rechtsdrehende Base abzuscheiden, so dass hier der Umwandlung in eine Isoverbindung nichts im Wege steht. Die  $\gamma$ -Derivate des Piperidins, welche nach der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie keine Raumisomerie gestatten sollten, müssen nach der hier vor-

getragenen Anschauung in zwei Formen existiren, die sich vielleicht zu einer dritten vereinigen können, und welche alle drei optisch inactiv sein müssen. Die betreffenden Versuche sind eben erst begonnen. Die ringförmigen Gebilde mit 2 Stickstoffatomen, wie das von Abel und mir entdeckte Piperazin, ferner die Dipiperidyle und viele ähnliche Körper müssen in zwei isomeren Formen auftreten können u. s. w.

Die wichtigste Folgerung aber, welche leider mir zu bestätigen noch nicht gelungen ist, würde in der Auffindung spaltbarer activer Stickstoffverbindungen bestehen, welche keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten.

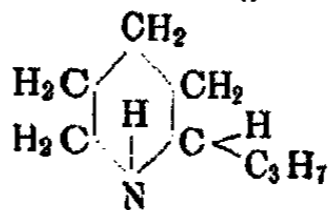
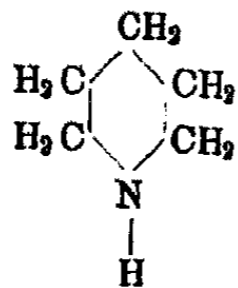
Nach dieser Richtung sind schon Versuche mit negativem Erfolge von anderen Forschern ausgeführt worden. Von diesen seien hier namentlich die von Krafft<sup>1)</sup> und die von Le Bel<sup>2)</sup> angeführt.

Ich selbst habe bei drei solchen Körpern eine Spaltung durch Weinsäure versucht, nämlich bei dem Methylanilin, bei dem Tetrahydrochinolin und bei dem von Dr. Wolfenstein in meinem Institut kürzlich entdeckten und mir freundlichst zu diesem Zweck überlassenen Tetrahydropyridin. Bei allen diesen Verbindungen erhielt ich krystallisirte Bitartrate. Als ich dieselben aber von der Mutterlauge absangte und zerlegte, erwiesen sich die darin enthaltenen Basen als vollständig optisch inactiv.

Man könnte versucht sein, nach diesen rein negativen Versuchen der oben aufgestellten Hypothese eines asymmetrischen Stickstoffs mit optisch activen Eigenschaften nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit zuzusprechen, und nach einer anderen Erklärung für die Existenz des Isoconiins zu suchen.

Eine solche lässt sich auch finden, wie ich hier zeigen will.

Selbst wenn die drei Valenzen des Stickstoffs mit dem Atom in einer Ebene liegen, der Ringebene, so bleiben für die dritte nicht dem Ring angehörende Valenz des Stickstoffs zwei Lagen übrig. Bei der einen steht sie ausserhalb des Ringes, bei der andern innerhalb, so dass dem Coniin und dem Isoconiin die beiden folgenden Formeln



entsprechen würden. Das verschiedene Drehungsvermögen der beiden Verbindungen findet auch hier eine Erklärung, da der optische Schwerpunkt der beiden Moleküle offenbar nicht die gleiche Lage hat.

<sup>1)</sup> Comptes rendus 112, 11.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2780.

Die Entscheidung zwischen beiden Hypothesen wird durch die Thatsachen erfolgen, da die Consequenzen aus den beiden Vorstellungen sehr verschieden sind. So fordert die letztere die Auffindung einer Isomeren des Piperidins und von zwei Isomeren des Piperazins, während die erstere nur ein einziges Piperidin und nur zwei Piperazine voraussetzt. Ganz neuerdings hat nun Wolff (diese Berichte 26, 721) die Existenz von drei stereoisomeren Tetramethylpiperazinen wahrscheinlich gemacht, wodurch die zweite Hypothese, die mir aus mehreren Gründen zunächst weniger plausibel erschien, eine unerwartete Bestätigung erhält.

Andrerseits darf hervorgehoben werden, dass die negativen Resultate bei den Versuchen zur Spaltung der oben erwähnten Stickstoffverbindungen ohne asymmetrischen Kohlenstoff nicht so sehr ins Gewicht fallen, da dasselbe doch auch bei sehr vielen Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff der Fall ist. —

Schliesslich gestatte ich mir, meinen Assistenten cand. Matzdorff und Dr. Karau, die mich bei den oben beschriebenen Versuchen aufs Beste unterstützten, meinen Dank auszusprechen.

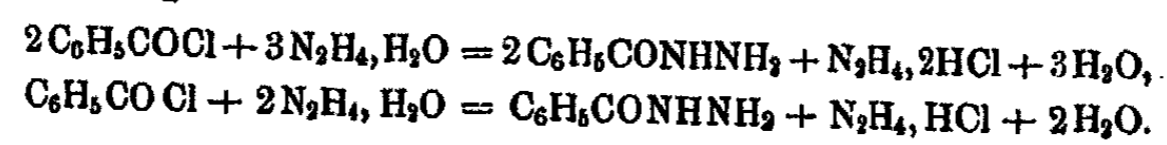
168. R. v. Rothenburg: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf organische Halogenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 30. März.)

Durch eine frühere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Chloressigester<sup>1)</sup> auf Hydrazinhydrat hatte sich ergeben, dass in besagtem Falle Hydrazinhydrat nicht, wie zu erwarten, analog dem Ammoniak reagirt, indem nur Diammoniummonochlorid isolirt werden konnte, und im Laufe der Reaction sich deutliche Stickstoffentwicklung zeigte.

Dagegen erhielt ich beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Hydrazinhydrat<sup>2)</sup> Resultate, die vollkommene Analogie mit dem Ammoniak zeigen. Die Reaction ist eine sehr energische und verläuft je nach den verwandten Mengenverhältnissen im Sinne folgender Gleichungen:



<sup>1)</sup> G. Schöfer, Dissertation. Kiel 1892.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Th. Curtius, diese Berichte 26, 403.

Es tritt also neben Hydrazinbichlorhydrat vom Schmp. 198° und Hydrazinchlorhydrat vom Schmp. 89°, das schon bekannte Benzoylhydrazin<sup>1)</sup> vom Schmp. 112° auf.

Sämmtliche drei Substanzen wurden noch durch die Analyse identificirt:

Analysen: Ber. für  $C_6H_5CONHNH_2$ .

Procente: C 61.8, H 5.9, N 20.6, O 11.7,

Gef. » » 61.8, H 6.1, N 20.8, O 11.5.

Ber. für  $N_2H_4 \cdot 2HCl$ .

Procente: N 26.7,

Gef. » » 26.6.

Ber. für  $N_2H_4, HCl$ .

Procente: N 40.9,

Gef. » » 40.8.

Es lag nahe, nun die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf verschiedenartige organische Halogenverbindungen auszudehnen; zu diesem Zwecke wurden gewählt: Methyljodid, Aethyljodid, Amyljodid, Benzylchlorid, ferner Chloroform und Jodoform.

Methyljodid und Hydrazinhydrat reagiren sehr energisch unter starker Wärmeentwicklung selbst in stark mit Alkohol verdünntem Zustande und Wasserkühlung. Als einziges Reactionsproduct trat Diammoniumbiodid  $N_2N_4, 2HJ$  vom Schmp. 220° auf, das beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort Benzalazin, Schmp. 93°, lieferte und den richtigen Stickstoffgehalt zeigte.

Analyse: Ber. für  $N_2H_4, 2HJ$ .

Procente: N 9.3,

Gef. » » 9.7.

Bei der Reaction trat intensiver Aethylengeruch auf. Aethyljodid reagirt mit Hydrazinhydrat erst beim Kochen; die Reaction verlief wie vorige ohne Stickstoffentwicklung unter starkem Aethylengeruch; als einziges Reactionsproduct entstand Trihydrazinbiodhydrat,  $3N_2H_4, 2HJ$ , vom Schmp. 90° in grossen, stark hygroskopischen Nadeln.

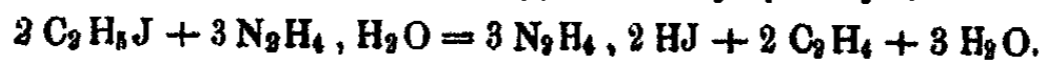
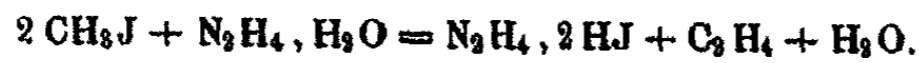
Analyse: Ber. für  $3N_2H_4, 2HJ$ .

Procente: N 23.9,

Gef. » » 23.7.

Dass kein Alkohol als zweites Reactionsproduct auftrat, wurde durch besondere Versuche unter Alkoholausschluss bewiesen; da ferner keine Stickstoffentwicklung eintrat, dagegen starker Aethylengeruch, so kann die Reaction beim Methyljodid und Aethyljodid nur nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:

<sup>1)</sup> Th. Curtius, diese Berichte 23, 2028. G. Struve, Dissertation. Kiel 1891.



Ganz wie Aethyljodid reagirt Isoamyljodid, indem ebenfalls Trihydrazindijodhydrat,  $3 \text{N}_2\text{H}_4, 2 \text{HJ}$ , vom Schmelzpunkt  $90^\circ$  als alleiniges Reactionsproduct auftrat.

Hydrazinhydrat scheint also auf alle diese Halogenverbindungen analog dem alkoholischen Kali einzuwirken, indem es Halogenwasserstoff unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe abspaltet. Da nun letztere leicht flüchtig sind, gelang es nicht, dieselben zu fassen; es wurde daher Benzylchlorid zur weiteren Untersuchung gewählt, das hoch siedende Kohlenwasserstoffe liefern musste.

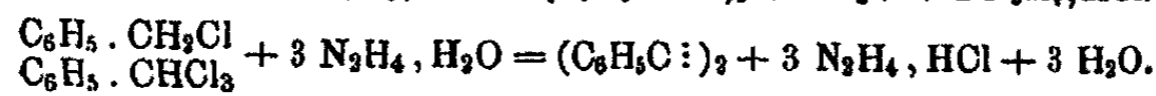
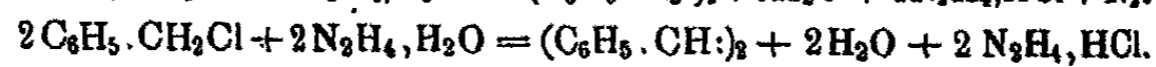
Benzylchlorid und Hydrazinhydrat reagiren langsam in der Kälte; sehr energisch beim Erhitzen derselben in alkoholischer Lösung bis zur Siedehitze. Beim Erkalten entstehen die prächtigen, farblosen Nadeln des Diammoniummonochlorids,  $\text{N}_2\text{H}_4, \text{HCl}$ , vom Schmelzpunkt  $89^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{N}_2\text{H}_4, \text{HCl}$ .

Procente: N 40.9.

Gef. „ „ 40.6.

Die Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es ist kein Benzylalkohol entstanden, dagegen Dibenzyl,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2$ , Schmp.  $52^\circ$ , Sdp.  $284^\circ$  (wenig), Stilben, Toluylen  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH})_2$ , Schmp.  $120^\circ$ , Sdp.  $306^\circ$  (in grösster Menge), und Tolan  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C})_2$ , Schmp.  $60^\circ$ , Siedepunkt sehr hoch (in erheblicher Menge). Bei der Energie der plötzlich eingetretenen Reaction konnte eine Stickstoffentwicklung kaum beobachtet werden; nach den erhaltenen Kohlenwasserstoffen müssen folgende Reactionen vor sich gegangen sein, wobei das Tolan wahrscheinlich aus dem, dem käuflichen Benzylchlorid beigemengten Benzalchlorid entstanden ist.



Jedenfalls ist auch hier nicht der entsprechende Alkohol entstanden; für diesen Reactionsverlauf spricht auch der Umstand, dass beim Einwirken äquivalenter Mengen Hydrazinhydrat und Benzylchlorid ein Ueberschuss desselben blieb, während das Hydrazinchlorhydrat annähernd der theoretisch geforderten Menge entsprach.

Endlich wurde noch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloroform und Jodoform untersucht. Ersteres reagirt auch bei Siedehitze nicht mit Hydrazinhydrat; Jodoform scheint einer geringen

Reduction zu unterliegen, doch liess sich aus dem Gemisch kein neuer Körper isoliren. —

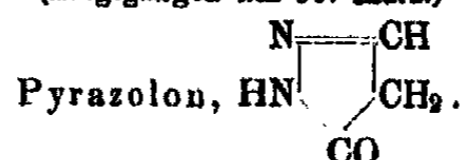
Die Einwirkung des Hydrazinhydrates auf Halogenverbindungen organischer Stoffe soll fortgesetzt werden, um eventuell praktische Darstellungsmethoden ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu finden.

169. E. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolon.

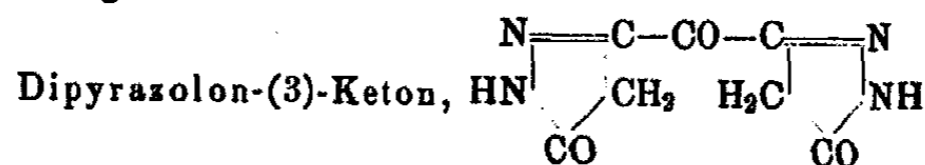
II. Fortsetzung und Schluss.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel,

(Eingegangen am 30. März.)



Die Darstellung grösserer Mengen bot lange erhebliche Schwierigkeiten, da die Ausbeuten als sehr schlecht zu bezeichnen waren. Am meisten empfiehlt sich folgende Methode: Man löst Pyrazolon-(3)-Carbonsäureester in der äquimolekularen Menge verdünnter Natronlauge und erhitzt eine Stunde zum Kochen. Hierauf dampft man bis zur Syrupsdicke ein, versetzt mit dem fünffachen Gewichte fein gekörnten Natronkalks, verdunstet zur Trockne, zerreibt und destillirt aus Verbrennungsröhren im Kohlensäurestrom unter guter Kühlung der Vorlagen. Aber auch nach dieser Methode tritt erhebliche Zersetzung ein; Ammoniak macht sich durch den Geruch bemerklich, kohlen saures Ammoniak sublimirt in die Vorlage, und die Ausbeuten sind immerhin recht schlecht. Auf dem wässrigen Destillat schwimmt Pyrazolon meist als braun gefärbtes Oel. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus, da Wasser erhebliche Mengen Pyrazolon löst. Der Siedepunkt der reinen Base liegt bei 152—157° (nicht 77°<sup>1)</sup>); sie ist ziemlich lichtbeständig; die Bräunung am Licht wird vermuthlich durch einen zweiten, nur in minimalen Mengen erhaltenen Körper bewirkt, der den Siedepunkt 203—205° zeigt, die gewöhnlichen Reactionen der Pyrazolone giebt und vielleicht das



darstellt.

Eine Dampfdichtebestimmung des Pyrazolons in Victor Meyer's Apparat mit Anilin als Heissflüssigkeit ergab (als Mittel von drei Bestimmungen):

<sup>1)</sup> Wie früher in Folge eines Irrthums angegeben wurde.

$\delta$  (Luft) 3.059,  $\delta$  (Wasserstoff) 43.509,  
während sich berechnen für  $(C_3H_4N_2O)$ :  
 $\delta$  (Luft) 2.905,  $\delta$  (Wasserstoff) 41.945  
und für  $2(C_3H_4N_2O)$ :  
 $\delta$  (Luft) 5.810,  $\delta$  (Wasserstoff) 83.590.

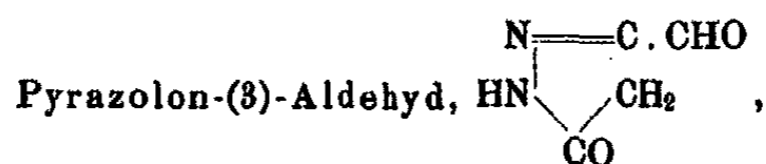
Dem Pyrazolon kommt also einfache Moleculargrösse zu. Das spec. Gewicht ist 0.9137 bei  $16.5^\circ$  (Mittel zweier Bestimmungen). Der Geschmack des Pyrazolons ist etwas bitter; jedoch durchaus nicht so widerwärtig wie der des Antipyrins. Eisenchlorid färbt Pyrazolonlösungen tief braunroth.

Zur Darstellung von Derivaten standen nur sehr geringe Mengen zur Verfügung:

(4)-Isonitrosopyrazolon ist ein rothgelbes Oel, das in der Kälte schwierig erstarrt und mit Silbernitratlösung und Ammoniak ein rothgelbes Silbersalz giebt.

(4)-Azobenzolpyrazolon ist roth und von saurem Charakter. Die Isonitroso- und Azoverbindung sind von höchst intensiver Farbe; Spuren Pyrazolon in grossen Massen Wasser erzeugen mit salpetriger Säure resp. Diazobenzolsalzen gelbe oder rothe Färbungen, besonders beim nachherigen Ausschütteln mit Aether.

(4)-Benzalpyrazolon ist ebenfalls von rother Farbe und entsteht beim Kochen von Pyrazolon mit Benzaldehyd.

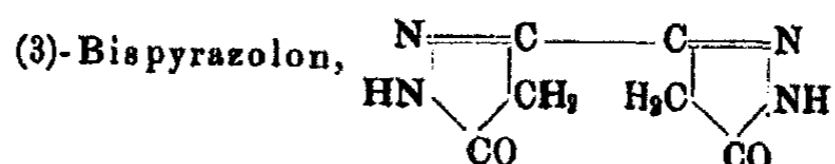


entsteht in überaus schlechter Ausbeute bei der Destillation der Pyrazolon-(3)-Carbonsäure mit der berechneten Menge Kalk und ameisen-saurem Kalk (Mol. auf Mol.) im Kohlensäurestrom im Verbrennungs-ofen als ein schon im Kühlrohr erstarrendes gelbes Oel von charakteristischem Geruch. Dasselbe zeigt die charakteristischen Reactionen der Aldehyde, giebt beim Schütteln mit Hydrazinhydrat einen gelben, flockigen Niederschlag, eine Verbindung mit Natriumbisulfid und erzeugt aus ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel. Zur Analyse und zur genaueren Untersuchung, wie zur Reduction zum Alkohol reichte die erhaltene geringe Substanzmenge leider nicht aus.

So interessant die Untersuchungen des Pyrazolons und seiner einfachsten Abkömmlinge sind, so verhindern die überaus schlechten Ausbeuten doch vorläufig ein genaueres Studium, das jedoch im nächsten Semester fortgesetzt werden soll, um möglicher Weise eine Darstellungsmethode des Pyrazolons mit Umgehung der Kalksalzdestillation zu finden.



Im Folgenden möchte ich noch über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxaldiessigsäurediäthylester  $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  berichten, die untersucht wurde in der Hoffnung, zum



zu gelangen; sowie über Pyrazolonderivate aus substituierten Acetessigestern mit ungesättigten oder ringförmigen Seitenketten, wobei erstere Untersuchungen (Oxaldiessigester) abweichende Resultate ergeben.

Oxaldiessigester (Ketipinsäureester) wurde aus den Rückständen der Oxalessigesterdarstellung isolirt entweder durch Destillation im Vacuum bei 30 mm Druck und 220—230° als dickes, orangegelbes, sehr schwer erstarrendes Oel oder durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol und sorgfältigster Reinigung als flache Nadeln vom Schmp. 82—83°. Da der Schmelzpunkt erheblich höher gefunden wurde als frühere Angaben in der Literatur<sup>1)</sup>, wurde noch eine Verbrennung ausgeführt:

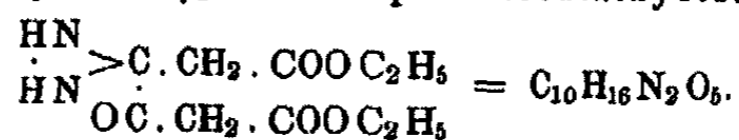
Analyse: Berechnet für Oxaldiessigester.

Procente: C 52.2, H 6.1, O 41.7,

Gef. » » 51.8, » 6.3, » 41.9.

Oxaldiessigester reagirt überaus heftig mit Hydrazinhydrat oder dessen alkoholischer Lösung, weniger energisch mit wässriger Hydrazinlösung. Im letzteren Falle entsteht mit 1 oder 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Ester, derselbe aus sehr verdünntem Alkohol in braungelben Blättchen krystallisierende Körper vom Schmp. 93°, der beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazinsulfat abspaltet, also kein Pyrazolonderivat ist, sondern dem Resultat der Analyse zu Folge:

$\beta$ -Hydrazo- $\beta_1$ -Keto adipinsäurediäthylester,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ .

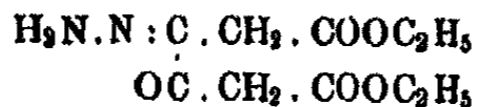
Proc.: C 49.2, H 6.6, N 11.5, O 32.7.

Gef. » » 49.2, » 6.7, » 11.5, » 32.6.

Die Reaction verlief also ganz analog, wie es schon früher Curtius und Thun für Orthodiketone gezeigt haben. Es ist dies der erste Fall, in dem bekannt ist, dass ein Hydrazin mit einem  $\beta$ -Ketonsäureester kein Pyrazolonderivat bildet, weil dies hier jeden-

<sup>1)</sup> W. Wislicenus, diese Berichte 20, 591; C. Daimler, ebend. 202.

falls durch die Orthodiketonnatur des Esters verhindert wird. Die ebenfalls denkbare Constitution



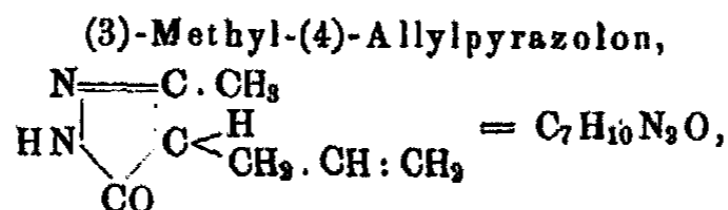
ist auf Grund oben citirter Abhandlung sowie durch die Erfahrung bei Pyrazolonsynthesen<sup>1)</sup> mittels Hydrazinhydrat, da die überaus heftige Reaction sofort Ringschliessung bewirken würde, ausgeschlossen.

Neben besagtem Körper vom Schmp. 93° fand sich im Reaktionsgemisch noch unveränderter Oxaldiessigester und reichliche Mengen rothbrauner Schmierer (s. u.).

Lässt man auf den Körper vom Schmp. 93° ein ferneres Mol. Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung wirken oder behandelt man Oxaldiessigester in Alkohol gelöst oder in krystallisirter Form mit 2 Mol. Hydrazinhydrat, so bildet sich unter heftigster Reaction eine harzartige rothe, in Alkohol fast unlösliche, in Wasser leicht lösliche Masse, auf deren Reindarstellung wegen Mangels an Zeit und Material verzichtet wurde.

Um nun zu erfahren, ob vielleicht noch andere Umstände die Bildung von Pyrazolonderivaten aus  $\beta$ -Ketonsäureestern verhindern, wurde die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Allylacetessigester studirt, da die Allylgruppe als offene ungesättigte Seitenkette möglicherweise noch mit Hydrazinhydrat reagiren könnte.

Wenn man 1 Mol. Allylacetessigester mit 1 oder 2 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung mischt, so erwärmt sich das Gemisch gelinde und nach halbstündigem Erwärmen am Rückflusskühler scheiden sich beim Erkalten Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmp. 195° zeigen und reines



sind. Der Körper zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Pyrazolone und ist vollkommen ähnlich dem an anderer Stelle<sup>2)</sup> von mir beschriebenen (3)-Methyl-(4)-Methylpyrazolon. Eisenchlorid erzeugt in seinen Lösungen, wie bei allen anderen von mir aus Hydrazinhydrat dargestellten Pyrazolonen mit den verschiedensten Substituenten der (3)- und (4)-Stellung ohne Ausnahme, sofort schon in der Kälte, eine rothbraune, höchst intensive Färbung.

<sup>1)</sup> Th. Curtius und K. Thun, Journ. f. prakt. Chem. 44, 161—186.

<sup>2)</sup> Dissertation Kiel 1892.

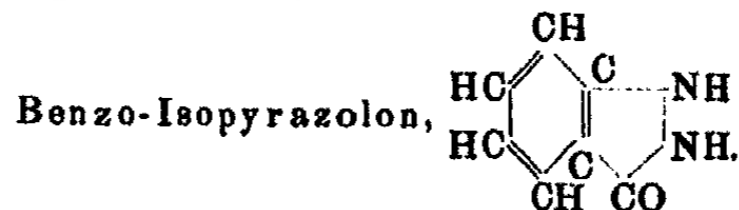
Analyse des (3)-Methyl-(4)-Allylpyrazolons. Ber. für  $C_7H_{10}N_2O$ .

Proc.: C 60.9, H 7.3, N 20.8, O 11.5.

Gef. » » 61.1, » 7.7, » 20.2, » 11.0.

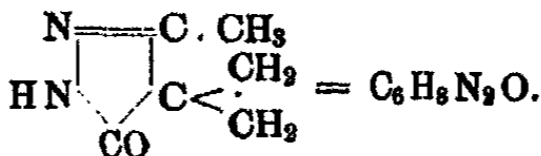
Die Allylgruppe ist also bei der Reaction unbetheiligt geblieben.

Eine Combination des Pyrazolonringes mit dem Benzolring, ähnlich wie bei dem unlängst von mir erwähnten Benzo-(3)-phenylpyridazolon<sup>1)</sup> ist nicht denkbar, wohl aber eine solche eines Isopyrazolons mit dem Benzolkern, welche das Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoesäure, das schon lange bekannt ist, darstellt:



Leicht zugänglich erschien die Combination eines Pyrazolons mit dem Trimethylenring, die erreicht wurde durch Einwirkung von Acetyltrimethylencarbonsäureester auf Hydrazinhydrat:

(3)-Methyl-(4)-Trimethyleno-Pyrazolon,



Entsteht aus molecularen Mengen Hydrazinhydrat und Acetyltrimethylencarbonsäureester, der nach der Methode von Perkin<sup>2)</sup> dargestellt wurde. Es bildet fast farblose Nadeln vom Schmp. 195° und zeigt die charakteristische Braunfärbung mit Eisenchlorid, reagirt aber, wie zu erwarten, nicht mit Diazobenzolchlorid und salpetriger Säure.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_2O$ .

Proc.: C 58.1, H 6.5, N 22.5, O 12.9.

Gef. » » 58.2, » 6.4, » 22.7, » 12.7.

Der Trimethylenring ist also ohne Einfluss auf die Pyrazolonbildung.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 417.

<sup>2)</sup> W. Perkin jun., diese Ber. 16, 2186; 19, 2045.

170. A. Naupert und W. Wense: Ueber einige bemerkenswerthe Mineralvorkommnisse in den Salzlageru von Westeregeln.

(Eingegangen am 30. März.)

1. Ueber schwefelsaure Kalimagnesia mit vier Aequivalenten Wasser.

In den Kainitlageru der alten, nunmehr ersoffenen Schachtanlagen der Consol. Alkaliwerke zu Westeregeln fanden sich ziemlich häufig Einsprengungen eines Salzes, welches sich schon durch sein Aussehn auffällig von allen anderen Salzen des Lagers unterschied. Im Gegensatz zu dem feinschuppig-krystallinischen Bruche und dem geringen Glanze des begleitenden Kainits zeigte es ein glasähnliches Aussehn. Seine Durchsichtigkeit war ziemlich gross, seine Farbe schwach gelb. Zahlreiche durch das Laboratorium der Consol. Alkaliwerke ausgeführte Analysen ergaben, dass dasselbe annähernd nach der Formel:  $MgSO_4, K_2SO_4, 4H_2O$  zusammengesetzt war. Es wurden z. B. gefunden:

Analyse: Ber. für $K_2Mg(SO_4)_2, 4H_2O$ .	
Procente: $K_2SO_4$	47.5, $MgSO_4$ 32.8.
Gef. " " "	45.3, 44.5, 45.3 " 33.8, 34.1 $MgCl_2$ 0.4, 1.1 0.3.
Ber. Procente: $H_2O$ 19.7.	
Gef. " " "	$NaCl$ 0.6, " 19.9, 20.0, 20.3.

Das Wasser war als Differenz an 100 pCt. bestimmt.

Das fragliche Salz steht also dem Pikromerit (Schönit) nahe, von welchem es sich durch den Mindergehalt von zwei Aequivalenten Wasser unterscheidet. Dasselbe fand sich noch in einer andern, als der beschriebenen Form, nämlich in inniger Durchwachsung mit blauem Steinsalz.

Die Analyse ergab für dieses Auftreten:

Procente: $K_2SO_4$	36.3.
" $MgSO_4$	27.8.
" $MgCl_2$	0.6.
" $NaCl$	18.4.
" $H_2O$	16.3. (direct bestimmt.)
Procente:	99.4.

Betrachtet man hier das Chlornatrium, sowie das Chlormagnesium nebst der entsprechenden Menge Wasser als mechanische Beimengungen, so ergibt sich als procentische Zusammensetzung des Restes:

Procente: $K_2SO_4$	45.6.
" $MgSO_4$	34.9.
" $H_2O$	19.5.

Deutlich krystallisirte Formen des Salzes wurden nicht aufgefunden. Dünnschliffe erwiesen sich bei der Betrachtung zwischen Nicols als anisotrop.

Eine künstlich gebildete schwefelsaure Kalimagnesia mit vier Äquivalenten Wasser wurde hieselbst vor längerer Zeit zufällig bei der Kainitverarbeitung als feinkrystallinischer Salzschlamm erhalten, welcher ebenso, wie es bei dem natürlichen Vorkommen im gepulverten Zustande der Fall ist, bei Zusatz von wenig Wasser unter Erhitzung fest wurde. Kürzlich hat van der Heide<sup>1)</sup> dasselbe Salz beschrieben; er erhielt es aus Lösungen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia bei höherer Temperatur in krystallisirter Form und bezeichnete es als Kaliastrakanit.

Die im Nachstehenden beschriebenen Mineralien finden sich in den meist aus Anhydrit bestehenden wasserunlöslichen Theilen des fabrikatorischen Carnallitlöserückstandes.

## 2. Ueber Magnesiumsulfoborit.

A. Naupert fand in jenen unlöslichen Rückständen kleine Krystalle, welche wir als neues Mineral mit den Bestandtheilen: schwefelsaure und borsäure Magnesia nebst Wasser erkannten und »Sulfoborit« nannten.

Die meist ringsum ausgebildeten, sehr deutlichen Krystalle scheinen dem rhombischen System anzugehören. Sie stellen Säulen mit den dazu gehörigen Pyramidenflächen dar. Meist durchsichtig und farblos, sind sie auch häufig durch eingelagerte mikroskopische Krystalle von Eisenoxyd röthlich gefärbt. Die Flächen haben starken Glanz. Die Härte ist etwas grösser, als die des Anhydrits, also etwa 4. Das specifische Gewicht wurde bei unzerbrochenen Krystallen zu 2.38 und 2.45 bestimmt. Die Krystalle erreichen, wenn auch selten, eine Länge von 8 mm.

In der oxydirenden Flamme schmilzt das Mineral zunächst unter Aufwallen, dabei die Flamme schwach grün färbend. Schliesslich wird es wieder fest. In der leuchtenden Flamme mit Soda erhitzt, liefert es die Heparreaction. Es löst sich im gepulverten Zustande ziemlich leicht in Mineralsäuren bis auf einen Rückstand von 0.4 bis 0,8 pCt. Die salzsaure Lösung bräunt Curcuma. Calcium und Chlor sind im Mineral nicht vorhanden. Die Analyse ergab:

Ber. für	3 MgSO <sub>4</sub> ,	2 Mg <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ,	12 H <sub>2</sub> O:
Procente:	MgO 32.86,	SO <sub>3</sub> 21.91,	H <sub>2</sub> O 19.71, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25.52.
Gef. »	» 32.91,	» 21.84, 22.07,	» 21.50, » (23.64).

Die Menge der Borsäure ergab sich aus der Differenz an 100 pCt. Die Wasserbestimmung wurde mit Hilfe von Bleioxyd ausgeführt.

Gegen die angegebene Formel spricht allerdings die Differenz von 1.8 pCt. zwischen dem aufgefundenen und dem berechneten Wassergehalt. Es ist indessen hierbei zu berücksichtigen, dass die Wasserbestimmung nur mit einer geringen Menge vorgenommen wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 144.

Mit der Auffindung dieses Minerals ist die grosse Zahl der in den Kalisalzlagern vorkommenden bekannten Borsäureverbindungen um eine vermehrt. Bis jetzt sind beschrieben: Boracit (Stassfurtit):  $2(\text{Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{15}) + \text{MgCl}_2$ ; Pinnoit:  $\text{MgB}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ ; Ascharit:  $3(\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_6), 2\text{H}_2\text{O}$ ; Kaliborit:  $2\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_{10}, 9\text{MgB}_4\text{O}_7, 39\text{H}_2\text{O}$ , bezw. Heintzit:  $\text{H}_2\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{20}, 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. Ueber Cölestin.

Ueber das Vorkommen von Strontiumverbindungen in den Kalisalzlagern scheint bislang nichts bekannt zu sein. Es ist daher von einigem Interesse, dass sich sowohl im Kainit als im Carnallit von Westeregeln Cölestin vorfindet. Derselbe erscheint in allseitig ausgebildeten und bis 8 mm langen säulenförmigen Krystallen. Diese zeigen die sargähnliche Gestaltung, in welcher das Mineral anderwärts häufig auftritt. Die Färbung ist meistens gelblich. Die chemische Natur des Vorkommens wurde durch Flammenanalyse und spektroskopisch mit Sicherheit festgestellt.

### 4. Ueber Kieserit.

Precht berichtet über das Vorkommen von Kieseritkrystallen von einer Grösse bis zu 0.5 mm in den Salzlagern von Stassfurt. Der Westeregeln'sche Carnallitlöserückstand zeigt nun in ziemlich grossen Mengen Krystalle von Kieserit, welche Längen von mehr als 5 mm erreichen. Dieselben sind kurz säulenförmig; häufig lassen sie nur wenig von Krystallflächen erkennen. Ihres matten Glanzes wegen werden sie neben den ähnlichen Anhydritkrystallen leicht übersehen. Bisweilen sind sie durch eingelagertes Eisenoxyd röthlich gefärbt. Eine Wasserbestimmung ergab 13.4 anstatt der berechneten 13.0 pCt. Das specifische Gewicht in ganzen Krystallen war 2.5. Der Widerstand dieser Krystalle gegenüber der lösenden Wirkung des Wassers ist ziemlich gross; denn das Material, aus welchem sie ausgelesen waren, war behufs Auslaugung des Steinsalzes tagelang mit Wasser in Berührung gewesen.

Eine nähere krystallographische Untersuchung obiger Vorkommnisse wird von fachmännischer Seite erfolgen.

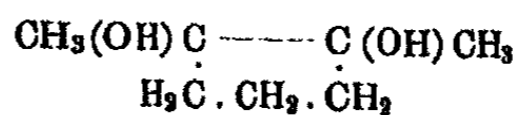
171. C. Th. L. Hagemann: Ueber die Einwirkung von Methylenejodid auf Natriacetessigäther.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

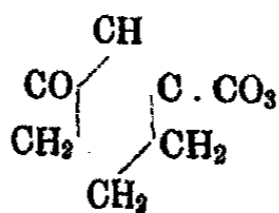
Nachdem im Jahre 1890 Dressel <sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Methylenejodid auf 2 Mol. Natriummalonsäureäther, wie zu erwarten, unter Verknüpfung der beiden Malonsäureesterreste durch die Methylengruppe Dicarboxylglutarsäureester entsteht, habe ich, einer Aufforderung des Hrn. Prof. Dr. J. Wislicenus folgend, die analoge Reaction beim Acetessigester studirt, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu dem einfachsten Gliede der bisher noch kaum untersuchten  $\delta$ -Diketone, dem Diacetylpropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , zu gelangen.

In diesem befinden sich die beiden Carbonylkohlenstoffatome in der Stellung 1.5; sie werden also nach stereochemischen Anschauungen in gewissen Drehungslagen räumlich sehr nahe bei einander liegen und daher befähigt sein, bei der Einwirkung nasgirenden Wasserstoffs mit einander in Verbindung zu treten, sodass also ein Glycol des Dimethylpentamethens,



entstehen müsste, eine Reaction, die vollkommen der Bildung des Pinacons aus dem Aceton entsprechen würde.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper darzustellen, aus dem Grunde, weil die Existenz des Diacetylpropans fraglich ist. Statt seiner erhielt ich stets ein Anhydrid von der empirischen Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , dem, wie die experimentelle Untersuchung lehrte, die Constitution

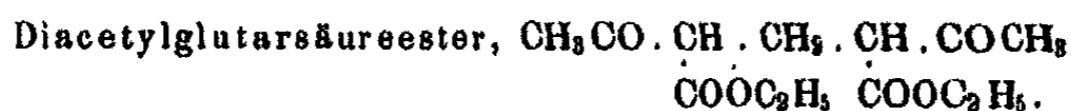


zukommt, und das demnach aus dem Diacetylpropan dadurch entstanden ist, dass eines der Ketonsauerstoffatome mit zwei Wasserstoffatomen der zu ihm in der Stellung 6 befindlichen Methylgruppe als Wasser ausgetreten ist.

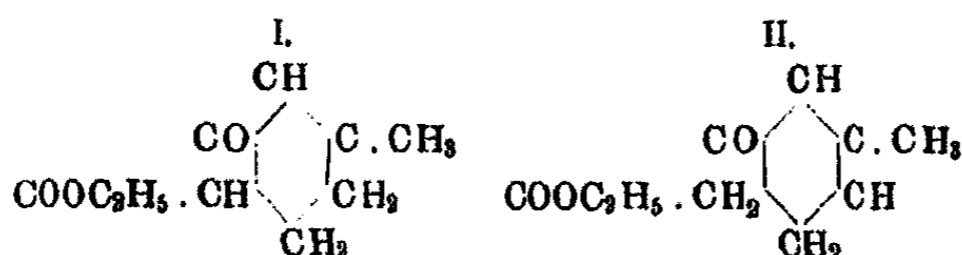
Die Einwirkung zwischen 1 Mol. Methylenejodid und 2 Mol. Natriacetessigäther verläuft nämlich wie folgt:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 174.

Zunächst entsteht intermediär in normaler Weise unter Verknüpfung der Acetessigesterreste durch die Methylengruppe



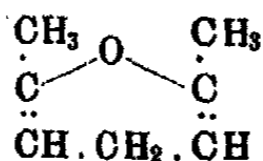
Aus demselben spaltet sich indessen spontan, vielleicht vermöge der condensirenden Eigenschaften des bei der Reaction vorhandenen Natriumäthylats, 1 Mol. Wasser ab, das seinerseits den noch nicht in Reaction getretenen Natracetessigester in freien Acetessigester und Aetznatron zerlegt und so im Stande ist, auf eine der beiden Carboxäthylgruppen des entstandenen Dicarbonsäureesters verseifend und Kohlensäure abspaltend einzuwirken. Es entstehen also neben einander zwei isomere Ester von der Constitution



Davon ist der mit I bezeichnete als  $\beta$ -Ketonsäureester in Alkalien löslich und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausfällbar, giebt ferner mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rothe Färbung, während dem zweiten (II) diese Eigenschaften vollständig abgehen.

Beim vorsichtigen Verseifen in der Kälte mit wässriger Kalilauge lassen sich aus beiden Estern zwei Säuren gewinnen, die beide syrupförmig und wenig charakteristisch sind. Merkwürdiger Weise zersetzen sich dieselben beim Erhitzen auf  $70^\circ$  mit der gleichen Leichtigkeit unter Abspaltung von Kohlensäure und Hinterlassung eines neutralen Oeles von der empirischen Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , und zwar erhält man aus beiden Säuren denselben Körper.

Der Beweis dafür, dass die Wasserabspaltung in der bisher angenommenen Weise vor sich geht und somit zur Bildung eines Sechsrings geführt hat, und nicht etwa so verläuft, wie sie von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> für den aus Phosgen und Natracetessigester entstehenden Carbonyldiacetessigäther nachgewiesen ist, dass also nicht ein Körper von der Constitution:



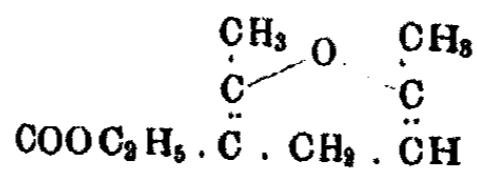
oder irgend einer anderen theoretisch möglichen Structur entstanden ist, konnte auf folgende Weise geführt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 19.

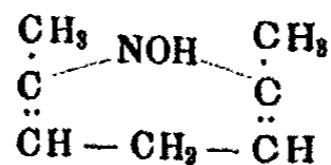


1. Der Körper  $C_7H_{10}O$  besitzt die Eigenschaften eines Ketons, indem er sich leicht mit Natriumbisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verbindet.

Käme ihm die Constitution



zu, so wäre dieses Verhalten nur durch die Annahme zu erklären, dass sich zunächst wieder unter Rückbildung von Diacetylpropan 1 Mol. Wasser angelagert habe und aus dem Monoxim das letztere wieder ausgetreten sei, so dass eine Verbindung von folgender Constitution entstanden sei:

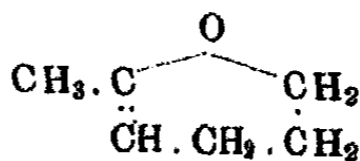


Eine derartige Reaction würde nicht ohne Analogie dastehen, da Knorr <sup>1)</sup> gezeigt hat, dass das Oxim des Diacetbernsteinsäureäthers in ähnlicher Weise in ein Pyrrolderivat übergeht.

2. Gegen wässriges Ammoniak verhält sich  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  ziemlich indifferent, während, da man durch Punkt 1 gezwungen ist, eine leichte Anlagerung von Wasser anzunehmen, Diacetylpropan mit Ammoniak in Dihydrolutidin übergehen müsste, ebenso wie aus Diacetylaceton glatt Lutidon <sup>2)</sup> entsteht.

3. Eine derartige Wasseranlagerung wird dadurch sehr unwahrscheinlich gemacht, dass die Verbindung  $C_7H_{10}O$  aus ihrer wässrigen Lösung durch Aether unverändert extrahirt oder durch Kochsalz oder kohlensaures Kali wieder abgeschieden werden kann.

4. spricht ihr hoher Siedepunkt (200—201°) gegen eine oxydartige Constitution, wie ein Vergleich mit dem Anhydrid des Acetobutylalkohol <sup>3)</sup>



ergibt. Dasselbe siedet bei 109—110°; es ist unmöglich, dass durch Einführung einer Methylgruppe und einer doppelten Bindung in diesen Körper der Siedepunkt um etwa 90° erhöht werden sollte.

Zudem verbindet sich das Anhydrid nicht mit Phenylhydrazin und Natriumbisulfit.

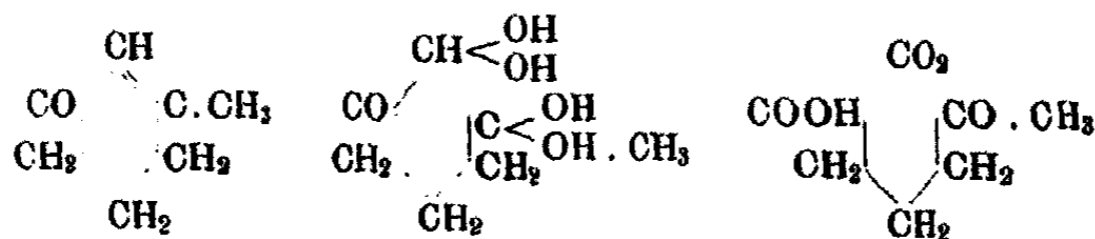
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236, 296. <sup>2)</sup> Fr. Feist, Ann. d. Chem. 257, 279.

<sup>3)</sup> Perkin jun., diese Berichte 16, 1790, 19, 1244 u. 2557.

5. erklärt eine solche Structur nicht die Existenz zweier isomeren Monocarbonsäureester, von denen der eine in Natronlauge löslich und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausfällbar ist.

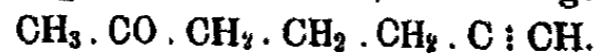
6. Sonstige ketten- wie ringförmige eine Ketongruppe enthaltenden Formeln sind nach den Ergebnissen der Oxydation des Körpers  $C_7H_{10}O$  ausgeschlossen. Derselbe zerfällt nämlich bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte in Kohlensäure und  $\gamma$ -Acetobuttersäure  $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Das erklärt sich an der Hand der Sechsringsformel nach folgendem Schema:

Es werden sich zunächst unter Sprengung des Ringes an Stelle der doppelten Bindung Hydroxylgruppen anlagern. Da aber ein Kohlenstoffatom nicht im Stande ist, zwei Hydroxylgruppen festzuhalten, so werden aus dem Zwischenproduct wieder zwei Moleküle Wasser austreten, worauf durch weitere Sauerstoffzufuhr die Aldehydgruppe als Kohlensäure abgespalten und  $\gamma$ -Acetobuttersäure entstehen wird:



Nimmt man die Oxydation mit Chromsäuregemisch in der Wärme vor, so geht die Einwirkung weiter, indem man als Oxydationsproducte Kohlensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure erhält.

7. Die einzige Formel, die ausser der genannten die Oxydationsvorgänge in gleich guter Weise erklärt, ist die folgende:



Diese ist indessen ebenfalls auszuschliessen, einmal weil eine Wasserabspaltung in der Weise, dass ein Ketonsauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen der benachbarten Methylgruppe ausgetreten wäre, ohne Analogie sein würde, und zweitens, weil aus einer derartig constituirten Verbindung mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung Metallverbindungen, wie sie für die echten Acetylderivate charakteristisch sind, ferner durch Brom ein Tetrabromid entstehen müssten, was den Thatsachen nicht entspricht.

#### Experimentelles.

##### I. Gewinnung des Reactionsproductes zwischen Natracetessigäther und Methylenjodid.

Hierbei wurde im Grossen und Ganzen das von Conrad und Limpach<sup>1)</sup> angegebene Verfahren zur Darstellung substituierter Acetessigäther eingehalten. 17.7 g Natrium werden in 280 ccm absolutem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 193, 153.

Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 100 g Acetessigäther und darauf 70 g Methylenjodid zugegeben. (Die Menge des letzteren entspricht ungefähr 70 pCt. der theoretisch nothwendigen. Es ist zwecklos, mehr hinzuzufügen, denn die Erfahrung lehrte, dass der Ueberschuss doch nicht in Reaction tritt.)

Das gelb gefärbte Gemisch wird sodann im Wasserbade zum Sieden erhitzt, worauf nach kurzer Zeit eine milchige, von Salzausscheidung herrührende Trübung erfolgt. Man erhitzt dann noch höchstens 15—20 Minuten und destillirt den Alkohol möglichst rasch, am besten unter vermindertem Luftdrucke ab. Darauf wird Wasser bis zur Lösung der Salze hinzugefügt, mit Essigsäure bis zur Kohlensäureentwicklung versetzt und das ausgeschiedene bräunliche Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des letzteren unterwirft man das rückständige Oel einer Destillation mit Wasserdämpfen, wodurch der unveränderte Acetessigester resp. das Methylenjodid leicht entfernt werden. Nachdem man das so gereinigte Oel in ätherischer Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet hat, fractionirt man es im Vacuum. Man erhält so nach drei bis viermaliger Destillation im besten Falle 33—34 g einer ganz schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit vom Siedepunkte 152—155° bei einem Drucke von 24 mm. Ausbeute: bezüglich des angewendeten Acetessigäthers 48 pCt. der Theorie, auf das Methylenjodid berechnet 72 pCt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

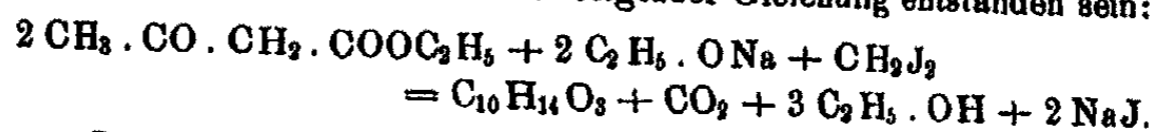
Gef. » » 65.53, 65.86, » 7.93, 7.80.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (Lösungsmittel: Eisessig und Benzol):

Berechnet: 182.

Gefunden: 174.5, 178.5, 174.

Der Körper muss daher nach folgender Gleichung entstanden sein:



Er stellt in reinem Zustande eine farblose, ölförmige neutrale Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch und äusserst bitterem Geschmack dar. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht eine rothe Färbung.

$$\text{spec. Gew. } d_{40}^{16.10} = 1.0791.$$

Brechungsindex für Natriumlicht  $n_{16.10} = 1.4852$ ; daraus ergibt sich nach der Formel  $R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$  als Molecularrefraction  $R_m = 48.3$ , während für die Formel  $C_{10}H_{14}O_3$  nach den Conrady'schen Zahlen sich der Werth 47.8 berechnet.

II. Zerlegung der Verbindung  $C_{10}H_{14}O_3$  in ihre beiden Bestandtheile (3)-Methyl- $\Delta_2$ -ketohexenylen-(6)-carbonsäureester und (3)-Methyl- $\Delta_2$ -ketohexenylen-(4)-carbonsäureester.

Anfangs hielt ich die auf dem oben beschriebenen Wege erhaltene Flüssigkeit ihres constanten Siedepunktes halber für einheitlich. Als ich aber zufällig einen kleinen Teil derselben in ätherischer Lösung mit kalter Natronlauge schüttelte, machte ich die Beobachtung, dass der Aether ein Oel hinterliess, dass mit Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr zeigte, während aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ein anderes Oel ausgefällt wurde, welches in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid in verstärktem Maasse Rothfärbung beobachten liess. Zur Trennung der vermuthlich isomeren Verbindungen verfuhr ich wie folgt:

200 g des Esters  $C_{10}H_{14}O_3$  wurden mit dem gleichen Volumen Aether gemischt und mit 450 ccm 10 procentiger eiskalter Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen wurde die ätherische Schicht rasch von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, nochmals mit 200 ccm frischer Natronlauge behandelt und darauf mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Die beiden, stark braunefärbten wässrigen Lösungen schüttelte ich noch ein Mal mit Aether aus und leitete hierauf einen kräftigen Kohlensäurestrom hindurch. Aus der ersten schied sich bald der gelöst gewesene Antheil als bräunliches Oel ab, während die letzte klar blieb und an Aether nur Spuren abgab.

#### A. Das in Natronlauge lösliche Oel.

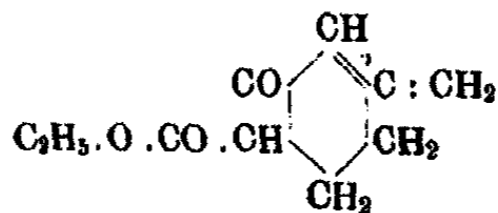
Siedepunkt bei 22 mm Druck 150—152°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 65.97, » 7.84.

Somit hatte die Natronlauge ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung herbeizuführen, nur als Lösungsmittel fungirt. Mit Eisenchlorid starke Rothfärbung, darnach musste ein  $\beta$ -Ketonsäureester vorliegen und zwar (3)-Methyl- $\Delta_2$ -Ketohexenylen-(6)-carbonsäureester,



#### B. Das in Natronlauge unlösliche Oel.

Siedepunkt: 148—152° bei 22 mm Druck.

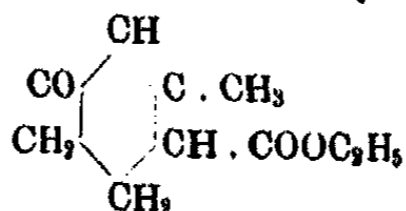
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 66.04, » 7.86.

Der Körper ist demnach dem vorhergehenden isomer. Mit Eisenchlorid entsteht keine Farbenreaction.

Constitution: (3)-Methyl- $\Delta^2$ -Ketohexylen-(4)-carbonsäureester,



Die Trennung der beiden Ester nach dem beschriebenen Verfahren ist mit grossen Verlusten verbunden. Auch durch sehr rasches Arbeiten kann man eine weitgehende Verseifung kaum vermeiden.

### III. Verseifung der beiden Ester.

Die fast vollständige Uebereinstimmung der Siedepunkte beider isomeren Ester konnte bei deren ähnlichen Constitution nicht auffallend erscheinen. Doch war anzunehmen, dass die aus ihnen entstehenden Säuren einige Verschiedenheiten aufweisen würden. Die eine musste als  $\beta$ -Ketonsäure leicht zersetzlich sein, die andere dagegen als  $\delta$ -Ketonsäure eine ungleich grössere Beständigkeit erkennen lassen. Auch erwartete ich, dass sich bezüglich der Verseifungsgeschwindigkeiten Unterschiede würden constatiren lassen.

Die Versuche ergaben jedoch im Gegensatz hierzu, dass sich die beiden Ester in den genannten Beziehungen fast vollkommen gleich verhalten.

#### A. Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeiten.

Gleiche Mengen ( $\frac{1}{100}$  Moleculargewicht in Grammen) der beiden Ester wurden mit der äquivalenten Menge  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge versetzt und das Gemisch auf ein Volum von 250 ccm gebracht.

Von 15 zu 15 Minuten wurde das Fortschreiten der Reaction titrimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Zahlen entsprechen der für den vorliegenden Fall gültigen Beziehung

$$\frac{1}{\vartheta} \left( \frac{1}{A-x} \right) = A \cdot a$$

worin A die zu Beginn der Reaction vorhandene Estermenge, x die nach der Zeit  $\vartheta$  (in Minuten) umgesetzte Menge und a eine Constante ist, die das Maass der Reactionsgeschwindigkeit unter den betreffenden Versuchsbedingungen darstellt, in befriedigendem Maasse.

Auch wurden geringe Unterschiede zwischen den für die beiden Ester erhaltenen Werthen von a festgestellt, doch waren dieselben so unbedeutend, dass man sie mit gleichem Rechte als durch die Versuchsfehler bedingt ansehen konnte.

Gefunden im Durchschnitt: Für den  $\beta$ -Ketonsäureester  
 $a = 0.0088$ , für den  $\delta$ -Ketonsäureester  $a = 0.00093$ .

**B. Gewinnung und Untersuchung der freien Ketonsäuren.**

Je 3 g der beiden Ester wurden mit einer Lösung von 0.67 g Aetznatron in 25 ccm Wasser übergossen und 24 Stunden bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen.

Nach Verlauf dieser Zeit geben die gelbbraun gefärbten Lösungen auch nach dem Sättigen mit Kohlensäure an Aether nur Spuren von Oel ab, es war also vollständige Verseifung eingetreten. Ich säuerte darauf mit der genügenden Menge Schwefelsäure an und extrahirte die in Freiheit gesetzten Ketonsäuren erschöpfend mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren im trocknen Luftstrome blieben beide Säuren in Form von dicken braunen Oelen zurück, die in Wasser bis auf eine geringe Trübung löslich waren und kohlen-saures Natron unter Aufbrausen zersetzten. Im Vacuum über Schwefelsäure gestellt, zeigten sie keine Neigung zum Krystallisiren.

Beide Säuren sind äusserst unbeständig; sie zersetzen sich beim Erhitzen auf 70° unter lebhafter Kohlensäureabspaltung und Hinterlassung eines neutral reagirenden Oeles, ebenso bei längerem Stehen an der Luft. Dieses Umstandes halber musste von einer Darstellung von Salzen abgesehen werden. Die mit Schwermetallsalzen entstehenden Fällungen gaben kein unterscheidendes Merkmal ab. —

Die weitgehende Uebereinstimmung, die in dem Verhalten der beiden Ketonsäuren unverkennbar hervortritt, erschien mir so merkwürdig, dass ich darüber Zweifel zu hegen begann, ob hier in Wirklichkeit verschiedene Körper vorlagen. Ich fürchtete, dass ich beim Behandeln des Estergemisches mit Natronlauge nicht lange genug geschüttelt hätte, und dass aus diesem Grunde ein Theil nicht in Lösung gegangen wäre, den ich daher zu Unrecht als von dem in Lösung befindlichen verschieden angesehen hätte, dass ferner die Eisenchloridreaction von einer Spur beigemengtem Acetessigäther hergerührt hätte.

Da das Trennungsvorfahren mit Natronlauge sehr verlustbringend war, begnügte ich mich, beide Ester nochmals bei gewöhnlichem Drucke zu fractioniren, um festzustellen, ob dadurch die »Farbenreaction« verschwand oder nicht.

Beide gingen unter geringer Zersetzung zwischen 265 und 270° über; das Destillat des Esters, der früher keine Eisenchloridreaction gegeben hatte, zeigte auch jetzt keine solche, während bei dem anderen sowohl die zuerst, wie die zum Schlusse der Destillation übergehenden Antheile in gleichem Maasse mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Rothfärbung ergaben. Acetessigester konnte bei der hohen Siedetemperatur nicht mehr zugegen gewesen sein.

Man ist also wohl gezwungen anzunehmen, dass die genannte Reaction dem zweiten Ester als solchem eigenthümlich ist, und dass thatsächlich zwei verschieden constituirte Körper vorliegen.

IV. (3) Methyl- $\Delta_2$ -Ketoheptylen,  $C_7H_{10}O$ .

Man gewinnt dasselbe am zweckmässigsten aus dem rohen, nicht mit Natronlauge behandelten Estergemisch (es wurde nachgewiesen, dass aus beiden isomeren Estern ein und derselbe Körper entsteht) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (auf 20 g Ester 200 ccm 5- bis 10 procentiger Schwefelsäure) am Rückflusskühler, bis die Kohlensäureabspaltung beendet ist.

Man destillirt darauf mit Wasserdämpfen, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Kali und extrahirt mit Aether. Der schon ziemlich reine Aetherrückstand wird einige Male durchfractionirt. Ausbeute: Aus 100 g Ester etwa 49 g der reinen Verbindung oder 81 pCt. der Theorie.

Oder man versieht den Ester in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge, übersättigt mit Schwefelsäure und treibt dann einen Strom Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so lange in einer Probe des Destillates kohlensaures Kali eine Oelabscheidung hervorruft. Weitere Behandlung wie oben. In dieser Weise kann man z. B. die bei der Trennung der beiden Ester mit Natronlauge verbleibende wässrige Salzlösung verarbeiten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O$ .

Procente: C 76.36, H 9.09.

Gef. » » 75.94, 76.37, 75.25, » 9.14, 9.36, 9.34.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult:

Ber. 110. Gef. 106.4, 110.3.

Die Verbindung  $C_7H_{10}O$  ist eine wasserklare, leicht bewegliche, angenehm und sehr charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte  $195 - 196^\circ$  (uncorrigirt; bei Benutzung eines Anschütz'schen Thermometers, Säule ganz im Dampf, wurde als Siedepunkt  $200 - 201^\circ$  gefunden). Ihr specifisches Gewicht beträgt:  $d_{40}^{20} = 0.9714$ . Sie löst

sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und mischt sich auch mit Wasser in jedem Verhältnisse. Aus ihrer wässrigen Lösung lässt sie sich durch Zufügen von Kochsalz, kohlensaurem Kali oder durch Ausschütteln mit Aether unverändert wiedergewinnen. Mit Wasserdämpfen geht sie leicht über und auch an der Luft verdunstet sie ziemlich rasch. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie keinen Niederschlag, nach einigem Stehen findet Reduction statt, jedoch ohne Spiegelbildung.

Sie addirt ein Molekül Brom; das Bromid ist flüssig und ziemlich unbeständig.

Sie besitzt die Eigenschaften eines Ketons, indem sie sich mit Natriumbisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verbindet.

## a) Bisulfitverbindung.

Schüttelt man das Oel von der Formel  $C_7H_{10}O$  anhaltend mit concentrirter Natriumbisulfitlösung, so löst es sich allmählich darin.

unter starker Wärmeentwicklung auf. Aether vermag darauf der Flüssigkeit nur Spuren von Verunreinigungen zu entziehen. Das Additionsproduct scheint äusserst leicht löslich zu sein, denn auch nach längerem Stehen zeigten sich keine Krystallausscheidungen. Kocht man die Lösung mit kohlensaurem Kali, so wird das unveränderte Keton  $C_7H_{10}O$  zurückerhalten.

b) das Phenylhydrazon

entsteht beim Vermischen einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin mit Keton und bildet einen gelben, nicht zum Krystallisiren zu bringenden, bald verharzenden Syrup.

c) Oxim  $C_7H_{10}.NOH$ .

5 gr des Ketons wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge (3,5 gr. statt 3,16 gr) salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung zusammengebracht und darauf Sodalösung bis zur neutralen Reaction hinzugefügt. Das Gemisch wurde mit soviel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entstand.

Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Wasser stark verdünnt und das ausfallende Oel mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess einen farblosen zähflüssigen Syrup, der auch nach längerem Stehen im Vacuum keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Er wurde mit wasserfreiem Aether aufgenommen und durch die abgekühlte Lösung ein Strom trocknen Salzsäuregases geleitet.

Der ausgeschiedene, schwach gelbliche Niederschlag liess sich aus heissem Alkohol oder Aceton (am besten durch Ueberschichten seiner alkoholischen Lösung mit Petroläther) leicht umkrystallisiren und wurde so in farblosen, glänzenden, bei  $158-159^{\circ}$  schmelzenden, prismen- bis tafelförmigen Krystallen erhalten.

Der Analyse nach lag ein salzsaures Salz des Oxims  $C_7H_{10}.NOH$  vor.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}.NOH, HCl$ .

Procente: C 52.13, H 7.56, N 8.76, Cl 22.03.

Gef. » » 52.01, » 7.43, » 8.67, » 21.98.

Beim Eintragen desselben in concentrirte Sodalösung scheidet sich das freie Oxim in Gestalt eines weissen, voluminösen, bald krystallinisch werdenden Niederschlages aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zeigt es den Schmelzpunkt  $88-89^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}.NOH$ .

Procente: C 67.37, H 8.98, N 11.45.

Gef. » » 67.20, » 8.80, » 11.20.

Das Oxim löst sich in Aether, Chloroform, Alkohol und Aceton sehr leicht, schwerer in Petroläther.



Aus seiner ätherischen Lösung erhält man es zuweilen bei sehr langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in grossen, etwas trüben Zwillingkrystallen von kurz prismenförmigem Habitus; der Schmelzpunkt dieser liegt um einige Grade tiefer, als oben angegeben (bei 85—86°).

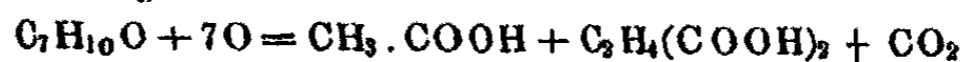
Aus heissem Wasser scheidet es sich theilweise wieder ölförmig ab. Beim Kochen mit Salzsäure wird es wieder in salzsaures Hydroxylamin und Keton gespalten.

Ob in dem syrupförmigen, und in dem festen Oxim zwei stereoisomere Modificationen vorliegen, muss dahin gestellt bleiben, da das Erstere keine gut stimmenden Analysenwerthe ergab. —

Die Verbindung  $C_7H_{10}O$ , deren Ketonnatur nach dem Vorhergehenden kaum mehr zweifelhaft erscheinen dürfte, ist isomer mit dem von Ladenburg<sup>1)</sup> aus dem Methyltropidiniodür dargestellten Tropylen, das nach Merling<sup>2)</sup> als ein Tetrahydrobenzaldehyd anzusprechen ist und bei 186—188° siedet.

#### V. Oxydation des Ketones $C_7H_{10}O$ durch Chromsäuregemisch.

Nachdem ein Versuch ergeben hatte, dass etwas mehr als die der Gleichung



entsprechende Menge Kaliumchromat verbraucht worden war, wurden 5 gr Keton mit einem 45 gr Kaliumbichromat und die entsprechende Menge Schwefelsäure (in 500 ccm Wasser gelöst) enthaltenden Gemisch auf dem Wasserbade auf 70—80° erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich und die Flüssigkeit rein grün geworden war.

Dann wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Das sauer reagirende Destillat war anfangs stark gelb gefärbt, später wurde es vollkommen farblos; es musste also ausser der organischen Säure noch ein anderer Körper mit übergegangen sein. Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron färbte es sich schwarzbraun. Die Salzlösung wurde eingeengt, wieder mit Schwefelsäure angesäuert und einer nochmaligen Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Diesmal blieb das Destillat auch beim Neutralisiren vollkommen farblos.

Die flüchtige Säure erwies sich als Essigsäure:

Analyse des Silbersalzes:

Ber. Procente: Ag 64.66.

Gef. " " 64.51.

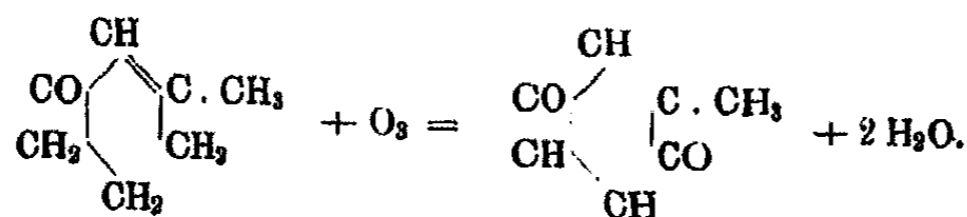
Ueber die Natur des gelben Körpers kann ich nur Vermuthungen aussprechen, da es mir nicht gelang, die Oxydation so zu leiten, dass er in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge erhalten werden

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 133. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1999.

konnte. Ich glaube indessen, dass er nichts anderes als Toluchinon gewesen ist. Dabei stütze ich mich auf folgende Beobachtungen: Zunächst zeigt die Reaktionsmasse unverkennbar den charakteristischen Chinongeruch. Ferner ist die gelbe Substanz mit Wasserdämpfen äusserst flüchtig; destillirt man das gelbe Destillat von Neuem, so geht der Körper wieder in den ersten Antheilen mit über. Aether entzieht ihn der wässrigen Lösung beim Umschütteln sofort. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt er in Form eines braunen Anfluges zurück. Seine wässrige Lösung färbt sich durch Alkali sofort schwarz.

Ich überzeugte mich durch einen Vergleich, dass bei einer ganz verdünnten wässrigen Lösung von reinem Chinon genau die gleichen Erscheinungen eintraten.

Die Entstehung des Toluchinons liesse sich sehr einfach nach folgendem Schema deuten:



Der von der Essigsäure befreite, grasgrüne Destillationsrückstand wurde so lange mit Aether extrahirt, als noch etwas in denselben hineinging.

Es hinterblieb nach dem Abdestilliren desselben eine feste Säure, die sich aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 leicht und ohne Zersetzung umkrystallisiren liess.

Ihr Schmelzpunkt (182—184°) sowie die Elementaranalyse charakterisirte sie als gewöhnliche Bernsteinsäure.

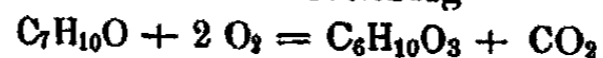
Analyse: Ber. Procente: C 40.67, H 5.08.

» Gef. » » 40.45, » 5.09.

Ausser ihr war weiter keine andere Säure entstanden.

#### VI. Oxydation des Ketons, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Den Mengenverhältnissen der Gleichung



entsprechend wurde zu 11 g Keton eine Lösung von 42 g Kaliumpermanganat und 2 g Aetzkali in einem Liter Wasser langsam unter stetigem Umschütteln zufließen gelassen, wobei durch zeitweises Eintragen von Eisstückchen Sorge getragen wurde, dass die Temperatur nicht sehr viel über 0° stieg. Als Alles zugegeben und nach einigem Stehen vollständige Entfärbung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit vom Braunstein durch Filtration befreit, auf ein Volum von 300 ccm eingedampft, mit Schwefelsäure übersättigt, wobei Kohlensäure entwich, und mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat reagirte nur

schwach sauer. Die Natur der flüchtigen Säure konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden; wahrscheinlich bestand sie nur aus Ameisensäure, wenigstens wurde ihr Silbersalz beim Kochen mit Wasser reducirt.

Den Destillationsrückstand extrahirte ich mit Aether und erhielt so 12.3 g eines braunen Syrups, der beim Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte.

Die Gewinnung der  $\gamma$ -Acetobuttersäure hieraus bot anfangs ziemliche Schwierigkeiten; Trennungsversuche mit Hilfe des Silbersalzes oder durch Destillation führten nicht recht zum Ziele.

Sehr leicht gelang aber ihre Isolirung auf folgendem Wege.

Die Gesamtmenge des rothen Syrups wurde mit 50 ccm concentrirter Bisulfidlösung übergossen, worin er sich unter schwacher Erwärmung löste. Es erwies sich als zweckmässig, die Lösung etwa 14 Tage stehen zu lassen; im Verlaufe dieser Zeit wurde die anfangs braun gefärbte Flüssigkeit immer heller, bis sie schliesslich nur noch eine schwach gelbe Farbe besass. Nachdem ich dann die verunreinigenden Bestandtheile durch Extrahiren mit Aether entfernt hatte, übersättigte ich mit Schwefelsäure, vertrieb die schweflige Säure durch Hindurchleiten eines Luftstromes ohne Anwendung von Wärme, schüttelte mit Aether aus und erhielt so die Ketonsäure als gelbgefärbtes Oel zurück. Ich fügte zu derselben 1 Mol. Wasser und überliess das Gemisch einige Zeit im Eisschrank sich selbst. Bald war die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt; etwas anhaftendes Oel liess sich durch Streichen auf Thonteller und Abpressen zwischen Filterpapier leicht entfernen. Ausbeute: 8.8 g Säure aus 11 g Keton.

Die Eigenschaften der so in vollkommen weissem Zustande erhaltenen Säure stimmen bis ins Einzelne mit den von Wolff<sup>1)</sup> für die  $\gamma$ -Acetobuttersäure angegebenen überein.

Der Schmelzpunkt lag bei 35—36°. Im Vacuum über Schwefelsäure verloren die Krystalle unter Verflüssigung 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procents  $H_2O$  12.16.

» Gef. » » 12.12.

Das rückständige, farblose Oel erstarrte seinerseits im Eiskochsalzgemisch zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, die erst oberhalb + 10° sich wieder verflüssigte.

An der Luft erstarrte die flüssige Säure unter Wasseraufnahme zu den bei 35—36° schmelzenden Krystallen.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}O_3$ .

Procents: C 55.38, H 7.69.

Gef. » » 55.31, » 7.73.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 127.

Ihr Silbersalz krystallisirte in büschelförmig angeordneten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 45.57.

» Gef. » » 45.45.

Das Kalksalz war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirte mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 5.70.

» Gef. » » 5.76.

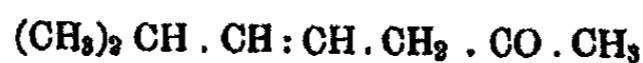
Das Silbersalz der aus ihr durch Reduction entstehenden Oxy- säure schied sich, genau wie  $\delta$ -oxycaprinsaures Silber<sup>1)</sup> schon aus verdünnten Lösungen, in Form einer durchsichtigen, colloïden Gallerte ab.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Oxydationssäure mit der  $\gamma$ -Acetobuttersäure identisch ist.

Nimmt man die Oxydation des Ketons bei Gegenwart eines Ueberschusses von Permanganat und in der Wärme vor, so geht die Einwirkung weiter und man erhält als Spaltungsproducte der  $\gamma$ -Acetobuttersäure wieder Essigsäure und Bernsteinsäure.

Der durch die vorliegende Untersuchung nachgewiesene, immerhin ziemlich merkwürdige Abspaltungsvorgang zwischen einer Methylgruppe und einer Carbonylgruppe steht nicht ohne Analogie da. Die Entstehung von Oxyvitinsäureester als Product der Reaction zwischen Chloroform und Natracetessigäther<sup>2)</sup>, von *p*-Xylochinon und Dimethylchinogen<sup>3)</sup>, sowie diejenige von *s*-Oxytoluylsäure durch Condensation zweier Moleküle Acetylbrenztraubensäureester<sup>4)</sup> sind Beispiele für ganz in derselben Weise verlaufende Reactionen. Es erscheint daher die Vermuthung nicht ungerechtfertigt, dass alle  $\delta$ -Diketone, in denen der einen Carbonylgruppe eine Methylgruppe benachbart steht, sich ebenfalls leicht in Derivate des Benzols resp. hydrierten Benzols werden überführen lassen.

Eine Annahme ähnlicher Art hat schon Wallach<sup>5)</sup> dahin ausgesprochen, dass alle Ketone der Fettreihe, bei denen die Ketongruppe in der Stellung »6« zu einer Methylgruppe steht, zur Ringschliessung unter Wasseraustritt disponirt sind; denn er erhielt aus Methylhexylenketon



bei der Einwirkung von Chlorzink Dihydrometaxylol.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 136.

<sup>2)</sup> Oppenheim, Pfaff, diese Berichte 7, 929; 8, 884. Oppenheim, Precht, ebenda 9, 321.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 1419.

<sup>4)</sup> Claisen, diese Berichte 22, 3272.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 258, 337; diese Berichte 24, 1573.

Nachdem nun durch die bahnbrechenden Untersuchungen von Baeyer's über die hydrierten Benzoldicarbonsäuren und das *p*-Diketohexamethylen die Darstellung von Derivaten des hydrierten Benzols, namentlich insofern die Möglichkeit geboten ist, in das Gebiet der Campher und Terpene synthetisch einzudringen, Gegenstand besonderen Interesses geworden ist, hoffe ich, auch die in vorliegender Arbeit nachgewiesene Reaction in genannter Hinsicht verwerthen zu können.

Ich gedenke zunächst aus dem Methylketohexenylen durch Reduction des Tetrahydro- und Hexahydrometakresol und aus diesen über die Bromide Dihydro- und Tetrahydrotoluol darzustellen.

Ferner beabsichtige ich auf die Natriumverbindung des (3)-Methyl- $\Delta^2$ -Ketohexenylen-(6)-carbonsäureesters Alkylhaloide, z. B. Isopropyljodid einwirken zu lassen. Ich hoffe so zu einem Paramethylisopropylketohexenylen zu gelangen, welches dem Campher isomer ist und dem die Kekulé'sche Campherformel (abgesehen von der Lage der doppelten Bindung und der Stellung der Carbonylgruppe) zukommen müsste. Durch totale Hydriung dieser Verbindung würde man vielleicht direct Menthol erhalten können.

Ferner könnte man anstatt des Methylenjodids auch andere Dihalogenverbindungen, deren Halogenatome von einem Kohlenstoffatom getragen werden, mit Natracetessigäther in Reaction treten lassen, z. B. Isobutyridendichlorür. So würde man voraussichtlich zu einem zweiten Isomeren des Camphers gelangen, das zur Reihe der von Wallach<sup>1)</sup> vorausgesagten »Metaterpenderivate« gehören würde.

Ich hoffe demnächst über die angedeuteten und bereits in Angriff genommenen Versuche weiter berichten zu können.

#### 172. W. Luzi: Ueber Graphit und Graphitit.

(Eingegangen am 30. März.)

Auf Grund der von mir angegebenen »Salpetersäurereaction des Graphites« war es nöthig, das, was man bis dahin als »Graphit« bezeichnete, in zwei Kohlenstoffmodifikationen zu zerspleissen, woron — da beide Mineralien sind — die eine weiter »Graphit« die andere »Graphitit« genannt wurde. Der Graphit giebt jene auffallende Reaction, der Graphitit giebt sie nicht. Auf diese Verhältnisse, wie auf die Ergebnisse der daran angeschlossenen analytischen Untersuchungen etc. kann ich hier nicht nochmals eingehen, sondern muss

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 121.

auf meine diesbezüglichen früheren Abhandlungen verweisen.<sup>1)</sup> — In einer derselben zeigte ich, wie ein Graphit, nämlich der zu Wunsiedel im Fichtelgebirge vorkommende, bei wiederholter Oxydation mit chloresurem Kali und concentrirtester Salpetersäure ein Oxydationsproduct giebt, welches von dem auf die gleiche Weise aus Graphit (von Ceylon) erhaltenen verschieden ist. Es erhob sich nun die Frage, ob bezüglich der Oxydationsproducte aller Graphitite und Graphite durchgreifende Verschiedenheit herrscht — wie dies in Bezug auf die Salpetersäure-reaction zwischen beiden Modificationen der Fall ist —, d. h. ob alle Graphitite ein anderes Oxydationsproduct liefern als die Graphite. Um dies festzustellen, habe ich eine Anzahl von Versuchen vorgenommen, deren Ergebnisse im folgenden kurz mitgeteilt werden mögen.

Wenn Graphit von Ceylon anhaltend und wiederholt mit chloresurem Kali und concentrirtester rother rauchender Salpetersäure behandelt wird, so geht er schliesslich in eine Verbindung, das sogenannte »Graphitoxyd«; über, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht und kleine, gelbe, dünntafelförmige Kryställchen (von rhombischem Habitus) bildet. Es war nun nöthig, festzustellen, wie sich andere Graphitvorkommnisse bei Oxydationen mit dem genannten Oxydationsgemische verhalten. Anzunehmen war ja, dass sie das gleiche Verhalten zeigen würden und diese Vermuthung hat sich auch bestätigt.

Zunächst verarbeitete ich Graphit von Bamle in Norwegen. Derselbe wurde feinst pulverisirt mit der vierfachen Gewichtsmenge pulverisirten chloresuren Kalis gemengt und langsam soviel der concentrirtesten rothen rauchenden Salpetersäure (vom spez. Gew. 1.52—1.54) zugesetzt, dass eine Flüssigkeitsschicht das Gemenge von Graphit und chloresurem Kali bedeckte. Das Ganze befand sich in einem Becherglase auf dem zunächst noch nicht erwärmten Wasserbade, dessen Brenner aber nach kurzer Zeit entzündet wurde, so dass das Wasser ins Kochen kam.

Ich habe bei meinen Versuchen gefunden, dass diese Art der Ausführung der Oxydation am schnellsten zum Ziele führt und ungefährlich ist, es fanden trotz des verhältnissmässig schnellen Erhitzens des Gemisches auf ca. 100° niemals Explosionen statt. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wurde nun längere Zeit, ungefähr fünf Stunden lang, fortgesetzt und dann am nächsten Tage das Auswaschen des Oxydationsproductes vorgenommen. Nachdem dies geschehen, wurde dasselbe getrocknet, pulverisirt, mit der vierfachen Menge pulverisirten, chloresuren Kalis gemengt, concentrirteste Salpetersäure zugesetzt

<sup>1)</sup> W. Luzi, Zeitschrift für Naturwissenschaften, 64 [1891], 244 und diese Berichte 24 [1891], 4035. 25 [1892], 216. 1378.

und weiter in derselben Weise wie oben angegeben verfahren. Dabei gelangt man schon nach zwei Oxydationen, und zwar ebensowohl bei den Graphiten als den Graphititen, zu wohlcharakterisirten Oxydationsproducten. Auf die gleiche Weise behandelte ich alle im Nachfolgenden angeführten Vorkommnisse.

Der Graphit von Bamle hatte sich schon nach der ersten Oxydation in eine grüne Substanz von metallischem Glanze umgewandelt. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigte sich, dass dieselbe zum grössten Theile aus farblosen oder fast farblosen bis schwach gelblichen, meist zerbrochenen Krystallen mit deutlichen Spaltungsrichtungen bestand. Ein kleiner Theil der Masse bestand aus lichtundurchlässigen Partikelchen, also noch nicht genügend oxydirtem Graphit. Die Kryställchen und Krystallfragmente resp. Spaltungsstücke sind dünn tafelförmig und von rhombischem oder monoklinen Habitus. Wenn mehrere Tafeln übereinanderliegen, sehen sie schwach gelb bis bräunlichgelb aus. — Nach der zweiten Oxydation sah die Masse, wenn sie im Wasser aufgeschwemmt wurde, hellgrün aus; sie wurde aber im Lichte bald bronzegelb bis goldgelb und besass starken Metallglanz sowie eigenthümlich bronzartigen Schiller. Die einzelnen Tafelchen, aus welchen die Substanz bestand, waren schon mit blossen Auge deutlichst sichtbar. Unter dem Mikroskope sieht man nur grosse, tafelförmige, oft von geradlinigen und ziemlich geradlinigen Spaltrissen durchsetzte Krystalle. Dieselben sind schwach gelb, manchmal bräunlichgelb, vor allem, wenn mehrere übereinanderliegen. Ganz dünne einzelne Individuen sind auch fast farblos. Sie sind doppelbrechend.

Wird dieses Oxydationsproduct getrocknet und sodann stärker erhitzt, so zersetzt es sich heftig unter Aufblähen und es hinterbleibt ein ungeheuer aufgeblähter, voluminöser und infolgedessen ausserordentlich leichter, lockiger oder moosähnlicher, aus winzigsten und dünnsten Fädchen bestehender tiefschwarzer Rückstand. Die Flocken, welche derselbe bildet, sind so ausserordentlich leicht, dass sie bei der Zersetzung von der erwärmten Luft zum grössten Theile davon geführt werden und sich dann nur langsam zu Boden senken. Uebrigens ist dieser Rückstand — im Gegensatz zum Graphit — sehr leicht verbrennlich.

Es verhält sich also der Graphit von Bamle bei der Oxydation auf nassem Wege genau wie der Graphit von Ceylon, denn auch dessen krystallisirtes Graphitoxyd geht beim Erhitzen in diesen aufgeblähten, lockigen Rückstand über. (Dieser Rückstand, das »Pyrographitoxyd«, ist kein elementarer Kohlenstoff, sondern enthält Wasserstoff und Sauerstoff chemisch gebunden. Näher auf das Graphitoxyd oder die Graphitsäure aus Ceylongraphit, deren Pyrographitoxyd und die Vorstufen dieser Körper, ihre Zusammensetzung sowie ihre in-

interessanten Beziehungen zur Mellitsäure kann hier nicht eingegangen werden. Siehe hierüber Luzi, Zeitschrift für Naturwissenschaften, 65, 224—244, wo sich auch die gesammte ältere Graphitsäureliteratur verzeichnet findet.)

Weiter oxydirte ich noch einen amerikanischen Graphit, nämlich den von Argenteuil in Canada. Nach der ersten Oxydation hatte sich derselbe in eine dunkelgrüne Substanz umgewandelt, nach der zweiten Oxydation war dieselbe hellgrün bis grasgrün geworden, veränderte aber ihre Farbe im Lichte sofort, indem sie unbestimmt gelbgrau wurde. Die mit blossen Auge wohl sichtbaren Krystallfitterchen zeigten wiederum den metallischen Glanz und eigenthümlichen bronzeartigen Schiller. Unter dem Mikroskope sah man, dass auch diese Masse aus dünn tafelförmigen Krystallen bestand. Dieselben zeigen oft Spaltrisse und sind doppelbrechend. Ihre Farbe ist schwach gelblich bis bräunlichgelb. Beim Erhitzen verhielt sich dieses aus dem canadischen Graphit gewonnene Oxyd wie das vorhin beschriebene Graphitoxyd resp. das aus Ceylongraphit hergestellte, d. h. es zersetzte sich unter Feuererscheinung und Rücklassung des ausserordentlich aufgeblähten, lockigen, so sehr leichten Rückstandes.

Ganz anders beschaffen und abweichend in seinem Verhalten ist nun das Oxydationsproduct des Graphitites. Zunächst verarbeitete ich Graphitit von Irkutsk, Sibirien. Die Behandlung wurde genau wie vorhin beschrieben vorgenommen. Nach der zweiten Oxydation war die Masse grün geworden, veränderte aber im Lichte bald die Farbe in unbestimmte gelbbraune Töne. Unter dem Mikroskope, bei sehr starker Vergrösserung betrachtet, sah man, dass das Product ein Pulver war, das aus winzigen Partikelchen bestand, die keinerlei krystallographische Umgrenzung besaßen und keine Spaltungsrichtungen aufwiesen, sondern ganz unregelmässig gestaltet waren. Die einzelnen Partikelchen waren winzig klein (viel kleiner als die Kryställchen des Graphitoxydes) und ganz schwach gelb gefärbt. Von Krystallformen war also hier keine Rede, die Masse war vom Graphitoxyd auf den ersten Blick zu unterscheiden. Beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols blieb die Hauptmenge dieses Graphititoxyses dunkel, war also nicht doppelbrechend, nur einzelne Punkte wurden vier Mal hell und vier Mal dunkel. In Anbetracht des Umstandes, dass eben durchaus nicht alle, sondern nur einzelne wenige Partikelchen doppelbrechend erscheinen, ist doch wohl anzunehmen, dass man es bezüglich dieser Doppelbrechung — da sonst jede Andeutung von Krystallinität der Substanz fehlt — mit einer optischen Anomalie zu thun hat.

Erhitzt man das getrocknete Graphititoxyd, so zersetzt sich dasselbe unter Feuererscheinung und es hinterbleibt ein nicht im Geringsten aufgeblähter, sondern staubiger, feinpulveriger, schwarzer



Rückstand. Derselbe — als Pyrographitoxyd zu bezeichnen — ist also nicht lockig, nicht aus feinen Fädchen bestehend wie der bei der pyrogenen Zersetzung des Graphitoxyses zurückbleibende.

Weiter wurde Graphitit von Karsok, Omenask Fjord, Grönland, auf sein Graphititoxyd hin untersucht. Die Substanz sah nach der zweiten Oxydation grangrün aus, veränderte aber im Sonnenlichte ihre Farbe sehr schnell und wurde schliesslich eigenthümlich lehmbräun. (Der schnelle Farbenwechsel der Graphit- und Graphititoxys, welcher eintritt, sobald man sie aus den dunkleren Abzügen in das zerstraute Tageslicht oder gar in das directe Sonnenlicht bringt, ist sehr auffällig. Es sind diese Körper wahre organische Chamäleone.) Unter dem Mikroskope bei sehr starker Vergrösserung betrachtet, sah man, dass das Graphititoxyd wiederum ein ausserordentlich feinkörniges Pulver bildete. Die einzelnen, winzigen Körnchen sind unregelmässig begrenzt, zeigen keine Spaltrisse und sind farblos bis schwach gelblich. Das optische Verhalten ist genau so, wie es vorhin bei dem aus sibirischem Graphitit hergestellten Oxydationsproducte beschrieben wurde. Beim Erhitzen zersetzt sich auch dieses Graphititoxyd unter Rücklassung eines nicht im geringsten aufgeblähten feinen schwarzen Pulvers.

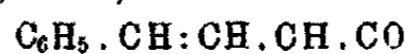
Die Eigenschaften der beiden dargestellten Graphititoxys sind also vollkommen identisch. Wie ich schon vorhin bemerkte, habe ich früher Graphitit von Wunsiedel ebenfalls auf sein Oxydationsproduct hin untersucht und hatte ja dasselbe die gleichen Eigenschaften und zeigte das gleiche Verhalten wie die beiden jetzt hergestellten Graphititoxys. Ich habe aus Doppelbrechung, die ich an jenem Oxydationsproducte des Wunsiedler Graphitites beobachtet hatte, damals geschlossen, dass dasselbe, obgleich lediglich aus ganz unregelmässig bis rundlich umgrenzten Partikelchen, an denen sich keinerlei Krystallformen erkennen liessen bestehend, doch krystallin sei. Nach dem optischen Befunde zu schliessen, den ich nun wiederholt am Graphititoxys, hergestellt aus Graphititen verschiedener Fundorte, gemacht habe, ist es aber vielleicht möglich, dass auch jene Doppelbrechung nicht auf einer äusserlich verborgenen Krystallinität beruht, sondern sich ebenfalls als eine optische Anomalie darstellt. Etwas Bestimmtes lässt sich wegen der Kleinheit der Objecte, d. h. der einzelnen Graphititoxypartikelchen, hierüber schwer sagen; es ist ja dies auch von keiner Bedeutung.

Ich habe also am Graphit von drei verschiedenen, weit auseinanderliegenden Fundorten (Ceylon, Norwegen und Canada) festgestellt, dass derselbe ein Oxydationsproduct bildet, welches vollkommen lichtdurchlässige, dünntafelförmige Krystalle mit Spaltungsrichtungen bildet und dass sich dieses Graphitoxyd beim Erhitzen unter Rücklassung eines ungeheuer aufgeblähten, lockigen, aus

feinsten Fädchen bestehenden Rückstandes (Pyrographitoxyd) zersetzt. Weiter constatirte ich an drei verschiedenen Graphitvorkommnissen (Fichtelgebirge, Sibirien und Grönland), dass der Graphit (auf genau die gleiche Weise oxydirt) ein Oxydationsproduct liefert, welches ein Pulver bildet, dessen einzelne Partikelchen keinerlei Krystallformen und keine Spaltrisse aufweisen, sondern gänzlich unregelmässig gestaltet sind. Dieses Graphitoxyd zersetzt sich beim Erhitzen unter Rücklassung eines nicht im geringsten aufgeblähten, nicht aus feinsten Fädchen bestehenden, sondern ein staubiges Pulver bildenden Rückstandes (Pyrographitoxyd). Es ist also somit ein weiterer und sehr charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Graphitit festgestellt worden.

Berichtigungen:

Jahrgang 26, Heft 4, S. 463, Z. 23 u. 24 v. oben muss die Formel lauten:



Jahrgang 26, Heft 3, S. 382, vorletzte Z. v. u. lies: C 73,74 statt C 74,74.



Sitzung vom 10. April 1893.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Lerch, Dr. J., Prag-Smichow;  
Reich, G., Berlin;  
Münch, A., Heidelberg;  
Marsden, Dr. Fred., Bangor, North-Wales;  
Fay, Henry, Altona, Pennsylvanien;  
Haupt, Dr. H., Giessen;  
Billings, E. F., Boston;  
Nash, Howard P.,  
Wildtoe, J. A.,  
Rogers, E. J.,  
Dunlap, F. L., } Cambridge;  
Bödtker, Dr. E., Christiania;  
Ulzer, Ferd., Wien;  
Griner, Georges, Paris;  
Josephi, Dr. W., Leutbach b. Klopschen;  
Irmgart, H., Berlin;  
Rietschoten, W. H. van,  
Weiss, G.,  
Freund, St.,  
Chierichelli, G., Berlin. } Zürich;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Skobelzinn, Alexei W., Univers., St. Petersburg (durch  
A. Gorboff und A. Faworsky);  
Jaegermann, Friedr., Polytechnikum, Riga (durch C. A.  
Bischoff und P. Walden);  
Dickerson, Ed. N., 15 Wallstr., New York (durch Ad.  
Liebermann und A. Studer);  
Sidler, Dr. Emil, Varangéville bei Nancy (durch C. Graebe  
und L. Diehl).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

708. Preyer, W. Das genetische System der chemischen Elemente. Berlin 1898.  
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 55. (Stereochemie bis Stickstoff). Breslau 1893.

Der Vorsitzende:  
 C. Scheibler.

Der Schriftführer:  
 i. V.  
 W. Will.

## Mittheilungen.

### 178. John Landauer: Die ersten Anfänge der Löthrohranalyse.

(Eingegangen am 25. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wer das wieder zunehmende Interesse an der Geschichte der Chemie mit Freude begrüßt, wird nicht mit Gleichgültigkeit von unrichtigen Darstellungen Kenntniss nehmen, welche im Gewande neuerforschter Thatsachen auftreten und dadurch den Eindruck hervorrufen, als handle es sich um eine Berichtigung älterer falscher Anschauungen.

Aus diesem Grunde sei von Mittheilungen über die Anfänge der Löthrohranalyse Notiz genommen, welche Hr. A. W. Ross in London in seinem Buche »The blow-pipe in Chemistry and Mineralogy«, für dessen Uebersetzung ins Deutsche Hr. Bernhard Kosmann<sup>1)</sup> gesorgt, gemacht hat. Wenn die Probirkunst mit dem Löthrohr, die Hermann Kopp als die wichtigste Methode der analytischen Chemie auf trockenem Wege bezeichnete, sich auch nicht mehr der früheren Beachtung zu erfreuen hat, so wird man über ihre Bedeutung in der Geschichte der Chemie keinen Augenblick zweifelhaft sein.

Hr. Ross theilt mit (deutsche Ausgabe, S. 1), dass »auf Grund einer sorgsamten Untersuchung und Vergleichung der verschiedenen einschlägigen Bücher und Papiere auf dem Britischen Museum die Thatsache ausser allem Zweifel steht, dass nicht Gustav von Engeström der Verfasser einer als Anhang zu dessen englischer Ausgabe von Cronstedt's »Versuch einer Mineralogie« veröffentlichten Abhandlung, betitelt Beschreibung und Gebrauch eines mineralogischen Taschenlaboratoriums, ist, sondern dass in Wirklichkeit der schwe-

<sup>1)</sup> W. A. Ross, Das Löthrohr in der Chemie und Mineralogie. Deutsch von B. Kosmann. Leipzig 1889.

dische Bergmeister von Swarb diese Abhandlung verfasst und dass Cronstedt eine nach Dictat angefertigte Abschrift heimlich an seinen Freund Engeström in London gesandt, um dort übersetzt und nach v. Swarbs Tode veröffentlicht zu werden. Daher kam, nachdem Swarb 1769 gestorben war, die englische Uebersetzung von Cronstedt's »Essay« mit dem, aus des armen v. Swarbs unsterblichem Löthrohrwerk bestehenden Anhaage unter Engeström's Namen 1770 in London heraus.

Im Zusammenhange hiermit wird auf Seite 80 erwähnt, dass »Berzelius die Construction eines Löthrohrs Cronstedt zugeschrieben hat, welches, wie Berzelius aus dem Archive der Stockholmer Akademie wusste, 10 Jahre zuvor von Cramer erfunden war und dass Berzelius, obwohl v. Swarb's Schriften in der Stockholmer Akademie »niedergelegt« oder verborgen sind, dennoch das Bewusstsein besass, zu schreiben oder zu verdrehen: »Anton v. Swarb hat nichts über diesen Gegenstand veröffentlicht und es ist nicht bekannt geworden, bis zu welchem Umfange er seine Untersuchungen ausdehnte«. Aber Cronstedt war ein schwedischer Edelmann, dessen Familie zu ehren Berzelius eine Freude war und v. Swarb nur ein gewöhnlicher Bergmann und Edelmann von Natur.

Da ich beim Erscheinen des genannten Werkes für eine neue Ausgabe meines Löthrohrbuches einige geschichtliche Nachforschungen zu machen hatte, hielt ich es für erforderlich, die sehr bestimmt gemachten Angaben des Hrn. Ross auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Ich wandte mich zunächst an das Britische Museum mit der Anfrage, ob sich in dessen reicher Bibliothek Manuscripte vorfinden, auf welche Ross seine Ansicht stützen könne. Der Verwalter der Handschriften und Bibliothekar Hr. Edward Scott hatte die Güte mir indessen mitzutheilen, dass sich von Anton Swarb (nicht Swarb) lediglich ein Bericht über die Minen von Afwesta vom Jahre 1723 vorfindet und keinerlei Briefwechsel zwischen Cronstedt und Engeström vorhanden ist.

Ich bat darauf die Königl. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm, im Archiv und in der Bibliothek nach niedergelegten oder verborgenen Papieren v. Swarb's zu forschen und mir ihre Unterstützung zur Feststellung des geschichtlichen Thatbestandes zu leihen. Die Königl. Akademie hatte die Gewogenheit, meinem Ansuchen Folge zu geben und die Herren Baron v. Nordenkiöld und L. F. Nilson mit den nöthigen Erhebungen zu betrauen. Nachdem Ersterer mir schon vor längerer Zeit mitgetheilt hatte, dass die Angaben des Hrn. Ross voll der ernstesten Irrthümer seien, erhielt ich im October v. J. von Hrn. Nilson einen ausführlichen Bericht über seine erschöpfenden Nachforschungen. Indem ich denselben der nach-

folgenden Darstellung zu Grunde lege, spreche ich zuvörderst Allen, welche meine Arbeit zu fördern die Güte hatten, auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank aus.

Während jetzt durch Ross zum ersten Mal angezweifelt wird, dass v. Engeström der Verfasser des ältesten Leidfadens der Löthrohranalyse ist, hat Ungewissheit über die Verfasserschaft des »Versuches einer Mineralogie« (*Försök till Mineralogie, eller Mineralrikets Upställning*, Stockholm 1758) gleich beim Erscheinen geherrscht. Cronstedt, der Verfasser, ein Mann von dem Berzelius sagt, dass er sich durch seinen Scharfsinn in der Wissenschaft so weit über sein Zeitalter erhob, dass er von diesem nicht verstanden wurde, hat das Werk, in welchem er das chemische Mineralsystem begründete, anonym erscheinen lassen, um sich und Anderen keine Beschränkung aufzuerlegen und um grössere Freiheit zur Abänderung seines Systems zu haben. Diese Anonymität führte zu mancherlei Vermuthungen über den Verfasser. Linné<sup>1)</sup>, der wusste, dass Anton Swab das Löthrohr mit Vorliebe benutzte, gab diesen für den Verfasser aus. Erst durch die von v. Engeström 1770 herausgegebene englische Uebersetzung des Werkes wurde der wirkliche Autor bekannt.

Eine andere Unsicherheit bestand von Alters her, wer überhaupt zuerst das Löthrohr zur Prüfung von Erzen und Mineralien angewandt hat. In seinem Werke über die Anwendung des Löthrohrs<sup>2)</sup> theilt Berzelius mit, dass nach Bergman's Angabe Anton Swab dies im Jahre 1738 gethan. Diese Anführung ist indessen nicht ganz correct. Bergman<sup>3)</sup> schreibt in seiner 1779 zuerst veröffentlichten Abhandlung *De Tubo ferrumatorio* vielmehr . . . »eumdem primus, ni fallor, adhibuit celebris noster metallurgus Andreas a Swab, Collegii Met. Consiliarus idque circa annum 1738«. Er behält sich also einen Irrthum vor, nennt nicht Anton, sondern Andreas von Swab, und schreibt nicht »im Jahre«, sondern »um das Jahr 1738«. Diese Angabe hat von vornherein nicht den Stempel der Genauigkeit an sich getragen, und Zeitgenossen machten schon darauf aufmerksam, dass nicht Andreas von Swab, der 1731 gestorben war, sondern sein Halbbruder Anton von Swab gemeint sei, den jetzt Ross für den Verfasser der Engeström'schen Anleitung ausgiebt. Wenn Hr. Ross mittheilt, dass Anton von Swab 1769 gestorben ist und nur ein gewöhnlicher Bergmann war, so beruht dies auf einem Irrthum. Er starb schon am 28. Januar 1768 und war wegen seiner grossen

<sup>1)</sup> Linné, *Syst. Nat.* T. III. Holm. 1768, Vorrede S. 1.

<sup>2)</sup> Berzelius, *Anwendung des Löthrohrs*. Stockholm 1820, deutsch von Heinrich Rose. Nürnberg 1821.

<sup>3)</sup> Bergman. *Opuscula physica et chemica*. Voll. II, pag. 455.

Verdienste um die schwedische Bergwerkswissenschaft 1742 von der Akademie der Wissenschaften in Stockholm, 1750 von der Societät der Wissenschaften in Upsala zum Mitglied gewählt, im gleichen Jahre für den an der Universität zu Upsala neu eingerichteten Lehrstuhl für Chemie in Vorschlag gebracht und 1751 in den Adelstand erhoben worden. Einer seiner Biographen sagt von ihm: »In der Geschichte des schwedischen Bergwesens bleibt Anton von Swab auf immer ein glänzender Namen«. Berzelius<sup>1)</sup> ehrt ihn mit folgenden Worten: Anton Swab, schwedischer Bergrath, der für seine Zeit ausgezeichnete Kenntnisse besass und dem die Bergwerkswissenschaft viel verdankt.

Was Berzelius mit der von Ross angegriffenen Wendung: »Swab hat nichts Schriftliches darüber (d. h. über die ersten Versuche, Erze und Mineralien mit dem Löthrohr zu prüfen) bekannt gemacht, man weiss also nicht, wie weit sich seine Untersuchungen erstreckten«, hat ausdrücken wollen, ist nicht ohne Weiteres klar. Es ist kaum anzunehmen, dass er damit hat sagen wollen, Swab hat über Löthrohrversuche nichts veröffentlicht. Anton v. Swab hat 8 Abhandlungen, welche in Poggendorff's biogr.-litter. Handwörterbuch richtig verzeichnet sind, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie erscheinen lassen. Berzelius konnte die obigen Worte unmöglich schreiben, ohne nach Arbeiten Swab's gesucht zu haben. That er dies, so konnte er in den mit Autoren- und Sachregister versehenen Abhandlungen der Akademie zu Stockholm — dem vornehmsten Organ der Naturforscher seines Vaterlandes — die Arbeiten Swab's nicht übersehen. Aber die letzten Zweifel dieser Art müssen schwinden, wenn man bedenkt, dass in dem Cronstedt'schen Versuch einer Mineralogie die auf Mineralien bezüglichen Arbeiten Swab's mit Quellenangabe angeführt sind.

Man darf deshalb Berzelius' Worte wohl dahin interpretiren, dass Swab über die Art, wie man Mineralien und Erze mit dem Löthrohr untersucht und über den Umfang seiner Versuche nichts veröffentlicht hat. Ein solcher Ausspruch war durchaus begründet. Hatte Swab wirklich eine neue Untersuchungsart für Erze und Mineralien entdeckt, so musste es auffallen, dass er seine Methode mit keinem Worte beschreibt. »Ich versuchte ein kleines Stückchen von diesem Körper mit dem Löthrohrchen auf Kohle. Es schmolz leicht, blieb lange auf dem Feuer flüssig . . .« — diese Worte sind die erste auffindbare Aufzeichnung Swab's über Löthrohrversuche. Sie finden sich in der 1748 veröffentlichten Abhandlung über einen gediegenen Spiessglanzkönig. Aber auch in einer noch um 2 Jahre älteren Ab-

<sup>1)</sup> Berzelius, a. a. O., S. 1.



handlung Swen Rinman's<sup>1)</sup> werden Löthrohrversuche wie etwas Allbekanntes erwähnt. Dies kann auch keineswegs überraschen.

Weigel (1748—1831) schwed. Archiater und seit 1795 Professor der Botanik und Chemie an der Universität Greifswald, der in dem »Versuch einer Geschichte des Blaserohrs und seiner Anwendungen«<sup>2)</sup> die Entwicklung der Löthrohranalyse mit grossem Eifer studirt hat, erwähnt ausser Rinman auch noch Kunkel, Cramer und Zimmermann als Vorgänger Swab's im Gebrauche des Löthrohrs und da des Ersten *Ars vitraria* (1679) und des Zweiten *Elementa artis docimasticae* (1739) sonder Zweifel bei den erfahrenen schwedischen Forschern Eingang gefunden haben, so ist es leicht erklärlich, dass diese Anwendung des Löthrohrs nicht als etwas ganz Neues hinstellten.

Wenn man trotzdem Schweden als die Heimath der Löthrohranalyse betrachtet, so gründet sich dies auf die Ausdehnung, welche man dieser Untersuchungsmethode dort zuerst gegeben hat.

Vor Cronstedt haben ohne Zweifel schon Swab und Rinman das Löthrohr gehandhabt, aber dennoch liegt kein Grund vor, Cronstedt die von Engeström ihm zuerkannten Verdienste zu schmälern. Letzterer schreibt in seinem 1770 veröffentlichten Werke »Description of a Mineralogical Pocket-Laboratory«: The blow-pipe is in common use among jewellers, goldsmiths, glass-blowers &c., and has even been used a little by the chemists and mineralogists; but, to the best of my knowledge, Mr. Cronstedt is the first, who made such an improvement in its use as to employ it in examining all mineral bodies. This gentleman invented some other apparatus, necessary in making the experiments, to go with the blow-pipe, which all together make a neat little case, that, for its facility of being carried in the pocket, particularly on travels, might be called a Pocket-Laboratory; and as neither the Pocket-Laboratory nor even the extensive use of the blow-pipe is yet generally known, I think it will not be altogether useless, to give a description of it.

Auch versichert Engeström<sup>3)</sup>, dass Swab selbst Cronstedt die Ehre der »Erfindung des allgemeinen Gebrauches des Löthrohrs bei der Untersuchung der Mineralien« zugestanden hat.

Wenn Hr. Ross Gustav v. Engeström einen anglisirten, in London wohnenden Schweden nennt, der, wiewohl nur ein Liebhaber,

<sup>1)</sup> Abhandl. der Stockh. Akademie 8 (1746), 181.

<sup>2)</sup> Beiträge zu den chem. Annalen von Lorenz Crell 4 (1790), 262, 393; 5 (1794), 6, 192.

<sup>3)</sup> Tal om vissa svårigheter och andra omständigheter, som möta vid utöfvandet af Chemien, hållet för Kongl. Vet. Acad. vid Praesid. nedlägg. d. 6. Nov. 1782. Stockholm 1782. S. 16—17.

dennoch ein Mann von grosser Gewandtheit und ansehnlichem Einfluss war, so ist auch diese Charakteristik nicht zutreffend. Auf einer Studienreise durch England, Preussen und Holland begriffen, hielt sich Engeström in England nur zeitweilig auf. Er war für seine Zeit ein hervorragender Chemiker und Mineraloge, erhielt eine Berufung nach Russland, lehnte diese aber ab, um in Schweden zu bleiben, wo er Münzwarden, dann Mitglied des Bergcollegiums und später Berg-rath war. Die Akademie der Wissenschaften zu Stockholm erwählte ihn 1770 zum Mitglied.

Dass zwei so hervorragende Männer wie Engeström und Cronstedt zusammen conspirirt haben sollen, um sich auf Kosten Swab's den Ruhm eines anspruchslosen Leitfadens über das Löthrohr zu verschaffen, ist a priori schwer zu glauben. Jeder Zweifel, dass es doch so hätte sein können, schwindet aber, wenn man erfährt, dass Linné's (s. o.) vertrautester Freund Bäck, Archiater und Präses des Collegium medicum, ein Mann, der mit sämmtlichen zeitgenössischen Naturforschern Schwedens im intimsten und lebhaftesten Verkehr stand, das Engeström'sche Buch ins Schwedische übersetzte<sup>1)</sup> und die Angabe, dass Cronstedt der Erste war, welcher den Gebrauch des Löthrohres so weit verbesserte, um damit alle Mineralkörper zu untersuchen, anstandslos wiedergab. Anders Johan Retzius (1742 bis 1821), Professor der Chemie an der Universität Lund, schrieb die Vorrede zur Bäck'schen Uebersetzung und der oben genannte, mit der Geschichte des Löthrohres besonders vertraute Weigel übertrug sie ins Deutsche<sup>2)</sup>. Ist es denkbar, dass ein litterarischer Diebstahl, wie der von Ross angenommene, diesen sachverständigen Zeitgenossen von Swab, Cronstedt und Engeström entgangen ist?

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass der von Ross angegebene Name von Swarb der wissenschaftlichen Welt Schwedens vollständig fremd und dass Ross' Behauptung, jede Aufzeichnung über Swarb's Werk sei in den Archiven der Stockholmer Akademie der Wissenschaften begraben, völlig aus der Luft gegriffen ist. Wie man mir mitgetheilt hat, giebt es in der Akademie nichts, was diese Behauptung in geringster Weise bestätigen könnte.

Die Enthüllungen des Hrn. Ross beschränken sich indessen nicht auf Engeström und Cronstedt, sondern erstrecken sich auch auf Bergman und Berzelius. »Eine wahre Geschichte der Löthrohr-

<sup>1)</sup> Beskrifning af ett mineralogiskt fick laboratorium, och isynnerhet nyttan af blåsörret uti mineralogien. Af Gustav von Engeström. Stockh. 1773.

<sup>2)</sup> Hrn. Gust. von Engeström's Beschreibung eines mineralogischen Taschenlaboratoriums, und insbesondere der Nutzen des Bläserohres in der Mineralogie. Aus dem Schwedischen übersetzt, mit Anmerkungen von C. E. Weigel. Greifswald 1774.

Analyse dürfte etliche sehr seltsame Thatsachen in Hinsicht auf die Gewissenhaftigkeit dieser und anderer »berühmter Chemiker« zu Tage fördern. v. Swarb, Gahn, Harkort und Plattner waren die einzigen wirklich ursprünglichen Schriftsteller über Löthrohrkunde (S. 81)«. Bergman und Berzelius, welche die Nachwelt zu den berühmtesten Chemikern aller Völker und Zeiten zählt und welche sich den Untersuchungen mit dem Löthrohr mit besonderer Vorliebe hingaben, werden ohne Weiteres aus der Liste der ursprünglichen Schriftsteller über Löthrohrkunde gestrichen. Schon oben wurde erwähnt, dass Berzelius wider besseres Wissen Cronstedt für den Erfinder eines Löthrohres ausgegeben haben soll, das Cramer construirt hatte. Dabei hat Ross aber übersehen — vermuthlich weil beide Constructionen Kugeln zum Auffangen der Feuchtigkeit haben — dass die Formen durchaus nicht identisch sind. Auch die Mittheilung, es seien gewichtige Gründe vorhanden, dass die Löthrohrlampe von Berzelius nicht seine Erfindung, sondern die seines Lehrers, des Assessors Gahn zu Fahlun gewesen, berücksichtigt nicht, dass Berzelius<sup>1)</sup> ausdrücklich hervorhebt, Gahn habe, um nichtimmerbesondere Kerzen anfertigen lassen zu müssen, eine Lampe, in welcher Baumöl mit einem dicken Dochte brannte, eingeführt. Diese Lampe wurde von Berzelius umgestaltet, damit man sie auf Reisen mit sich führen konnte. Aber nicht um solche Kleinigkeiten handelt es sich: »Jedem berufenen Forscher, welcher die Musse und Geduld besitzt, die einschlägigen Werke im Britischen Museum zu vergleichen, wird es klar werden, dass Berzelius den ersten Theil des Werkes über das Löthrohr, welchen seinen Namen trägt, nur zusammengestellt oder herausgegeben hat, da der wirkliche Urheber unzweifelhaft sein Lehrer, Dr. Gahn, gewesen ist. Das Werk wurde 1820 veröffentlicht und Gahn war 1819 gestorben. Ebenso weiss man jetzt, dass Gahn der wirkliche (und thatsächlich zugestandene) Verfasser des Werkes über das Löthrohr war, welches man Bergman zugeschrieben und welches dieser sich angeeignet hat (S. 81)«. Dieser arme Gahn! Nicht ohne Bewegung wird man lesen, dass er zweimal um seinen litterarischen Ruhm betrogen worden, einmal durch Bergman, das zweite Mal durch Berzelius, der allerdings die Rücksicht gebrauchte, damit bis zum Tode Gahn's zu warten, wie ja auch Cronstedt und Engeström ihrer Zeit das Ableben ihres Opfers abgewartet haben sollen.

Vergleichen wir damit, was Berzelius über Gahn sagt<sup>2)</sup>: »Ich hatte das Glück, in den letzten zehn Lebensjahren dieses in so vieler Hinsicht ungewöhnlichen Mannes, seinen vertrauten Umgang zu geniessen. Er hat keine Mühe gespart, mir Alles von seinen Erfah-

<sup>1)</sup> Berzelius, die Anwendung des Löthrohrs, Nürnberg 1821, S. 18.

<sup>2)</sup> Berzelius, a. a. O., S. 7.

rungen mitzuthellen, und ich halte es daher für meine heilige Pflicht, nichts von seinen Arbeiten und Erfahrungen verloren gehen zu lassen. Auf meine wiederholten Bitten schrieb er das Hauptsächlichste von dem auf, was im zweiten Theile des Lehrbuches der Chemie über das Löthrohr und dessen Anwendung in der Chemie gesagt worden<sup>1)</sup>, und das ist das Einzige, was man von ihm schriftlich darüber hat.«

An diesem litterarischen Denkmal muss jede Verdächtigung Berzelius' zerschellen. Wenn man heute weiss, dass die Grundlage der jetzigen Anwendung des Löthrohres von Gahn<sup>2)</sup> herrührt, so verdankt man diese Kenntniss hauptsächlich Berzelius. Wie dieser ferner mittheilt, ist es Gahn niemals eingefallen, die von ihm gefundenen oder von ihm verbesserten Methoden zu beschreiben, dagegen gab er sich alle mögliche Mühe, dem, welcher sie kennen zu lernen wünschte, alles zu zeigen. Kopp<sup>3)</sup> theilt mit, dass die Freunde Gahn's, hauptsächlich Bergman, denen er seine Versuche zeigte, nicht immer gewissenhaft seinen Antheil an den neuen Entdeckungen wahrten. Und an anderer Stelle spricht er die Vermuthung aus, dass Gahn die meisten Versuche in Bergman's Werk angestellt habe, weil des Letzteren Gesundheitszustand nicht erlaubte, sich dauernd solchen Untersuchungen hinzugeben.

Sollten diese Bemerkungen Hrn. Ross zu der Behauptung geführt haben, dass Gahn und nicht Bergman der wirkliche Verfasser der von ihm herausgegebenen Schrift über das Löthrohr sei, so ist darauf zu bemerken, dass zwischen der einen und anderen Auffassung ein himmelweiter Unterschied ist. Wenn auch Gahn im Laufe der Zeit die Anwendung des Löthrohres zu weit grösseren Fortschritten geführt hat, als Bergman, so war er doch in den Jahren 1760 bis 1770 erst sein Schüler, dann der vertrauteste Gehilfe bei seinen Arbeiten. Und wenn selbst Gahn bei vielen von Bergman veröffentlichten Untersuchungen die eigentliche Arbeit geleistet haben sollte, so wird

<sup>1)</sup> Berzelius, Lärbok i Kemien, andra delen. Stockholm 1812, S. 473.

<sup>2)</sup> Fast zwei Jahre vor Gahn's Tode erschien übrigens in den *Annals of Philosophy*, Vol. II, p. 40 (Januar 1818) eine 7 Druckseiten lange Abhandlung, von welcher eine Uebersetzung in *Schweigger's Journal* Bd. XXIX, 1820 erschien: *On the blow-pipe: From a treatise on the Blow-Pipe, by Assessor Gahn, of Fahlun.* — Vermuthlich ist dies eine Wiedergabe des für das Berzelius'sche Lehrbuch geschriebenen Aufsatzes. Auch Hausmann hat, wie schon Berzelius berichtet, in *Leonhard's Taschenbuch f. d. gesammte Mineralogie* 4 (1810) S. 17 die bewunderungswürdige Vollkommenheit der Gahn'schen Löthrohrversuche gerühmt. In diesem Aufsätze wird — wie nicht bekannt zu sein scheint — von Hausmann zuerst künstliche, aus Kohlenstaub und Traganthschleim bereitete Kohle als Ersatz für Holzkohle empfohlen.

<sup>3)</sup> Kopp, *Gesch. d. Ch.* Bd. II. S. 47.

man doch annehmen müssen, dass ein so schöpferischer Geist und scharfeinniger Chemiker, wie Bergman, dabei nicht stillschweigend zugesehen, sondern dass von ihm Anregung und Unterweisung ausgegangen ist. Erwägt man nun weiter, dass Gahn sehr wenig Neigung zu schriftlichen Aufzeichnungen hatte, Bergman dagegen sehr publicationsfreudig war, so bedarf es kaum noch eines Hinweises auf dessen Brief an den Erzbischof Uno v. Troil<sup>1)</sup> vom 22. Juni 1776, worin von der Abfassung einer eigenen Abhandlung über das Löthrohr die Rede ist, um alle Zweifel an der Echtheit der Bergman'schen Autorschaft zu beseitigen.

Im Uebrigen haben sich in Bezug auf Bergman's Schrift über das Löthrohr falsche Vorstellungen verbreitet. Wenn man unter einem »Werke« eine Druckschrift grösseren Umfanges versteht, so passt diese Bezeichnung darauf nicht, denn sie umfasst nur 50 Seiten. Erwartet man andererseits eine Abhandlung über neue Untersuchungen, wie man aus der oben angeführten Bemerkung Kopp's, dass vermuthlich Gahn die meisten Versuche in Bergman's Werk angestellt hat, schliessen muss, so geht man ebenfalls fehl. Die Schrift ist nicht mehr und nicht weniger als ein systematischer Leitfaden der Löthrohrprobirkunst. Sie sollte, wie schon das als Motto gebrauchte Cicero'sche Wort: »Scientia a rebus occultis et ab ipsa natura absconditis ad usum communem est adducenda« andeutet, dazu dienen, die Löthrohranalyse zu allgemeinerer Anwendung zu bringen. Ohne Zweifel ist auch manche neue Reaction darin beschrieben, aber in der Hauptsache handelt es sich doch um eine Zusammenstellung aller bis dahin gewonnenen Erfahrungen. Es geht dies auch ganz deutlich aus der Einleitung hervor, in der Bergman schreibt: »Diese (Andreas von Swab's) Erfindung wurde nachher von unseren berühmtesten Mineralogen vollkommen gemacht, ich meine hier Cronstedt, Rinman, Engeström, Quist, Gahn und Scheele.« Dass er, wie Kopp mittheilt, Gahn an dieser Stelle als denjenigen genannt, der die Anwendung des Löthrohrs zur Prüfung von Mineralien besonders vervollkommnet habe, ist nicht ganz zutreffend. Gahn wurde von den übrigen Forschern nicht getrennt; sie alle hatten, wie auch Bergman bei früheren Arbeiten, das Löthrohr vielfältig angewandt und ihre Resultate sind ohne specielle Anführung der Autoren mitgetheilt. Um dies durch ein Beispiel zu belegen, sei auf § 36 Magnesium (heute Mangan benannt) hingewiesen, wo die Reactionen aus Scheele's berühmter Abhandlung über den Braunstein, ohne Hinweis auf dieselbe beschrieben sind. Unter diesem Gesichtspunkte entfällt vielleicht die Veranlassung zu dem versteckten Kopp'schen Vorwurf, dass Bergman sich Gahn'sche Arbeiten angeeignet. Noch in einer anderen Hinsicht wage ich von

<sup>1)</sup> Weigel a. a. O.

unserem grossen Historiker abzuweichen. Kopp berichtet nämlich, dass wir Bergman die erste genauere Unterscheidung der inneren und äusseren Flamme zu verdanken haben. Allerdings unterscheidet Bergman<sup>1)</sup> zweierlei Flammen, aber nicht im Sinne unserer heutigen Anschauung als oxydirende und reducirende, sondern lediglich nach Maassgabe ihrer Wärmeentwicklung. Er schreibt: »Wenn die Flamme seitwärts geblasen wird, so macht sie deutlich einen doppelten Schein: einen inneren konisch, blau und wohl zugespitzt, welcher eine sehr starke Wärme erregt, der andere auswärts, dunkel, herumirrend und unbestimmt, welcher durch den Umfang der Luft an Phlogiston erschöpft wird und eine viel geringere Wärme verursacht.« Wo Bergman Reductionerscheinungen in Glasflüssen beschreibt, sind diese durch die Mitwirkung der Kohle beim anhaltenden Schmelzen entstanden. So theilt er beim Kupfer mit, dass durch anhaltendes Schmelzen mit Borax auf Kohle (kaum im silbernen Löffel) [!] endlich alle Farbe vergeht. Beim Eisen heisst es: Die Flüsse werden durch dies Metall grün, je mehr aber das Phlogiston fehlt, desto stärker dunkelgelb sind sie; beim Nickel: Der Kalk (des Nickels) ertheilt den Flüssen eine Amethystfarbe, welche nahe dem Erkalten gelb wird und durch anhaltendes Feuer vertrieben werden kann. Das besondere Dephlogistisiren (Oxydiren) von Glasperlen bewirkte Bergman durch Salpeter. Dass man lediglich mit Hilfe der von ihm äusserlich richtig beobachteten äusseren und inneren Flammen Oxydations- und Reductionerscheinungen hervorbringen kann, war ihm fremd geblieben.

Erst in allerneuester Zeit ist bekannt geworden, wer die principielle Verschiedenheit der beiden Löthrobrflammen und damit die Theorie der Flamme und im weiteren Sinne die Lehre von der Verbrennung zuerst richtig erkannt hat.

Am 9. Dezember v. J. hat zur Feier der 150. Wiederkehr von Scheele's Geburtstag und bei Gelegenheit der Enthüllung des ihm in Stockholm errichteten Denkmals die dortige Akademie der Wissenschaften die Briefe Scheele's<sup>2)</sup> in einer von Nordenskiöld besorgten Ausgabe veröffentlicht. Im 32. dieser Briefe, welcher, undatirt, an Gahn gerichtet, und nach der Ordnungsfolge in Gahn's Papieren im Herbst 1774 geschrieben ist, wird klar ausgesprochen, dass die innere Flamme mehr Phlogiston enthält als die äussere (d. h. die innere Flamme ist reducirend, die äussere oxydirend). Scheele schloss dies aus Beobachtungen, die Engeström in einer Anmerkung zu Scheele's Arbeit über den Braunstein veröffentlicht hatte.

<sup>1)</sup> Bergman, Opusc. phys. et chem. Vol. II, S. 458.

<sup>2)</sup> Carl Wilhelm Scheele. Bref och Anteckningar, utgifna af A. E. Nordenskiöld. Stockholm 1892.

Engeström hatte gefunden, dass man lediglich mit Hilfe der verschiedenen Löthrohrflammen manganhaltige Perlen roth und farblos machen kann, diese Thatsache aber im Banne der Anschauung, dass die Farbe vom Phlogiston kommt, falsch gedeutet. Carl Wilhelm Scheele hat die wahre Ursache mit bewundernswerther Klarheit dargelegt und den experimentellen Beweis für seine Annahme erbracht.

Braunschweig, 12. Februar 1893.

174. J. Wislicenus: Ueber Condensation von Chloral mit Ketonen; nach Untersuchungen von Th. Kircheisen und Ernst Sattler.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Erst durch die Mittheilung von W. Koenigs und Wagstaffe im letzten Berichtheft<sup>1)</sup> werde ich darauf aufmerksam, dass W. Koenigs schon im vorigen Jahre angefangen hat, die Ergebnisse einer Arbeitsreihe über die Condensation von Chloral und Butylchloral mit Paraldehyd und Ketonen zu veröffentlichen<sup>2)</sup>. Seit einiger Zeit sind auch in meinem Laboratorium einige dieser Untersuchungen ausgeführt worden und sollten im Zusammenhange veröffentlicht werden. Indem ich jetzt vorläufig auf die Weiterführung der Reaction verzichte, kann ich es im Interesse zweier meiner Schüler nicht unterlassen, den Inhalt ihrer vorläufig abgeschlossenen und in ihren Dissertationen (Leipzig 1892) veröffentlichten Arbeiten wenigstens kurz mitzutheilen. Sie betreffen die auch von Koenigs dargestellten Producte der Einwirkung von Chloral auf Aceton und Acetophenon und einige ihrer Derivate, die theilweise von Koenigs nicht studirt worden sind.

Die Condensation wurde in beiden Fällen ohne Zusatz besonderer, wasserentziehender Mittel durchgeführt. In Folge dessen musste etwas höher erhitzt werden, als Koenigs es that. Die Ausbeute an gesuchtem Producte wurde dadurch allerdings etwas beeinträchtigt und die Reinigung erschwert, indess gelang es, ausser den von Koenigs zunächst allein gewonnenen hydratischen Condensationskörpern auch die anhydrischen theilweise direct abzuscheiden.

1. Chloral und Aceton, von Th. Kircheisen.

Vermischt man beide Ingredienzien, so tritt beträchtliche Wärmeentwicklung ein. Die sich darin documentirende Reaction wurde im geschlossenen Glasrohr bei 100° — später bei 150° — möglichst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 554.

<sup>2)</sup> Ebenda 25, 792.

vollendet, die ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, das mit übergegangene Oel in Aether aufgenommen und — nach dem Trocknen über Chlorcalcium — der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel liess sich nur im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung rectificiren. Bei 80 mm Druck und 116—120° wurde eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten, welche bei 120 mm Druck von 136—140° farblos übergang und nach der Analyse das nach der Gleichung:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  entstandene anhydrische Chloralaceton oder Trichloräthylidenaceton sein musste.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$ .

Procente: C 32.00, H 2.67, Cl 56.80.

Gef. » » 32.12, 32.16, » 2.95, 2.72, » 57.32, 56.40.

Die beim Abdestilliren zurückgebliebene Wasserlösung hatte beim Erkalten auf einem dunklen Harze seidenglänzende Nadelchen auskrystallisiren lassen. Nach dem Abdecantiren der wieder zum Sieden erhitzten Flüssigkeit wurden beim Erkalten diese Krystalle für sich erhalten und ihre Menge durch wiederholtes Auskochen des Harzes mit der von ihnen abfiltrirten Wassermenge beträchtlich vermehrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser waren die Krystalle schneeweiss geworden und hatten den auch von Koenigs beobachteten constanten Schmelzpunkt von 75—76° angenommen. Die Nadelchen verwandeln sich bei längerem Stehen unter Wasser in derbe, octaëderartige Krystalle, ohne dass der Schmelzpunkt sich ändert. Sie sind das hydratische Chloralaceton,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 29.19, H 3.40, Cl 51.82.

Gef. » » 28.76, 29.02, » 3.63, 3.50, » 51.75, 51.65.

Aus dem hydratischen Chloralaceton wurde durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung und allmähliches Eintragen von kohlensaurem Natrium das hydratische Chloralacetoxim,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , gewonnen. Dasselbe kann dem Verdunstungsrückstande durch Aether entzogen und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol in schönen, strahligen Krystallen rein erhalten werden. Es schmilzt dann ziemlich scharf zwischen 104 und 106° (nach Koenigs unscharf zwischen 95 und 105°) und lieferte zur Formel  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$  gut stimmende Werthe:

Analyse: Ber. Proc.: C 27.21, H 3.62, Cl 48.29, N 6.35.

Gef. » » 26.88, 26.71, » 3.70, 3.96, » 48.41, 48.28, » 6.65, 6.81.

Durch Brom wird das hydratische Chloralaceton lebhaft angegriffen. Mengt man die Schwefelkohlenstofflösungen von 1 Mol. des letzteren mit etwas mehr als 2 Mol. Brom, so entwickelt sich



lebhaft Bromwasserstoff. Nach beendigter Reaction wurde der Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrome abgedunstet. Es hinterblieb eine etwas gefärbte Krystallmasse, die aus siedendem Schwefelkohlenstoff leicht in farblosen, seidenglänzenden Nadelchen von 117 bis 118° Schmelzpunkt erhalten wurden. Sie waren ein zweifach gebromtes, hydratisches Chloralacetone,  $C_3H_5Cl_2Br_2O_2$ , denn sie gaben 222.60 und 221.35 statt 221.86 pCt. eines Gemisches von Chlor- und Bromsilber. Als im Chlorstrome das Bromsilber vollständig in Chlorsilber verwandelt und aus der Gewichtsverminderung die Mengen der einzelnen Componenten, resp. von Chlor und Brom berechnet wurden, ergaben sich:

Analyse: Ber. Procente: Cl 29.29, Br 44.01.

Gef. » » 29.51, » 43.41.

Beim Erwärmen des Ketons mit Natronlauge oder Sodälösung verharzt der grösste Theil. Die alkalische Flüssigkeit enthält indessen organische Säuren, die der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen werden können. Neben Ameisensäure und Essigsäure wurde eine krystallinische Säure in geringer Menge erhalten, die aber nicht vollständig gereinigt werden konnte, indessen bei der Analyse Zahlen ergab, welche der von Koenigs und Wagstaffe gewonnenen  $\beta$ -Acetylacrylsäure annähernd entsprechen.

## 2. Chloral und Acetophenon von Ernst Sattler.

### a) Hydratisches Condensationsproduct.

Wird ein Gemisch von 100 g Acetophenon und 80 g Chloraldehyd in einem Kolben mit zu langem Rohre ausgezogenem Halse längere Zeit in gelindem Sieden erhalten, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 133—135° gestiegen ist, so lässt dasselbe bei nachherigem Destilliren im Dampfstrome zwar noch eine kleine Menge der unverbundenen Ingredienzien übergehen, ist aber grösstentheils in ein nicht flüchtiges, dickflüssiges, beim Erkalten langsam krystallinisch erstarrendes Oel verwandelt. Die Masse lässt sich aus hochsiedendem Petroläther, in welchem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, umkrystallisiren und bildet dann ein blendendweisses, krystallinisches Pulver, welches scharf bei 76° (Koenigs 76—77°) schmilzt. Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Eisessigsäure leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Wasser unlöslich. Es ist das Chloralacetophenon,  $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9O_2$ .

Procente: C 44.86, H 3.37, Cl 39.81.

Gef. » » 44.65, 44.68, » 3.62, 3.65, » 39.84, 39.94.

Nach Raoul ergab sich in Eisessig das Moleculargewicht zu 283 statt 267.5.

Beim Erhitzen der Krystalle auf 180° tritt unter Verkohlung und Entwicklung von Chlorwasserstoff Zersetzung ein.

Das in gewöhnlicher Weise dargestellte Oxim schoss aus warmer Benzollösung in glänzenden Nadeln von 131—132° Schmp. (Koenigs 135—137°) an, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{10}Cl_3NO_2$  entsprach:

Analyse: Ber. Procente: Cl 37.70, N 4.95.  
Gef. » » 38.08, 37.59, » 4.82.

Das leicht zu gewinnende, aus Alkohol in gelblichen hexagonalen Täfelchen krystallisierende Phenylhydrazon löste sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther und schmolz bei 141—142° (Koenigs 156—158°).

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}Cl_3N_2O_2$ .

Procente: Cl 29.79, N 7.83.  
Gef. » » 29.77, » 8.05.

Brom wirkte in Schwefelkohlenstofflösung unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein. Es wurde aus dem festen Verdunstungsrückstande durch Umkrystallisiren aus Petroläther nur ein einziges, in farblosen glasglänzenden Tafeln krystallisirendes Product erhalten, welches constant bei 97° schmolz und bei der Halogenermittlung zur Formel  $C_{10}H_8Cl_3BrO_2$  stimmende Zahlen ergab

Analyse: Ber. Procente: Cl 30.73, Br 23.09.  
Gef. » » 30.49, 30.45, » 23.81, 23.34.

Koenigs und Wagstaffe erhielten beim Bromiren in Chloroformlösung dagegen zwei isomere Monobromderivate der gleichen Formel, von denen das in Ligroin schwer lösliche bei 152—153°, das leicht lösliche bei 105° schmolz. Ob die obige bei 97° sich verflüssigende Verbindung ein Gemenge beider ist, erscheint mir unwahrscheinlich, da absolut keine Andeutung vom Vorhandensein verschieden leicht löslicher Körper beobachtet wurden.

#### b) Anhydrisches Condensationsproduct.

Das hydratische Chloral-Acetophenon wird durch concentrirte Schwefelsäure oder Chlorzink, am besten aber durch Phosphorsäureanhydrid in die anhydrische Verbindung, das Trichloräthyliden-Acetophenon,  $CCl_3 \cdot CH : CO \cdot C_6H_5$ , verwandelt. Entwässert man auf dem Wasserbade mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man nach kurzer Zeit ein steinhartes Gemenge, das man zweckmässig im 10fachen Gewichte warmen absoluten Alkohols löst und dann in kaltes Wasser giesst. Es scheiden sich weisse Flocken ab, welche aus heissem 90procentigem Alkohol in Blättern vom Schmelzpunkte 100° krystallisiren. Aus warmem Schwefelkohlenstoff erhält man dünne rhombische Tafeln, aus Petroläther glasglänzende Prismen vom selben Schmelzpunkte. Mit Wasserdampf ist die Verbindung etwas flüchtig.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7Cl_3O$ .

Procente: C 48.09, H 2.81, Cl 42.68.  
Gef. » » 47.68, 47.84, » 3.07, 3.05, » 42.62, 42.62.

Die Moleculargewichtsbestimmung in Eisessiglösung nach Raoul lieferte die Zahl 247 statt 249.5.

Bei sehr langem Stehen mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, schneller beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf  $140^{\circ}$  geht die anhydrische Verbindung wieder in das hydratische Condensationsproduct von  $76^{\circ}$  Schmp. über.

Das Oxim des Trichloräthyliden-Acetophenons entsteht leicht in gewöhnlicher Weise als anfangs braune Masse, der beim Auskochen mit Benzol die färbende Beimengung entzogen wird. Es hinterbleibt ein schneeweisses Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und deshalb aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt werden musste. Es bildet dann weisse Nadelchen, die mit Aether gewaschen und getrocknet erst bei  $300^{\circ}$  unter theilweiser Sublimation und Zersetzung schmelzen. Eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung ergaben zur Formel  $CCl_3 \cdot CH : CH \cdot C(NO_2) \cdot C_6H_5$  stimmende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.27, N 5.29.  
Gef. » » 40.22, » 5.01.

Dibromür. Mit Brom verbindet sich das Trichloräthyliden-Acetophenon in Schwefelkohlenstofflösung ohne Bromwasserstoffentwicklung zu einer beim Abdunsten der Flüssigkeit zurückbleibenden festen Masse, welche sich aus warmem Petroläther umkrystallisiren lässt. Man erhält tafelförmige Krystalle, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Petroläther leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei  $65-66^{\circ}$  constant. Die Analyse ergab Werthe, welche für das Trichloräthyliden-Acetonondibromür,  $CCl_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ , gut stimmen. —

Analyse: Ber. Procente: Cl 26.01 Br 39.07.  
Gef. » » 26.07, 25.94, » 38.67, 39.02.

Die Säure aus Chloralacetophenon. Wird das Chloralacetophenon mit einer Lösung von etwas mehr als 2 Mol. kohlensaurem Natron in der fünffachen Wassermenge und unter steter Zuleitung von Wasserdampf gekocht, so löst es sich unter Braunfärbung allmählich auf und es destilliren beträchtliche Mengen von Chloroform und Acetophenon über, die beide durch Destillation getrennt und durch ihre Siedepunkte und andere Eigenschaften identificirt wurden. Nach etwa 4 Stunden ist die Reaction beendet. Während derselben scheiden sich etwa 20 pCt. vom Gewichte des Ketons einer schwarzbraunen, pechartigen Masse ab, aus der keine bestimmten Verbindungen isolirt werden konnten. Die wässrige Salzlösung wurde abgegossen, mit Chlorwasserstoff stark angesäuert und abermals im Dampf-

strome destillirt, so lange das Uebergegangene noch entschieden sauer reagirte. Sämmtliche Destillate wurden hierauf mit Natronlauge neutralisirt, stark eingedampft und abermals mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein farbloser krystallinischer Niederschlag, der gesammelt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Das Aussehen und der Schmelzpunkt ( $121^{\circ}$ ) liessen die Säure als Benzoësäure erkennen, mit welcher auch alle anderen Eigenschaften übereinstimmten. Die Ausbeute war sehr gering.

In der von der Benzoësäure abfiltrirten Lösung ist noch eine zweite flüchtige organische Säure und zwar Ameisensäure enthalten. Es wurde wieder mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit Oxalsäure angesäuert und abermals im Dampfstrom destillirt. Die in der Vorlage gesammelte saure Lösung wurde von Neuem in das neutrale Natriumsalz verwandelt und dieses zur Trockne gebracht. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte es unter starkem Aufschäumen Kohlenoxydgas, welches mit blauer Flamme brannte. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde durch Silbernitrat weiss gefällt; der Niederschlag zersetzte sich jedoch schnell unter Gasentwicklung und Schwärzung. Die aus einem Theile nach Zusatz von Schwefelsäure abdestillirte wässrige Säure wurde mit Quecksilberoxyd geschüttelt. Nach dem Filtriren schied in der Wärme schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, die klare Flüssigkeit unter Kohlensäureentwicklung zunächst den weissen, krystallinischen Niederschlag von Mercurioformiat aus, der sich bald unter Abscheidung von Quecksilber weiter zersetzte.

In dem wässrigen Destillationsrückstande ist eine zweite organische Säure enthalten, welche sich bei genügender Concentration beim Erkalten als gelbliche Krystallmasse abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und zwischen  $70-80^{\circ}$  siedendem Ligroïn wurde sie farblos und rein in rosettenartig gruppirten Nadeln erhalten. Aus siedendem Wasser, von dem sie etwa ihr 800faches Gewicht bedarf, schoss sie in seideglänzenden Nadelchen von  $131-132^{\circ}$  Schmelzpunkt an. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist sie leicht, in Petroläther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Die Ausbeute betrug bei wiederholter Darstellung stets gegen 8 pCt. vom Gewichte des angewandten Chloralacetophenons.

Die Vermuthung, es liege in dieser Verbindung eine der erwarteten und von Koenigs thatsächlich gefundenen Säuren  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vor, bestätigte sich nicht, denn die Ergebnisse der Analyse führten zu der auffallenden Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ :

Analyse: Ber. Procente:	C 72.97,	H 5.40.
Gef. » »	72.77, 72.91,	» 5.86, 5.67.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoul in Eisessig lieferte den Werth 285 statt 296.

Die Untersuchung mehrerer Salze und des Aethylsters zeigte, dass die neue Säure einbasisch ist.

Das Natriumsalz krystallisirt in Nadeln und wird von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorcalcium einen fein krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln anschieset.

Dieses Calciumsalz ist nach der Formel  $C_{36}H_{30}CaO_8 + 6H_2O$  zusammengesetzt.

Krystallwasser gefunden 14.51 und 14.54 statt 14.63 pCt.

Im wasserfreien Salze wurde

Ber. Procente:	C 68.57,	H 4.76,	Ca 6.35.
Gef. »	» 68.41, 68.32,	» 4.93, 4.88,	» 6.36, 6.30.

Das Baryumsalz ist dem vorigen sehr ähnlich, nur noch etwas schwerer löslich, und enthält gleichfalls  $6H_2O$ .

Ber. für  $C_{36}H_{30}BaO_8 + 6H_2O$ .

	Procente:	Krystallwasser 12.93.
Gef. »	»	12.69, 12.98.

Das entwässerte Salz gab Ba 18.69 und 18.78 statt 18.85 pCt. der Theorie.

Auch das aus der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat gefällte Silbersalz kann aus heissem Wasser krystallisirt werden und bildet dann Nadel-Rosetten. Seine Formel ist  $C_{18}H_{15}AgO_4$ .

Analyse: Ber. Procente:	C 53.60,	H 3.72,	Ag 26.80.
Gef. »	» 53.47, 53.44,	» 3.78, 4.10,	» 26.85.

Das Blei-, Zink-, Kupfer- und Eisenoxydsalz sind amorphe Niederschläge.

Die Ester lassen sich leicht aus dem trocknen Silbersalze mit Alkyljodüren bereiten. Der Aethylster ist eine krystallinische Masse, die aus siedendem Petroläther beim Erkalten in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $64^\circ$ , die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{20}H_{30}O_4$ :  $C_{18}H_{15}(C_2H_5)O_4$ .

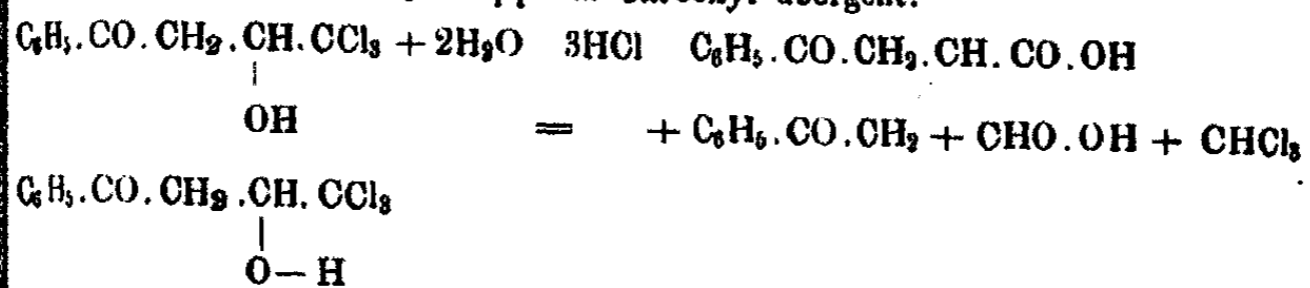
Analyse: Ber. Procente:	C 74.07,	H 6.17.
» Gef. »	» 73.94, 73.85,	» 6.50, 6.19.

Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig; beim Erhitzen verkohlt er und liefert beim Verseifen und Ansäuern der Salzlösung wieder die bei  $131-132^\circ$  schmelzende Säure.

Trotz mehrmaliger Wiederholung der Umsetzung des Chloralacetophenons mit Natriumcarbonat ist niemals die von Koenigs und Wagstaffe mit Hilfe von Aetzkali ebenfalls in einer Ausbeute von

8 pCt. gewonnene Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure<sup>1)</sup> oder die aus ihr durch kalte Schwefelsäure entstehende  $\beta$ -Benzoylacrylsäure<sup>2)</sup> erhalten worden.

Bei der Einwirkung des Carbonates scheint sich vielmehr ein Molekül des Chloralacetophenons aufzuspalten und der nascirende Rest  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  für die OH-Gruppe in ein zweites Molekül einzutreten, deren  $\text{CCl}_3$ -Gruppe in Carboxyl übergeht:



Die Säure ist augenscheinlich die Diphenacylessigsäure von Knes und Paal<sup>3)</sup>, für welche der Schmelzpunkt 132—133° angegeben wird. Sie soll mit letzterer verglichen und genauer studirt werden.

#### 175. Aug. Viefhaus: Ueber Propylidenessigsäure und Aethylidenprothionsäure.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1892, mitgetheilt von J. Wislicenus.)

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zur Untersuchung ihrer etwaigen geometrisch Isomeren hatte ich Propylidenessigsäure darzustellen. Es wurde dazu das Verfahren von Komnenos<sup>4)</sup> eingeschlagen, d. h. es wurden gleiche Gewichttheile Malonsäure und Propylaldehyd mit dem halben Gewichte Eisessig auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Komnenos hatte dabei Propylidenessigsäure erhalten, welche von 194—198° siedete. Zincke und Küster erkannten in dem so dargestellten Präparate die Anwesenheit einer kleinen Menge eines neutralen Oeles, von welchem sie die Säure durch Aufnehmen in Sodalösung, Ausschütteln mit Aether und Wiederabscheiden mit Salzsäure trennten. Die so gereinigte Säure siedete grösstentheils zwischen 195 und 196°.

Nach den im hiesigen Laboratorium an anderen ungesättigten Säuren gemachten Erfahrungen erschien es nicht unmöglich, dass diese Säure von vornherein ein Gemisch geometrisch Isomerer sein konnte. Ich versuchte deshalb, ob nicht ein gut krystallisirendes Salz — als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 557.

<sup>2)</sup> ebenda S. 558.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 3147.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 218, 166.

solches erwies sich bald das Calciumsalz als das aussichtsreichste — direct in zwei, durch ihre Löslichkeit unterschiedene Modificationen zerlegt werden könne. Während ich noch mit den betreffenden, allerdings nicht zum Ziele führenden Versuchen beschäftigt war, erschien die Arbeit von Ott<sup>1)</sup>, nach welcher das Baryumsalz der Komnenos'schen Säure kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier isomerer Salze ist. Nachdem dasselbe durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol farblos erhalten worden war, wurde es in Wasser gelöst und bis zur Krystallhaut eingedampft. Letztere löste sich beim Erkalten wieder. Es wurde nun viel Alkohol hinzugefügt und die entstandene reichliche Fällung durch Erwärmen in der wässrig alkoholischen Flüssigkeit gelöst. Beim Erkalten schieden sich grosse perlmutterglänzende Blätter von der Formel  $(C_5H_7O_2)_2Ba$  aus, die von kaltem Wasser reichlicher als von heissem aufgenommen wurden, und deren Säure eine bei  $193,5^\circ$  siedendes Oel war.

Aus den letzten alkoholischen Mutterlangen gewann Ott ein zweites isomeres, in heissem Wasser leichter als in kaltem lösliches Salz, dessen Säure bei kurzem Kochen mit durch das gleiche Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure Lacton lieferte. Ott erklärte diese Säure, weil die Propylidenessigsäure als  $\alpha$ - $\beta$ -Säure kein Lacton geben kann,<sup>2)</sup> für Aethylidenpropionsäure; die bei  $193,5^\circ$  siedende Säure des in Alkohol schwerer löslichen Salzes ist ihm daher ohne Weiteres die Propylidenessigsäure, obschon er sie auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure nicht geprüft hat.

Ich griff jetzt das Ott'sche Trennungs-Verfahren auf, welches Aussicht bot, auch die zweite Säure des alkohollöslichen Baryumsalzes rein zu gewinnen. Ehe weitere Versuche angestellt wurden, mussten die Säuren in ihrem chemischen Verhalten genau mit einander verglichen werden. Dabei zeigte sich, dass die Propylidenessigsäure Ott's beim Erwärmen mit wasserhaltiger Schwefelsäure noch leichter als die andere das gleiche Lacton lieferte, also nach der Ott'schen Voraussetzung überhaupt keine Propylidenessigsäure sein konnte. Nach dieser Beobachtung war eine Ermittlung der Constitution, betreffs der Lage der Doppelbindung, geboten, schon um die Frage zu beantworten, ob structurisomere oder vielleicht bereits stereoisomere Verbindungen vorliegen. Zu diesem Zwecke wurden parallele Oxydationsversuche ausgeführt, welche zu dem überraschenden Ergebnisse führten,

dass beide Säuren strukturverschieden sind, und dass, entgegengesetzt zu der Ott'schen Annahme, die Säure des in Alkohol nicht löslichen Baryumsalzes die Aethylidenpropionsäure, die des löslichen die Propylidenessigsäure ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2600. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2602, Z. 12 v. unten.

1. Trennung der isomeren Baryumsalze und ihre Säuren. Das rohe, nach Komnenos durch Herausfractioniren möglichst isolirte, zwischen 190 und 195° vollkommen übergehende Säuregemisch wurde auf dem Wasserbade mit Wasser und Baryumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaction erwärmt und die filtrirte Salzlösung zur Trockne verdampft.

Der gelbliche Rückstand wurde pulverisirt, bei 100° vollständig getrocknet und hierauf mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim vierten Male wurde so gut wie nichts mehr gelöst.

Das ungelöst gebliebene schneeweisse Baryum Salz wurde hierauf in möglichst wenig Wasser aufgenommen, mit soviel Alkohol versetzt, dass ein reichlicher, aber in der Wärme gerade noch vollständig wieder verschwindender Niederschlag, abgeschieden wurde, der aus der warmen Flüssigkeit in den von Ott beschriebenen perglänzenden Blättern krystallisirte. Die daraus mit Salzsäure in Freiheit gesetzte, in Aether aufgenommene und mit entwässertem Glaubersalz getrocknete ölige Säure ging vollständig zwischen 193—194° (Thermometer im Dampf) über und gab 59.84 pCt. (statt 60.00) und 8.07 pCt. H (statt 8.00). Sie war die Ott'sche Propylidenessigsäure. Die wässrig-alkoholischen Mutterlaugen des Baryumsalzes gaben einen Trockenrückstand, welcher an kochenden Weingeist noch eine geringe Menge Salz abgab, grösstentheils aber ungelöst blieb und beim Umkrystallisiren aus warmem wässrigem Alkohol in Blättern krystallisirte.

Die absolut alkoholischen Auszüge hinterliessen beim Verdunsten einen amorphen Trockenrückstand, der beim Auflösen in möglichst wenig heissem wasserfreiem Weingeist noch eine kleine Menge des in Blättchen krystallisirenden Salzes hinterlässt. Beim Abkühlen schieden sich amorphe Massen aus, welche anfangs weich waren, beim Erkalten aber zu einer gummiartigen Masse erstarrten. Auch die Mutterlaugen hinterliessen beim Verdampfen das gleiche Salz, welches in keiner Weise weder durch langsames Abdunsten noch durch Füllen mit Aether, ebensowenig aus wässriger Lösung krystallinisch erhalten werden konnte. Seine Menge betrug gewöhnlich etwa  $\frac{2}{3}$ , die des krystallisirbaren Baryumsalzes  $\frac{1}{3}$  der Ausbeute.

Als die Wasserlösung des amorphen Baryumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurde, schied sich ein etwas gefärbtes Oel ab, welches nach dem Trocknen in Aether zwischen 195 und 197° destillirte und sich jedesmal bei neuem Erhitzen wieder etwas färbte. Unter vermindertem Drucke (32 mm) ging es ohne jede Zersetzung wasserhell bei 110° über.

Die Analyse ergab ebenfalls zur Formel  $C_5H_8O_2$  stimmende Zahlen: C 59.88 (statt 60.00) und H 7.99 (statt 8.00) pCt.

Beide isomere Säuren unterscheiden sich demnach in ihren Siedepunkten um einige Grade. Unter einem Drucke von 62.5 mm destillirte



die Säure des krystallinischen Baryumsalzes zwischen 120 und 121°, die des amorphen ebenso vollständig zwischen 126 und 127°.

Beide erstarren in einem Gemisch von Eis und Kochsalz nicht. Die Säure des krystallinischen Baryumsalzes lässt sich, wenn sie im luftverdünnten Raume destillirt wird, vollständig wieder in dasselbe überführen, ohne dass amorphes, in Alkohol lösliches Salz dabei auftritt. Ebenso liefert die des amorphen wieder amorphes Salz ohne erkennbare Beimengungen des krystallinischen.

Beide Baryumsalze sind krystallwasserfrei und enthalten gleich viel Metall; das krystallinische ergab 40.86 pCt., das amorphe, im Exsikator auf constantes Gewicht gebrachte, 40,78 pCt. Baryum statt 40.89 pCt. für die Formel  $(C_5H_7O_2)_2Ba$  berechneten Werthes.

Die Säure des krystallinischen Baryumsalzes liefert ein ebenfalls krystallinisches, aus schönen Nadelfbüscheln bestehendes Kaliumsalz, das in Alkohol leichter löslich ist als das Baryum Salz. Aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erwärmen in Blättchen aus. Die Nadeln sind nach der Formel  $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$  zusammengesetzt, denn sie gaben 6.69 statt 7.03 pCt.  $H_2O$  und 15.75 statt 15.62 pCt. Ca.

Das Kaliumsalz der Säure aus dem amorphen Baryum Salz ist gleichfalls amorph, in Alkohol schwerer löslich als letzteres, und erwies sich im exsiccatorgetrocknenen Zustande ebenfalls als  $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$ , denn es lieferte 6.91 pCt.  $H_2O$  und 15.65 pCt. Ca.

Das Silbersalz aus den krystallinischen Erdalkalisalzen war in kaltem Wasser kaum löslich und krystallisirte aus heiss gesättigter Lösung in moosartig gruppirten Nadelchen. Das ganz ähnlich niederfallende Silbersalz der Säure aus den amorphen Salzen lässt sich ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisiren. Der Metallgehalt beider entsprach der Formel  $C_5H_7AgO_2$  mit 52,17 pCt. Silber, denn das aus dem krystallinischen Baryum Salz dargestellte gab 52.18 pCt., das andere 52.23 pCt. Ag.

2. Oxydation der Säuren mit Kaliumpermanganat. Als je ein Molekül jeder Säure mit einer auf eine Sauerstoffabgabe von etwas mehr als 4 Atomen berechneten Menge in Wasser gelösten Kaliumpermanganates geschüttelt wurde, trat sofort Erwärmung und Abscheidung von Mangansuperoxyd ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade war die von letzterem abfiltrirte Lösung vollkommen farblos. Eine Probe derselben gab stets mit Chlorcalcium einen in Salzsäure löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat. Zur Abscheidung der Oxalsäure wurde ein kleiner Ueberschuss von reinem Calciumhydrat zugegeben, die stark verdünnte Lösung einige Zeit gekocht und filtrirt.

Die Rückstände wurden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak und schliesslich wieder mit Essigsäure über-

sättigt. Dabei fiel in beiden Fällen oxalsaures Calcium aus, das gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und auf seinen Calciumgehalt untersucht wurde.

Das Salz, welches durch Oxydation der Säure aus krystallinischem Baryumsalze gewonnen war, gab 27.20 pCt. Calcium, gegen 27.40 pCt. für die Formel  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  berechneten Werthes.

Das Oxalat aus der Säure des amorphen Baryumsalzes dagegen lieferte 27.23 und 27.46 pCt. Ca.

In beiden Fällen war demnach oxalsaures Calcium entstanden. Die von dem Rohniederschlage abfiltrirten Mutterlaugen wurden nun mit Schwefelsäure stark angesäuert und destillirt, die stark sauren Destillate mit Natronlauge neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Rückstände lösten sich in absolutem Alkohol fast vollständig auf und lieferten in wässriger Lösung mit Silbernitrat krystallinische Niederschläge, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

a) Das Silbersalz der Säure aus krystallinischem Baryumsalz bildete prachtvolle, metallisch glänzende flache Nadeln und gab die Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

Analyse. Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_2$ .

Proc.: C 14.37, H 1.79, Ag 64.67

Gefunden » » 14.56, » 1.84, » 64.94.

b) Das Silbersalz der Säure aus amorphem Baryumsalze war dagegen propionsaures Silber. Es bildete kleine Nadelchen von der Formel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_2$ .

Analyse. Ber. Proc.: C 19.89, H 2.76, Ag 59.67.

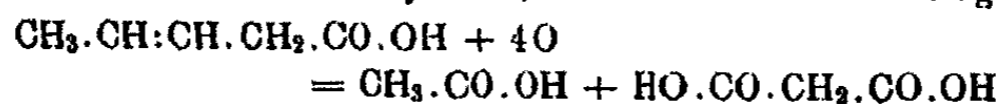
Gef. » » 19.71, » 2.70, » 59.68, 59.63.

Die oxydirte Säure war daher Propylidenessigsäure. Um das Ergebnis vollkommen sicher zu stellen, wurde die Oxydation noch einmal in gleicher Weise wiederholt und beide Mal wieder Oxalsäure und essigsaures, resp. propionsaures Silber erhalten. Die Analysen ergaben

aus krystallinischem Baryumsalz Proc.: C 14.37, H 1.78, Ag 64.47, 64.71.

» amorphem » » 19.69, » 2.58, » 59.75, 59.87.

Die Säure des krystallinischen Baryumsalzes konnte daher nicht wohl etwas anderes als Aethylidenpropionsäure sein. Es war nur auffallend, dass bei ihrer Oxydation, welche nach der Gleichung



ablaufen sollte, Oxalsäure und keine nachweisbare Menge von Malonsäure gebildet worden war. Auf letztere war bei der zweiten Oxydation sowohl im Kalkniederschlage als in der wässrigen Lösung mit absolut negativem Erfolge geprüft worden. Da indessen die Malonsäure, wie ein besonderer Versuch zeigte, durch kalte Permanganatlösung ausserordentlich leicht weiter oxydirt wird und sich nach ihrer

vollständigen Zerstörung in der Flüssigkeit grössere Mengen von Oxalsäure nachweisen lassen, so haben die beobachteten Thatsachen nichts Auffallendes mehr. Dass die Essigsäure nicht durch Oxydation aus Propionsäure entstanden sein kann, hat sich nur durch einen besonderen Versuch ergeben. Reine Propionsäure wird nämlich in neutraler Salzlösung durch Kaliumpermanganat in der Kälte nicht wesentlich angegriffen. In der Wärme findet zwar eine Reaction statt; dieselbe ist aber nicht nur sehr träge, sondern liefert auch keine Spur von essigsaurem Salze. Als die durch Sulfitlösung entfärbte Reaktionsflüssigkeit von Braunstein abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen eine Säure in reichlicher Menge über, deren in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz auf Zusatz von Silbernitrat nur propionsaures Silber lieferte. Im umkrystallisirten Silbersalz wurden 59.60 und 59.62 statt 59.67 pCt. Silber gefunden.

3. Oxydation der Säuren mit Salpetersäure. Um betreffs der Beurtheilung ihrer Constitution absolut sicher zu gehen, wurden beide Säuren noch der Oxydation durch Salpetersäure unterworfen. Je 3 g der Säure wurden mittels Tropftrichters langsam in 9 g Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. eingetragen und der mit Rückflusskühler verbundene Kolben während dessen mit Eis gekühlt. Dabei entwickelten sich rothe Dämpfe, denen stets Kohlensäure beigemischt war. Beide Säuren zeigten dabei von vornherein verschiedenes Verhalten, indem die aus krystallinischem Baryumsalz unter starkem Aufschäumen sehr viel Kohlensäure gab, die aus amorphem Salze dagegen weit ruhiger oxydirt wurde und nur ganz wenig Kohlensäure entwickelte. Nach Beendigung der freiwilligen Oxydation wurden die Gemische noch längere Zeit auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten zeigten sich in beiden Flüssigkeiten am Boden farblose Krystalle, jedenfalls Oxalsäure. Dieselben wurden durch Wasserzusatz in Lösung gebracht, je 5 g Aetzkalk nach dem Ablöschen hinzugegeben, die entstandenen Niederschläge gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Ammon wieder ausgefällt. Die gewaschenen Fällungen wurden bei 120° getrocknet und zu Metallbestimmungen verwendet. Es ergaben die Calciumsalze der Oxydation der Säure

aus krystallinischem Baryumsalz Proc.: Ca 27.30 , gegen 27.40 pCt.  
 » amorphem » » » 27.42 \ für  $C_2CaO_4 + H_2O$

Malonsaures Calcium liess sich weder in den Rohniederschlägen, noch in den Filtraten auffinden. Letztere wurden mit Schwefelsäure stark angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte.

Die Destillate wurden dann mit Natronlauge neutralisirt, zur Trockene gebracht, die Natronsalze durch Aufnahme in Alkohol gereinigt, wieder getrocknet und in wässriger Lösung mit Silbernitrat

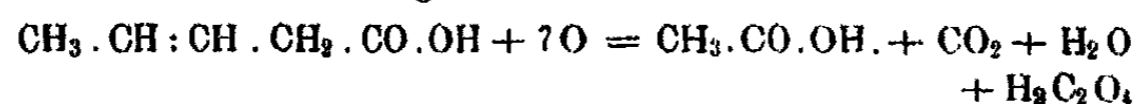
ausgefällt. Die Niederschläge wurden aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

- a) Das Salz aus der Säure des krystallinischen Baryumsalzes enthielt  
64.54 pCt. Ag.  
b) » » » » » » amorphen Baryumsalzes enthielt  
59.71 pCt Ag.

Ersteres war daher wiederum essigsaures, letzteres propionsaures Silber. Andere flüchtige Säuren waren nicht gebildet worden.

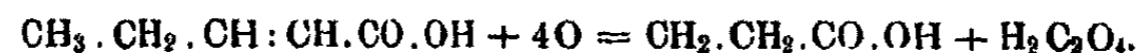
Danach steht fest, dass

a) die Säure des krystallinischen Baryumsalzes nicht, wie Ott meint, Propylidenessigsäure, sondern Aethylidenpropionsäure ist, da sie nach der Gleichung



oxydirt wird;

b) in der Säure des amorphen Salzes dagegen die Propylidenessigsäure vorliegt, weil sie Propionsäure und Oxalsäure liefert:



4. Lactonbildung aus beiden Säuren. Wie schon oben erwähnt, hatte ich nicht nur aus der Säure des amorphen, sondern auch aus der des krystallinischen Baryumsalzes beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure Lacton erhalten und nur insofern einen Unterschied beobachtet, als die Säure aus dem krystallinischen Baryumsalze, d. h. die Aethylidenpropionsäure, weit schneller als die des amorphen Salzes, die Propylidenessigsäure, in dasselbe übergeht. Diese Beobachtung wurde durch quantitative Parallelversuche vollkommen sichergestellt.

Neben einander wurden an Rückflusskühlern je 10 g jeder Säure mit genau dem 5fachen Volumen desselben Gemenges gleicher Volumina englischer Schwefelsäure und Wasser kurze Zeit erwärmt und dann nach Zusatz des gleichen Volums Wasser drei Stunden lang gekocht. Die erkalteten Flüssigkeiten wurden dann in genau gleicher Weise bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterliessen sie schwach gelblich gefärbte, stark saure Oele, die mit kohlensaurem Natrium übersättigt und abermals gleichartig ausgeäthert wurden. Beide Aetherlösungen wurden mittels geglähter Potasche getrocknet, abfiltrirt, das feste Salz mit Aether nachgewaschen. Nach dem Abfiltriren des letzteren hinterblieben schwach gefärbte Flüssigkeiten, welche jede 2 mal rectificirt wurden und das erste Mal mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes zwischen 200 und 210°, bei Wiederholung dagegen vollkommen zwischen 204 und 205° übergingen. Aus der Säure des krystallinischen Baryumsalzes wurden so 7 g des reinen Lactons, aus der des amorphen nur etwas

mehr als 2 g aus nicht ganz 3 g Rohlacton gewonnen. Beide gaben für Valerolactone stimmende Analysenwerthe:

Lacton aus Aethylidenpropionsäure (kryst. Ba-Salz) Procente: C 59.98, H 8.14.  
 \* \* Propylidenessigsäure (amorph. » ) » » 60.10, » 8.03.  
 Berechnet auf  $C_5H_8O_2$  . . . . . » 60.00, » 8.00.

Auch diese Beobachtungen sprechen entschieden dafür, dass die Säure des krystallinischen Baryumsalzes die wahre Aethylidenpropionsäure ist. Die Propylidenessigsäure liefert zwar auch dasselbe Valerolacton, aber infolge der dabei verlaufenden Verschiebung der Wasserstoffatome bedeutend langsamer.

### 176. Walter Thiel: Ueber einige Derivate der Campholensäure.

(Aus des Verfassers Dissertation, Leipzig 1892, mitgetheilt von J. Wislicenus.)

[Eingegangen am 17. März, vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Die Campholensäure wurde im Jahre 1884 von H. Goldschmidt und R. Zürrer<sup>1)</sup> aus ihrem Nitril dargestellt, welches kurz zuvor von E. Naegeli<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Chloracetyl auf das von ihm entdeckte Campheroxim gewonnen und als das Anhydrid des letzteren bezeichnet worden war. Dieses Nitril ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche nach ihren Entdeckern bei 216—218°, nach meinen Beobachtungen aber in ganz reinem Zustande bei 224° (uncorr.) siedet. Durch 100—120 stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung geht es unter Ammoniakentwicklung in das Kaliumsalz der Campholensäure über, welches man durch öfteres Abdampfen mit Wasser von Alkohol befreit. Obgleich die Salzmasse sich dann klar in Wasser löst, enthält sie doch noch etwas Campholensäureamid (Isocampheroxim), welches die Darstellung der reinen Säure fast unmöglich macht. Ich habe daher die wässrige alkalische Lösung stets mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser beim Verdunsten kein Amid mehr hinterliess, den gelösten Aether darauf durch Erwärmen in einer Schale verjagt und dann erst die Campholensäure durch Uebersättigen mit Schwefelsäure frei gemacht. Man erhält sie so als anfangs etwas bräunlich gefärbtes Oel, welches schon bei einmal wiederholtem Fractioniren vollständig zwischen 255 und 256° destillirt und bei der Analyse zur Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  sehr gut stimmende Zahlen giebt.

Campholen. Auffallenderweise löste sich diese Campholensäure in wässrigen Basen oder Alkalicarbonaten nie vollkommen klar auf,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2070.    <sup>2)</sup> ebenda 16, 2982.

sondern gab eine meist nur schwach getrübe Lösung, welche campherartig roch und beim Durchschütteln mit Aether an diesen eine geringe Menge eines unterhalb  $140^{\circ}$  vollständig flüchtigen Oeles abgab. Von diesem Oele lassen sich grössere Mengen darstellen, wenn man Campholensäure längere Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhält. Dabei entwickelt sich ständig leicht nachweisbare Kohlensäure. Die so theilweise zersetzte Säure giebt nun bei der Rectification einen Vorlauf, dessen Hauptmenge um  $130^{\circ}$  herum destillirt. Schüttelt man ihn mit verdünnter Natronlange, so bleibt ein neutrales Oel ungelöst, das in wenig Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, vom Aether befreit und dann für sich rectificirt wurde. Fast alles ging nun zwischen  $129$  und  $130.5^{\circ}$  über und gab bei der Verbrennung Zahlen, welche zu der Formel  $C_9H_{16}$  führten.

Analys: Ber. Procente: C 87.10, H 12.90.  
Gef. » » 87.04, 87.14, » 12.60, 12.81.

Dieses Oel ist das reine Campholen, welches Zürner nach einer Mittheilung Goldschmidt's<sup>1)</sup> bei der trocknen Destillation des campholensauren Calciums in nicht ganz reinem Zustande (Sdp.  $130$  bis  $140^{\circ}$ , C 86.55 pCt. und H 11.30 pCt.), gewonnen hatte. Ob es, wie Goldschmidt meint, mit dem Campholen aus Campholsäure identisch ist, kann nur durch eine genaue Vergleichung beider festgestellt werden. Sein Entdecker Delalande<sup>2)</sup> giebt den Siedepunkt bei stimmenden Analysen- und Dampfdichtewerthen zu  $135^{\circ}$ , Kachler sogar zu  $135-137^{\circ}$  an. Das Präparat des letzteren war allerdings noch ziemlich unrein, wie aus der Zusammensetzung (H 11.91) und der Dampfdichte 4.47 statt 4.34 (oder besser 4.28) hervorgeht.

Ich habe ebenfalls versucht, das Campholen aus campholensaurem Calcium durch trockne Destillation mit Natronkalk darzustellen und dafür 50 g des Salzes verwendet. Das ölförmige Destillat wog nur 6 g, siedete zwischen  $90$  und  $200^{\circ}$  und lieferte nach dem Erhitzen mit Natrium, welches lebhaft angegriffen wurde, 3.3 g eines zwischen  $130$  und  $140^{\circ}$  übergelenden Oeles, welches beim Rectificiren in Fractionen von 2 zu 2 Grad aufgefangen wurde. Dieselben gaben bei der Verbrennung 87.04—87.63 pCt. Kohlenstoff und 10.91—11.35 pCt. Wasserstoff, waren demnach ebenfalls noch nicht rein.

Das reine Campholen ergab mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers bei  $14.5^{\circ}$  als Refractivecoefficienten die Zahl 1.4445, als Dichte 0.8034, woraus sich das Molecularbrechungsvermögen zu 41.084 berechnet. Unter Benutzung der Conrady'schen, für Natriumlicht ermittelten Werthe<sup>4)</sup> der Atomrefractionen berechnet sich eine passende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 484.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 38, 40.

<sup>3)</sup> ebenda 162, 266.    <sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 226.

Zahl nur unter der Annahme einer Doppelbindung in dem Moleküle des Campholens:  $9 \cdot 2.501 + 16 \cdot 1.051 + 1.707 = 41.032$ .

Das reine, bei  $129 - 130,5^\circ$  siedende Campholen wird bei gewöhnlicher Temperatur von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung heftig angegriffen. In Chloroformlösung bei  $-18^\circ$  zusammengebracht, verbinden sich beide dagegen mit einander, und zwar wird durch 1 Mol. Campholen genau 1 Mol. Brom entfärbt. Bei  $-12^\circ$  aber tritt in der hellen Lösung bereits Bromwasserstoffentwicklung ein. Aus dem Producte, auch durch Destillation mit Wasserdampf, einen definirbaren Körper,  $C_9H_{14}Br$  oder  $C_9H_{14}$ , zu isoliren ist mir nicht gelungen.

Campholensäuredibromür. Bei Abwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit verbindet sich auch die Campholensäure mit genau einem Molekül Brom; sind dagegen die Ingredienzien und Lösungsmittel (Chloroform) nicht ganz wasserfrei, so entwickelt sich sofort Bromwasserstoff und man erhält schmierige Producte, aus denen reine Substanzen sich nicht wohl isoliren lassen.

Arbeitet man mit trocknen Materialien und setzt die Bromlösung unter Abkühlung auf  $-15^\circ$  zu derjenigen der Säure, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des Chloroforms unter der Luftpumpe eine weissliche Krystallmasse, die sich aus leicht siedendem Petroläther ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt und bald den constanten Schmelzpunkt  $96,5 - 97^\circ$  annimmt. Sie giebt bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel  $C_{10}H_{16}Br_2O_2$  sehr gut stimmen: C 36.47 (ber. 36.59), H 4.85 (ber. 4.88) und Br 48.69 (ber. 48.78) pCt. Diese Säure löst sich äusserst leicht in Benzol, Aether und Alkohol und wird durch Wasser unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Bei dem Versuche ihr Natriumsalz darzustellen, bildete sich nicht nur sofort Bromnatrium, sondern es entwickelte sich auch Kohlensäure unter Abscheidung eines bromhaltigen Oeles, aus welchem ein einheitlicher Körper aber nicht isolirt werden konnte.

Oxydation der Campholensäure. Die Campholensäure wird durch Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat und Chromsäuremischung, energisch angegriffen. Dabei tritt bemerkbare Erwärmung und bei Anwendung des letzteren Mittels Kohlensäureentwicklung ein. Führt man dann die Oxydation bis zum Aufhören der Gasentwicklung durch, so lässt sich mit Wasserdampf ein saures Destillat abtreiben. Die grüne rückständige Lösung giebt dann an Chloroform eine starke krystallinische, in Wasser leicht lösliche Säure ab, welche nach dem Verdunsten des Ausschüttelungsmittels als feste Masse hinterbleibt, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Chloroform in kleinen feinen Nadelchen, aus Wasser dagegen in grossen glasglänzenden Prismen anschießt. Ihr constant gewordener Schmelzpunkt

lag zwischen 129 und 130.5°. Die Elementaranalyse führte zur Formel  $C_{10}H_{16}O_5$ :

Ber. Procente: C 55.55, H 7.41.  
Gef. » » 55.20, 55.44, » 7.24, 7.34.

Mit den Alkalien, Kalk und Magnesia lieferte die neue Säure sehr leicht lösliche Salze. Beim Austitriren mit Zehntelnormal-Kali zeigte sich für je 1 g derselben zur Neutralisation ein Bedarf von 0.5154 und 0.5102 g KOH. Die Säure ist daher zweibasisch, denn für diesen Fall berechnen sich  $2 \text{ KOH} = 0.5185 \text{ g}$ .

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab bei Anwendung von 0.3243 g Substanz und 25.394 g Eisessig eine Schmelzpunktserniedrigung um 0.23° und damit das Moleculargewicht = 218, während es nach der Formel 216 sein soll.

Die Salze der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums sind ausserordentlich leicht löslich, schwerer das saure Ammonsalz, welches perlgänzende Blättchen bildet und das neutrale Baryumsalz. Letzteres, eine grob krystallinische Masse, entspricht der Formel  $C_{10}H_{14}BaO_5 + H_2O$ , denn es lieferte 4.72 und 4.69 statt 4.88 pCt. Krystallwasser und 37.29 und 37.02 statt 37.15 pCt. Baryum.

Die flüchtige Säure ist wahrscheinlich Essigsäure, da ihr aus einem Theile des Destillates dargestelltes Silbersalz ganz wie das Acetat krystallisirt und einen Silbergehalt besitzt, welcher dem dafür berechneten wenigstens am nächsten kommt. Derselbe wurde allerdings nur zu 62.83 und 63.02 statt 64.67 pCt. gefunden. Die Abweichung rührt von einer geringen Beimengung von campholensaurem Silber aus etwas unoxydirt gebliebener und mit Wasserdämpfen ebenfalls flüchtiger Campholensäure her.

Diese krystallinische zweibasische Säure  $C_{10}H_{16}O_5$  ist der  $\alpha$ -Oxycamphersäure von Hlasiwetz und Grabowski<sup>1)</sup> und der Camphansäure Wreden's<sup>2)</sup> isomer, unterscheidet sich aber von beiden so wesentlich, dass sie sicher eine besondere Modification darstellt. Sie mag einstweilen als Isooxycamphersäure bezeichnet werden.

Sie ist übrigens weiterer Oxydation durch Chromsäuregemisch fähig und geht dabei in eine dreibasische Säure  $C_9H_{14}O_6$  über, welche der Camphoronsäure isomer ist und daher vorläufig Isocamphoronsäure heissen mag.

Im Anfange stellte ich sie aus der Isooxycamphersäure (1 Mol.) durch 3 stündiges Kochen mit Chromsäuregemisch aus 1 Mol. Kaliumbichromat, später aus der Campholensäure durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels dar. Dabei entwickelte sich stets viel Kohlensäure. Beim nachherigen Abdestilliren mit Wasserdampf ging keine flüchtige Säure über, wenn von der Isooxycamphersäure ausgegangen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 145, 212—214.    <sup>2)</sup> Ebenda 163, 333.



wurde. Die grüne Flüssigkeit wurde nun mit Chloroform ausgeschüttelt, welches unverändert gebliebene Isooxycampersäure (etwa  $\frac{1}{4}$  der angewendeten Menge) aufnahm und beim Verdunsten hinterliess. Darauf gab die Oxydationslösung an Aether bei sehr sorgfältigem Extrahiren eine zweite Säure in einer Menge von fast 60 pCt. vom Ausgangsmaterial ab, welche direct den Schmelzpunkt 161—163° besass. Sie gab beim Auskochen mit Chloroform, in dem sie unlöslich ist, noch etwas Isooxycampersäure ab und schmolz dann bei 165°. Sie lässt sich am besten aus warmer Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. umkrystallisiren und bildet dann grosse wohl ausgebildete Prismen mit dem constant bleibenden Schmelzpunkte 166—167°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

Procents: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.57, 49.48, » 6.33, 6.33.

Moleculargewichtsbestimmung: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

218.

Gef. 222.9.

Bei der Titrirung wurden auf 0.1387 g der Säure 18.9 Zehntelnormal-Natron bis zur Neutralität verbraucht. Es geht daraus hervor, dass die Säure dreibasisch ist, denn für jene Quantität der Verbindung  $C_9H_{11}(CO.OH)_3$  berechnen sich 19.09 cem Zehntelnormal-Alkali.

Das Baryumsalz wird von kaltem Wasser ziemlich leicht aufgenommen, scheidet sich aber beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung grossentheils als krystallinisches Pulver ab. Das Kupfer- und Silbersalz sind schwer filtrirbare Niederschläge.

Beide durch Oxydation der Campholensäure gewonnene Säuren werden weiter untersucht, und ebenso ist das Studium der Oxydationsproducte des Campholens begonnen worden. Vielleicht liefern letztere Ergebnisse, welche zur Ermittlung der Constitution der Campholensäure verwendbar sind und damit dann auch einiges Licht auf die noch immer unsichere Structur des Camphers werfen.

#### 177. A. Hantzsch: Ueber einige Substanzen mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gelegentlich der Versuche zur Auffindung neuer geometrisch isomerer Stickstoffverbindungen wurden einige bisher noch nicht bekannte Substanzen von der allgemeinen Structurformel  $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C : N : Z$  erhalten und theilweise auch nach neuen Methoden dargestellt. Die-

selben haben allerdings bisher keine Stereoisomerie erkennen lassen, und seien daher nur ganz kurz beschrieben. Die Ausführung der Versuche habe ich Hrn. Dr. C. Cramer zu verdanken.

In erster Linie wurde die Condensation des Amidodimethylanilins, welche gegenüber Aldehyden, Benzil, Benzoin, Desoxybenzoin, u. s. w., bereits von anderer Seite untersucht worden ist <sup>1)</sup>, auch auf aromatische Ketonchloride und speciell auf Anisylphenylketonchlorid ausgedehnt. Die Ketonchloride mussten deshalb an Stelle der Ketone treten, weil sich z. B. Anisylphenylketon auf keine Weise, auch nicht wie die Ketone der Benzilgruppe bei Anwesenheit von Alkali, mit der Base vereinigen liess. Das Condensationsproduct  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  entsteht durch Zusammengeben von 1 Mol. Ketonchlorid mit 3 Mol. Amidodimethylanilin in Chloroform-Lösung, und wird aus dem Filtrate vom zugleich gebildeten Chlorhydrat der Base durch Umkrystallisiren aus Aether in schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 116° erhalten. Es ist ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform löslich, wird von Eisessig mit rother Farbe aufgenommen und durch Wasser unverändert wieder gefällt, dagegen von Mineralsäuren in Keton und Base gespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 80.00, H 6.67.

Gef. » » 79.7, » 7.0.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung wird ein weisses Chlorhydrat gefällt, welches durch Wasser ebenfalls gespalten wird, und durch trockenes Ammoniak, sowie durch festes Kaliumcarbonat das unveränderte Condensationsproduct zurückbildet.

Phenylbenzimidophenyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht aus Benzanilid-imidechlorid und Phenolnatrium in absolut ätherischer Suspension, indem sich unter Rothfärbung der Lösung Kochsalz ausscheidet. Die Substanz ist schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich und bildet fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 104°. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird sie in Anilin und Phenylbenzoat vom Schmelzpunkt 66° gespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}$ .

Procente: C 83.5, H 5.5.

Gef. » » 83.3, » 5.7.

Tolylbenzimidophenyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , in gleicher Weise aus Benz-*p*-toluidimidchlorid dargestellt, schmilzt

<sup>1)</sup> H. Vogtherr, diese Berichte 25, 635.

bei 120° und giebt durch trockenes Salzsäuregas ein krystallinisches Chlorhydrat, welches durch Wasser, Alkali, Carbonate oder trockenes Ammoniak das ursprüngliche Anil regenerirt.

Das Condensationsproduct  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  wurde erhalten, indem das nach R. Scholl aus Knallquecksilber dargestellte Benzoylurethan durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  verwandelt, und letzteres, ohne isolirt zu werden, mit Phenolnatrium in schon beschriebener Weise combinirt wurde. Das Product vom Schmelzpunkt 91° widerstand auch in Form seines Chlorhydrates ebenfalls allen Umlagerungsversuchen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Procente: N 5.1.

Gef. » » 5.3.

Das zur Darstellung dieses Condensationsproductes erforderliche Benzoylurethan sollte anfänglich aus Natriumurethan und Benzoylchlorid erhalten werden. Allein auffallender Weise verläuft diese Reaction anders, ohne zum Benzoylurethan zu führen.

10 g Urethan wurden mit 2.6 g Natrium unter absolutem Aether bis zum Verschwinden des Metalls digerirt; die voluminöse Masse, mit 15.7 g Benzoylchlorid versetzt, reagirte unter geringer Erwärmung. Nach Zusatz von Wasser blieb ein auch in Aether sehr schwer löslicher Körper zurück, während der Aether ein Gemenge zweier Substanzen hinterliess, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt wurden. Hierbei krystallisirt zuerst eine Verbindung von der Zusammensetzung des

Dibenzoylurethans,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,

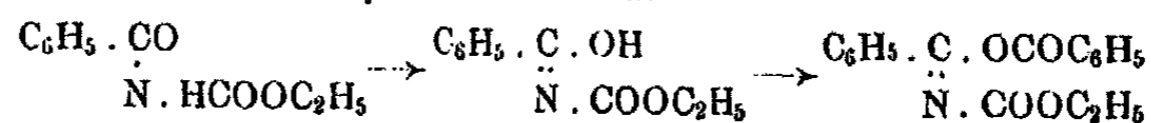
in grossen, anscheinend rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 103°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ .

Procente: C 68.7, H 5.1, N 4.7.

Gef. » » 68.5, » 5.2, » 5.1, 4.9.

Es ist indess wahrscheinlicher, dass diese Substanz nicht das wirkliche Dibenzoylurethan darstellt, sondern vielmehr der Formel  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  entspricht und, ähnlich der sogen. Dibenzhydroxamsäure, durch nochmalige Benzoylirung der tautomeren Form des Monobenzoylurethans entsteht:



Nach dem Auskrystallisiren des sogen. Dibenzoylurethans scheiden sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 190° aus, welche identisch sind mit dem von Aether nicht gelösten Theile des Reactionsproductes. Diese

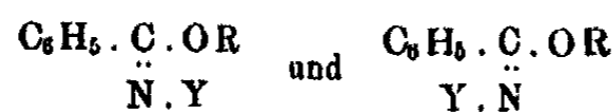
in überwiegender Menge entstandene Substanz unterscheidet sich vom Dibenzoylurethan durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser; Versuche zur Ermittlung ihrer Constitution wurden nicht angestellt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}NO_3$ .

Procente: C 73.1, H 4.7, N 5.0

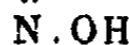
Gef. » » 73.3, » 4.9, » 5.0

Dass keine der hier untersuchten Substanzen in Stereoisomeren aufgefunden wurde, dürfte vielleicht ähnlich zu erklären sein, wie der bekannte Umstand, dass viele Oxime nur in einer einzigen Configuration bekannt sind. Von den beiden Configurationen dieser Verbindungen



dürfte die erstere begünstigter, bzw. vielleicht allein beständig sein. Darauf deuten die Verhältnisse bei den in gewisser Hinsicht vergleichbaren Aethylbenzhydroximsäuren<sup>1)</sup>  $C_6H_5 > C : N \cdot OH$ , von welchen

das der Stereoformel  $C_6H_5 \cdot C \cdot O C_2H_5$  entsprechende Isomere die



stabile Atomgruppierung darstellt. Auch könnte es vielleicht damit zusammenhängen, dass die hier behandelten Körper von der Structurformel

$\begin{array}{c} R \\ RO > C : N \cdot Y \end{array}$  nicht so leicht an der Stelle der Doppelbindung ge-

sprengt werden wie die eigentlichen Anile  $\begin{array}{c} R' \\ R'' > C : N \cdot Y \end{array}$ , in denen unter allen Umständen das an Stickstoff gebundene Radical einem Benzol- (bzw. Kohlenwasserstoff-) Rest benachbart sein muss.

Zürich, im März 1893.

#### 178. A. Hantzsch: Notiz über die Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

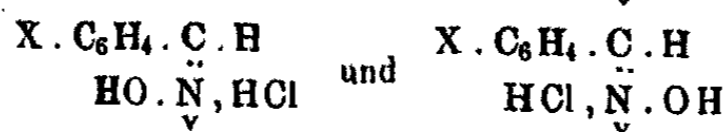
Bekanntlich gehen die salzsauren Salze sowohl der Synaldoxime als auch der Antialdoxime durch blosses Wasser in Antialdoxime, durch wässriges Alkalicarbonat oder Ammoniak aber in Synaldoxime über. Dies könnte zu der Meinung verleiten, als ob die beiden Stereoisomeren nicht verschiedene Chlorhydrate, sondern ein und dasselbe Salz erzeugten, welches je nach den Bedingungen entweder in Antialdoxim oder in Synaldoxim verwandelt würde. Diese Auffassung ist indess,

<sup>1)</sup> A. Werner, diese Berichte 25, 27.

wie in Folgendem gezeigt werden wird, nicht richtig: Syn- und Antialdoxime liefern vielmehr verschiedene, selbstständige Chlorhydrate, welche nur deshalb für identisch gehalten wurden, weil sie überaus leicht in einander übergehen. Bei den oben angeführten Reactionen wird also das Synaldoximchlorhydrat durch reines Wasser, das Antialdoximchlorhydrat durch Sodalösung in das Stereoisomere umgelagert, wobei natürlich jedenfalls das Wasser bezw. das Carbonat an dem Umlagerungsprocess selbst theilnimmt.

Die Versuche, welche über die Verschiedenheit oder Identität der Salzsäureadditionsproducte der stereoisomeren Aldoxime constatiren sollten, und welche ich Hrn. Dr. C. Cramer zu verdanken habe, waren natürlich bei der öligen Beschaffenheit des Benzantialdoxims nur bei denjenigen substituirten Benzaldoximen mit Sicherheit auszuführen, deren beide Isomere feste Substanzen sind, also bei den Anis-, Cumin- und *p*-Nitrobenzaldoximen.

Wird nun gewöhnliches Anisantialdoxim und Cuminantialdoxim durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung in Chlorhydrat verwandelt, und die Fällung nach dem Trocknen mit absolut-ätherischem Ammoniak im Ueberschuss übergossen, so wird aus dem ätherischen Filtrate des gebildeten Chlorammoniums das ursprüngliche Anisantialdoxim vom Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ , bezw. das ursprüngliche Cuminantialdoxim vom Schmelzpunkt  $58^{\circ}$  regenerirt; wendet man umgekehrt die stereoisomeren Synaldoxime an, so erhält man unter ganz denselben Bedingungen ebenfalls die ursprünglichen Oxime, Anissynaldoxim vom Schmelzpunkt  $130^{\circ}$  und Cuminsynaldoxim vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$  zurück. Es bestehen also die gesonderten stereoisomeren Chlorhydrate



welche sich freilich äusserlich und im chemischen Verhalten kaum von einander unterscheiden lassen, und ihre Individualität nur die unveränderte Regenerirung des Oxims, von dem sie sich ableiten, darthun. Die sonst beobachteten Uebergänge der Antialdoxime in die Synaldoxime treten also hier nicht ein, wenn man bei der Abspaltung der Salzsäure aus den Chlorhydraten das Wasser völlig ausschliesst.

Im Uebrigen sind diese Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs noch viel labiler, als die des dreiwertigen Elements, d. i. als die Oxime selbst. Unter sehr geringfügiger Aenderung der Bedingungen tritt nämlich auch hier die Umlagerung ein. Wird beispielsweise das Chlorhydrat des Anisantialdoxims nicht mit viel überschüssigem ätherischen Ammoniak übergossen, wird vielmehr in seine Suspension in absolutem Aether trocknes Ammoniak eingeleitet, so hinterlässt das Filtrat vom Salmiak fast reines Anissynaldoxim; das Cuminsynaldoxim liefert unter denselben Bedingungen umgekehrt hauptsächlich Cuminanti-

aldoxim; endlich wird hierdurch sowohl aus *p*-Nitrobenzantialdoxim als auch aus *p*-Nitrobenzsynaldoxim ein Gemisch der beiden Stereoisomeren erzeugt.

Betreffs der Benzaldoxime wurde mit Sicherheit nur constatirt, dass in Form des Chlorhydrates das Antioxim sehr unbeständig ist; fast in allen Fällen wurde unter den oben angegebenen Umständen das Synoxim gebildet, dem nur bisweilen etwas öliges Antioxim anhaftete.

Die Bedingungen, unter welchen diese Chlorhydrate ohne Umlagerung die ursprünglichen Oxime zurückbilden, wechseln also für jedes Oxim nicht unerheblich, werden also von dessen Constitution ziemlich stark beeinflusst. Die genauere Verfolgung dieser Vorgänge würde vorläufig nur ein untergeordnetes Interesse beanspruchen; es sollte gegenwärtig nur gezeigt werden, dass die Stereoisomerie der Aldoxime auch in ihren Chlorhydraten erhalten bleibt, und dass nur die Leichtigkeit der gegenseitigen Uebergänge hierbei erheblich gesteigert wird.

Der Curiosität halber sei darauf hingewiesen, dass Hr. J. U. Nef<sup>1)</sup> gleich den Herren Claus und Minunni die isomeren Oxime für structurverschieden hält, aber wiederum gänzlich andere Formeln als jeder der letztgenannten für diese Isomeren aufstellt, indem er in gewissen Oximen zweiwerthigen Kohlenstoff annimmt. Dem Benzsynaldoxim  $C_6H_5 \cdot C \cdot H$  wird die Formel eines »Oxids«,  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot NH(OH)$ ,  
 $\quad \quad \quad \overset{\cdot}{N} \cdot OH$

seinem Salzsäure-Additionsproduct die Formel  $C_6H_5 \cdot \overset{H}{\underset{Cl}{\text{C}}} \cdot NH(OH)$

zuertheilt, obgleich die letztere Verbindung alle Eigenschaften eines echten salzsauren Salzes besitzt, und obgleich die in der ersteren Formel ausgedrückte Anschauung sich nicht einmal auf die isomeren Ketoxime  $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_6H_4X$  übertragen lässt u. s. w. Hierdurch wird nur ein neues Beispiel dafür geliefert, wie verschiedenartige Structurformeln durch Veränderung der Zahl und Richtung von Valenzstrichen auf dem Papiere construirt werden können. Einer Widerlegung bedürfen derartige Anschauungen ebenso wenig, als diejenigen des Hrn. Minunni<sup>2)</sup> und die bekannten polemischen Elaborate des Hrn. Claus, welche im »Journal für praktische Chemie« periodisch wiederkehren und dessen Seitenzahl nicht unbedeutend vermehren<sup>3)</sup>.

Wenn Hr. Claus es allen Ernstes für höchst wahrscheinlich erachtet, dass Fumarsäure und Maleinsäure structurisomer seien, wenn er

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 326.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 22, 123 u. a. O.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 387; 46, 40—51; 46, 546—559; 47, 267—273; gegen Minunni selbst: 47, 139—151.

die Annahme von Stereoisomerie bei Aethylenkörpern überhaupt für unberechtigt hält (loc. cit. S. 553), wenn er den Satz durch Fettdruck hervorhebt, »dass die sogen. Stereoisomerie nicht zur Erklärung ausgesprochen chemischer Verschiedenheit dienen kann«, u. a. m., so stellt er sich damit das Zeugniß aus, dass er die reichhaltige, einschlägige Literatur nicht kennt oder nicht anerkennt. Unter diesen Umständen begreift man es natürlich vollkommen, dass er in seinen Artikeln (in welchen unter anderem von meiner »Oximauffassung« und von der »Hinterlassung einer besonderen Raumüberbrückung« die Rede ist), zu dem anscheinend für mich vernichtenden Resultate gelangt, dass »der ganzen Hantzsch'schen Stereochemie des Stickstoffs geradezu der Boden entzogen ist«.

Von den zahlreichen persönlichen Verunglimpfungen, wie sie ebenfalls nur im »Journal für praktische Chemie« zu finden sind, kann natürlich keine Notiz genommen werden.

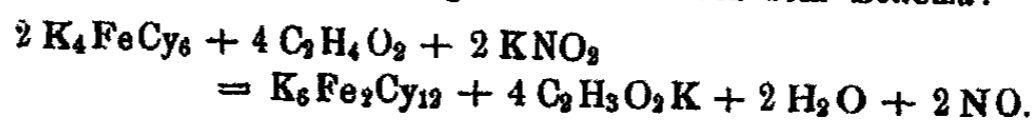
Aber es wäre auch bei dem oben charakterisirten Standpunkte des Hrn. Claus eine sachliche Discussion gegenüber seiner Person ebenso aussichtslos, als gegenüber der Oeffentlichkeit gegenstandslos. Die Stereochemie des Stickstoffs, welche nach Hrn. Claus »den Höhepunkt eines Erfolges längst überschritten hat«, erfreut sich immer allgemeinerer Anerkennung; die gegentheiligen Ansichten des Hrn. Claus sind bisher noch von keinem namhaften Forscher beachtet, seine Auslassungen wohl noch von keinem für ernsthaft genommen worden.

Zürich, im März 1893.

179. Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens: Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Nitritreaction auf die Untersuchung des Trinkwassers.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

1. Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur gasometrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in ziemlich concentrirten Lösungen, nebst einigen anderen Anwendungen hat der Eine von uns in einer vorhergehenden Abhandlung schon berichtet<sup>1)</sup>. Es hat sich dabei ergeben, dass die Einwirkung von Ferrocyanium und Essigsäure auf Nitrite in der Kälte glatt verläuft nach dem Schema:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 589.

Wir werden jetzt angeben, in welchem Grade diese Reaction sich zur Prüfung des Trinkwassers verwenden lässt.

2. Historisches. Wie in der vorigen Abhandlung gesagt, hat schon Schäffer in den fünfziger Jahren gezeigt, dass einige Tropfen Ferrocyankalium und Essigsäure in Wasser, welches nur eine Spur Nitrit enthält, eine deutlich wahrnehmbare Gelbfärbung hervorrufen. Der genannte Forscher bestimmte die Empfindlichkeit der Reaction auf

<sup>1</sup>  
617000 an Kaliumnitrit. Er beobachtete, dass auch reines Wasser, mit den Reagentien versetzt, nach längerer Zeit eine schwache Gelbfärbung zeigt. Endlich theilt er mit, dass eine Lösung von Nitrat mit Bleischäbe mässig erhitzt, nach dem Erkalten, mit den Reagentien die Gelbfärbung giebt, offenbar, weil das Nitrat zu Nitrit reducirt worden ist, indem Nitrate selbst gar keine Wirkung ausüben.

Wir haben alle Angaben von Schäffer völlig bestätigt gefunden, und dann die Reaction eingehend studirt, weil es uns sehr wichtig erschien, neben der üblichen Reaction mit Jodkalium und Amylum eine andere zu haben, welche mit ordinären Reagentien ausgeführt werden kann, eine grosse Empfindlichkeit hat und nicht leicht von Nebenursachen beeinflusst wird. Deshalb ist die Schäffer'sche Reaction von uns studirt worden im Vergleich mit der Jodkalium-Amylum-Reaction, und wir sind zu der Ueberzeugung gelangt, dass erstere der letzteren an Empfindlichkeit kaum nachsteht und in manchen Fällen weniger von Nebeneinflüssen getrübt wird.

3. Einfluss des Sauerstoffs, sowohl des im Wasser gelösten, als des in der Luft sich befindenden.

Bei der Jodkaliumamylum-Reaction sowohl wie bei der Schäffer'schen tritt ein Umstand auf, der von grosser Wichtigkeit ist, weil er die Empfindlichkeit beider Reactionen erheblich verschärft, aber doch auch zu falschen Schlüssen Anlass geben kann.

Fassen wir die Schäffer'sche Reaction ins Auge, so ist klar, dass, weil die Gelbfärbung von der Bildung des Kaliumferricyanids herrührt, die Grenze der Empfindlichkeit bedingt wird von der Menge des rothen Salzes, welche sich noch beobachten lässt. Es ist diese Menge ungefähr 10 mg pro Liter, wenigstens wenn man mit einem Liter Wasser arbeitet, denn die Flüssigkeit in eine Reagentienröhre gegossen, ist nicht mit Gewissheit von reinem Wasser zu unterscheiden. Da nun 1  $K_6Fe_2Cy_{12}$  gebildet wird durch den Sauerstoff von 2 Kaliumnitrit geliefert, würde ein Gehalt an 2.5 mg des Nitrits erfordert sein, wenn nichts anderes hinzukam. Jedoch ein weit geringerer Gehalt genügt, um nach einigen Minuten eine sehr schöne Gelbfärbung zu

<sup>1</sup>) Die Vergleichung der Schäffer'schen Reaction mit der Metaphenylen-diamin-Reaction lag nicht auf unserem Wege.



verursachen, nämlich weniger als 1 mg Kaliumnitrit pro Liter. Es rührt dies davon her, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff das bei der Oxydation von  $K_4FeCy_6$  sich bildende Stickoxyd,  $NO$ , oxydirt, es sei denn zu  $N_2O_3$  oder zu  $NO_2$ , indem diese Verbindungen den aufgenommenen Sauerstoff zur neuen Oxydation des gelben Salzes verwenden. Freilich hat es mit dieser Uebertragung des Sauerstoffs seine Grenze. Denn indem bei einem Gehalt von 25 mg Kaliumnitrit pro Liter die ganze Menge des gelösten Sauerstoffs noch auf das  $K_4FeCy_6$  übertragen wird, so trägt 2.5 mg Kaliumnitrit nur ein Drittel über, aber doch immer hat die Uebertragung in gewissem Maasse statt und wird also die Bildung von  $K_6Fe_2Cy_{12}$  erheblich von dem in Wasser gelösten Sauerstoff gefördert.

Es versteht sich, dass auch Berührung mit der Luft die Menge von  $K_6Fe_2Cy_{12}$  vermehren wird, aber wir sind zur Ueberzeugung gelangt, dass man, um sichere Schlüsse machen zu können, die Luft absperrern soll, sei es nur darum, dass man nur so geschützt ist vor der Gefahr, dass Spuren salpetriger Säure oder Chlor oder dergleichen aus der Luft in das Wasser hineintreten werden und die ganze Untersuchung werthlos machen.

In nicht geringerem Grade als bei der Schäffer'schen, wirkt auch bei der Jodkaliumamylum-Reaction der gelöste Sauerstoff begünstigend und daraus erklärt es sich, dass eine so geringe Menge Nitrit noch eine so scharfe Blaufärbung hervorruft. Eben wie bei der Bildung von  $K_6Fe_2Cy_{12}$  ist auch beim Kaliumjodid die Sauerstoffübertragung nur dann vollständig, wenn die Menge Nitrit ungefähr 20 mg pro Liter beträgt.

Bemerkung. Die Uebertragung von Sauerstoff auf  $KJ$  mittels des Stickoxydes ist vor einigen Jahren von Hrn. J. C. Thresh<sup>1)</sup> beobachtet worden. Derselbe hat nicht nur die Erscheinung beobachtet und erklärt, er hat sie auch verwendet zu einer einfachen Methode zur quantitativen Bestimmung des in einem gegebenen Volum Wasser gelösten Sauerstoffs. Denn es leuchtet ein, dass, wenn man ins Wasser eine bestimmte Menge Nitrit einträgt, Jodkalium zusetzt, ansäuert und mit Thiosulfat bis zur Entfärbung titrirt, man das Jod bindet, welches von der salpetrigen Säure aber auch von dem gelösten und übertragenen Sauerstoff abgeschieden worden war. Wenn man unmittelbar nachher eine zweite gleiche Menge Nitrit zusetzt und wiederum bis zur Entfärbung mit Thiosulfat titrirt, so bestimmt man nur das aus der Oxydation der salpetrigen Säure herrührende Jod. Aus der Differenz der beiden Titrirzahlen lässt sich sofort der Gehalt des Wassers an gelöstem Sauerstoff berechnen. In der That hat

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Society, 16. Jan. 1890. Vgl. Pharm. Centralhalle 1890, S. 412.

Hr. Thresh eine sehr genügende Uebereinstimmung gefunden zwischen den mittels Titration mit Thiosulfat erhaltenen Zahlen und denjenigen, welche sich aus dem Löslichkeitscoefficienten des Sauerstoffs herleiten lassen. Wenn man bedenkt, dass ein Liter Wasser mit Luft geschüttelt rund 10 mg Sauerstoff aufnimmt, diese 10 mg aber 160 mg Jod freimachen können, also etwa 12.6 ccm Zehntelnormaljodium, so sieht man ein, dass sich auf dieses Princip eine genaue Bestimmungsmethode des Sauerstoffs gründen lässt. Nun giebt es eine Schwierigkeit: man soll während des Titirens die Luft genau absperren. Hr. Thresh erreicht dies mittels eines ziemlich complicirten Apparates, in welchem die Luft von einem indifferenten Gase verdrängt wird.

Doch ist die Benutzung eines complicirten Apparates in der Praxis immer beschwerlich und dabei ein Hinderniss für die allgemeine Anwendung der Methode. Wir haben die Ausführung darum zu vereinfachen versucht, indem wir auf das Wasser flüssiges Paraffin in einer Schicht von etwa  $\frac{1}{2}$  cm Dicke gossen. Diese Schicht stellt eine so gute Absperrung dar, dass, wenn die Farbe des Jods verschwunden ist, erst nach mehreren Minuten eine schwache Braunfärbung wieder eintritt, offenbar weil ein wenig Luft durch das Oel hindurch gedrungen ist. Zweckmässig taucht man die Spitze der Ausflussröhre der Bürette in das Oel, so dass die einfallenden Tropfen keine Luft mitreißen können; man rührt langsam und vorsichtig, am besten mit einer Spatel. Am Ende wird eine Correction angebracht für das Gesamtvolum des Thiosulfats, der Schwefelsäure und des Nitrits, denn auch diese Flüssigkeiten enthalten Sauerstoff.

In dieser Weise operirend bekamen wir z. B. folgendes Resultat:

$\frac{1}{2}$  L frisch destillirten Wassers, bei  $15^{\circ}$  C. und 772 mm mit Luft geschüttelt, wurde mit Jodkalium versetzt und mit flüssigem Paraffin überschichtet. Man setzte einige Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure hinzu und dann hinter einander sechsmal 1 ccm Kaliumnitritlösung von etwa 13 mg pro ccm, indem man jedesmal nach Zusatz von Nitrit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung hinzufliessen liess. Diese Lösung könnte mit einem ccm 12.5 mg Jod binden. Die letzten 5 ccm Nitritlösung brauchten im Mittel 1.58 ccm Thiosulfat, und da die ganze Menge des benutzten Thiosulfats 16.35 ccm betrug, waren 16.35 vermindert um  $6 \times 1.58$ , also 6.87 ccm Thiosulfatlösung benutzt, um das Jod (also 85.9 mg) zu binden, welches von dem gelösten Sauerstoff in Freiheit gesetzt worden war. Diese Menge Sauerstoff betrug also  $85.9 \times \frac{16}{254} = 5.4$  mg. Nun war nach dem Titiren das Gesamtvolum der Flüssigkeit 530 ccm. Wenn man annimmt, dass die hinzugekommenen 30 ccm dieselbe Concentration an Sauerstoff wie das Wasser selbst haben — und diese Annahme kann nur einen Fehler der

zweiten Ordnung im Resultat verursachen —, so waren in 530 ccm Wasser 5.4 mg Sauerstoff enthalten, also in einem Liter bei 772 mm Druck 10.2 mg.

Vergleichen wir dieses Resultat mit den Bestimmungen von Roscoe und Lunt, welche Hr. Thresh in seiner Abhandlung mit seiner Methode in Vergleich zieht, so ergibt sich eine treffliche Uebereinstimmung. Roscoe und Lunt fanden bei 15° C. und 760 mm 6.96 ccm Sauerstoff, NPT, also  $6.96 \times 1.43 = 10.05$  mg. Reducirt man diesen Werth auf den Druck von 772 mm, so bekommt man 10.2 mg, ganz wie wir es gefunden hatten.

Wenn man die Schäffer'sche Reaction prüft in Bezug auf die Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Wassers<sup>1)</sup>, so ergibt sich, dass zwar der Sauerstoff quantitativ übergetragen wird, dass aber der Endtiter nicht mit der grössten Genauigkeit zu beobachten ist; obendrein braucht man mehr Nitrit, um die Sauerstoffübertragung vollständig zu machen. Aus beiden Gründen ist in dieser Hinsicht die Jodkaliumreaction vorzuziehen.

#### 4. Vergleichung der Empfindlichkeit beider Reactionen.

Die Versuche in dieser Richtung angestellt, wurden vorgenommen in grossen Bechergläsern mit je einem Liter Wasser. Das Wasser wurde sofort mit Petroleum überschichtet und obendrein wurden die Becher mit einer eingefetteten Glasscheibe zugedeckt. Wir möchten dringend empfehlen, nur immer in dieser Weise zu arbeiten. Die Farbenercheinungen, besonders bei vergleichenden Versuchen, lassen sich nur gut beobachten bei grossen Mengen Wasser, und die Absperrung der Laboratoriumatmosphäre beugt der Trübung der Reactionen durch in der Luft sich befindenden Chlor,  $N_2O_3$ , etc. absolut vor.

Auch wollen wir darauf aufmerksam machen, dass bei beiden Reactionen Essigsäure verwendet werden soll und nicht Schwefelsäure, denn letztere Säure verursacht bisweilen bei der Jodkaliumamylumreaction schnell eine Farbe in einer Flüssigkeit, welche gar kein Nitrit enthält, indem das Schäffer'sche Reagens oft eine Blaufärbung von ihr bekommt; die Essigsäure dagegen übt dergleichen störende Wirkungen nicht aus.

Bei unseren Versuchen bekamen wir noch Resultate, deren Beurtheilung keine Zweifel zulies, wenn das Wasser pro Liter 0.6 mg Kaliumnitrit enthielt.

<sup>1)</sup> Zu diesem Zwecke bringt man in das Wasser einen bekannten Ueberschuss von  $K_4FeCy_6$ , setzt Nitrit hinzu und  $H_2SO_4$ , und titrirt nach einiger Zeit mit Permanganatlösung. Es versteht sich, dass auch jetzt die Flüssigkeit mit flüssigem Paraffin überschichtet werden soll.

1 L Wasser + 0.6 mg Kaliumnitrit, bei Luftabsperrung versetzt mit Jodkalium, Amylum und Essigsäure, zeigte augenblicklich Violettfärbung; nach 3 Minuten war die Farbe schön blau.

1 L Wasser ohne Nitrit und ohne Luftabsperrung mit Jodkalium, Amylum und Essigsäure versetzt, war nach 3 Minuten spurweise violett, nach 5 Minuten fing es an blau zu werden, nach 10 Minuten war es ganz deutlich blau.

1 L Wasser ohne Nitrit, aber von der Luft durch Petroleum und Glasscheibe abgesperrt, zeigte nach 20 Minuten schwache Violettfärbung, nach einer halben Stunde war es deutlich violett.

Aus diesen Versuchen erhellt die Empfindlichkeit der Reaction und auch der Nutzen der Luftabsperrung.

Die Anwendbarkeit der Schäffer'schen Reaction wurde schliesslich durch folgende Experimente festgestellt.

1 L Wasser enthaltend 0.6 mg Kaliumnitrit wurde mit Petroleum überschichtet und versetzt mit 0.1 g  $K_4FeC_6$  und etwa 1 g Essigsäure. Die Flüssigkeit war anfangs ganz farblos; nach 3 Minuten war eine schwache Gelbfärbung zu beobachten, welche nach 15 Minuten sehr stark war, und nicht mehr zunahm.

$\frac{1}{2}$  L Wasser ohne Nitrit und ohne Luftabsperrung, versetzt mit derselben Menge der Reagentien, war nach 5 Minuten kaum wahrnehmbar gefärbt und erst nach 2 Stunden deutlich gelb.

$\frac{1}{2}$  L Wasser ohne Nitrit, aber bei Luftabsperrung fing nach 10 Minuten sich zu färben an, aber die Farbe nahm in einer Stunde nicht mehr zu an Intensität.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass, wenn man mit je einem Liter Wasser und bei Luftabsperrung arbeitet, die Schäffer'sche Reaction sich ebenso gut verwenden lässt wie die Jodkaliumamylumreaction, auch wenn das Wasser nur 0.6 mg Kaliumnitrit, also etwa 0.2 mg  $N_2O_3$  im Liter enthält. Dabei scheint die Schäffer'sche Reaction einen Vorzug vor der anderen zu haben, da, indem letztere bei längerem Stehen des Wassers zu einem Vermuthen auf Nitrit Anlass geben könnte, die Schäffer'sche Reaction kaum falsch interpretirt werden kann. Jedenfalls ist es geboten, immer Blanco-Versuche mit reinem Wasser anzustellen.

5. Bei Gegenwart von Eisen, Blei und Zink kann man das Wasser mit etwas Natriumcarbonat aufkochen und filtriren, ohne dass das Nitrit ganz zerstört wird. Doch ist es erwünscht, das Aufkochen mit geringen Mengen Wasser vorzunehmen. Nach Filtration, Abkühlen und Ansäuern zeigte die Flüssigkeit mit dem Schäffer'schen Reagens die Gelbfärbung.

Beim Eindampfen mit Natriumcarbonat wird dagegen das Nitrit völlig zerstört.

Doch war es uns möglich, durch Eindampfen die Flüssigkeit empfindlicher zu machen, indem wir sie erst versetzten mit ein wenig Permanganat und Schwefelsäure, und nach viertelstündigem Stehen nach Zusatz von etwas Alkohol und Natronlauge eindampften bis zu geringem Volum. Von der hinterbliebenen Menge wurde ein Theil mit Bleischäbe mässig erhitzt, und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung und Essigsäure versetzt, es trat sofort eine sehr starke Reaction ein. Ein anderer Theil wurde in der gewöhnlichen Weise mit concentrirter Schwefelsäure und Ferrosulfat behandelt: der bekannte braune Ring zeigte sich sofort.

Ein Kontrollversuch mit reinem Wasser, behufs Ermittlung etwaigen Einflusses der Luft angestellt, ergab eine schwache Schäffer'sche Reaction, aber nicht den Nitrat-Ring. Es wird sich also empfehlen, wenn man auf diese Weise arbeiten will, immer einen Kontrollversuch anzustellen.

#### 6. Einfluss der Gegenwart von Wasserstoffperoxyd.

Ein Vorzug der Schäffer'schen Reaction gegen die Jodkaliumamylumreaction ist, dass erstere weit weniger empfindlich ist für die Wirkung von Wasserstoffperoxyd.

Wasser, welches soviel Wasserstoffperoxyd enthielt, dass es mit  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  und Aether noch eine schwache, wenn auch sehr deutliche Reaction gab, zeigte mit dem Schäffer'schen Reagens erst nach einigen Minuten anfangende Gelbfärbung, mit Jodkalium und Amylum dagegen sofort eine Violetfärbung, welche nach 10 Minuten blau geworden war.

#### 7. Einfluss von Nitraten und Salpetersäure.

Wasser, das etwas Nitrat enthält, gab mit keinem der beiden Reagentien Färbung.

Freie reine Salpetersäure, in ziemlicher Menge zugesetzt, ruft mit beiden Reagentien nach 15 Minuten schwache Reaction hervor.

#### 8. Zusammenfassung:

Wenn wir die Resultate der Untersuchung in kurzen Worten zusammenfassen, so ist das Ergebniss folgendes:

Die Schäffer'sche Reaction steht an Empfindlichkeit der Jodkaliumamylumreaction nicht nach; dabei giebt erstere in geringerem Grade Anlass zur falschen Beurtheilung der Erscheinungen, indem sie weit weniger beeinflusst wird von Wasserstoffperoxyd und von gelöster und atmosphärischer Luft.

Das Arbeiten mit grossen Mengen Wasser bei sorgfältiger Luftabspernung ist sehr zu empfehlen; auch soll man nie unterlassen, Kontrollversuche mit reinem Wasser anzustellen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der Wahrscheinlichkeit nach die Schäffer'sche Reaction nicht so sehr von organischen Substanzen getrübt werden wird, wie die Jodkaliumamylumreaction.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, März 1893.

180. **A. von Planta und E. Schulze: Ueber Stachydrin.**

(Eingegangen am 30. März, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie schon früher von uns mitgetheilt wurde<sup>1)</sup>, kann man aus dem Saft der Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* ausser Glutamin, Tyrosin und Stachyose auch eine stickstoffhaltige organische Base abscheiden, welche in den Reactionen dem Betaïn gleicht. Wir sind jetzt im Stande, über dieselbe nähere Angaben zu machen. Soviel wir bis jetzt ermitteln konnten, ist diese Base, welche wir Stachydrin nennen wollen, mit keiner früher dargestellten chemischen Verbindung identisch. Ihre Abscheidung und ihre Trennung von einer zweiten in den Stachysknollen sich findenden Base gelingt nach folgendem Verfahren: Man versetzt den aus den zerkleinerten Stachysknollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnenen Saft zur Entfernung von Eiweissstoffen, organischen Säuren etc. mit Bleiessig, säuert das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelsäure an und fügt dann Phosphorwolframsäure zu. Der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sodann in der Kälte mit überschüssiger Kalkmilch behandelt. Die von den unlöslichen Calciumverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure, nachdem zuvor das überschüssige Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt ist; dunstet sie auf ein geringes Volumen ein und fügt Goldchlorid zu. Anfangs entsteht eine dunkel gefärbte Fällung, welche durch Filtration beseitigt wird; das Filtrat giebt auf weiteren Goldchlorid-Zusatz einen heller gefärbten Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung liefert beim Verdunsten grosse prismatische Krystalle. Nachdem dieselben durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit worden sind, löst man sie in absolutem Alkohol und fügt dieser Lösung weingeistige Platinchlorid-Solution zu. Der dadurch hervorgebrachte gelbe Niederschlag enthält zwei Platindoppelsalze, welche eine sehr ungleiche Löslichkeit in Wasser besitzen und sich daher durch wiederholte Krystallisation trennen lassen. Das in Wasser leichter lösliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23. 1698, sowie Landw. Versuchsstationen 40, 280.

Doppelsalz, welches sich in weit grösserer Menge vorfindet, als das andere <sup>1)</sup>, ist dasjenige des Stachydrins. Das bei Zerlegung dieses Doppelsalzes erhaltene Chlorhydrat des Stachydrins konnte wohl schon als eine reine Substanz angesehen werden; um jedoch der völligen Entfernung der zweiten Base sicher zu sein, haben wir es noch in das schwer lösliche Quecksilberdoppelsalz übergeführt, letzteres aus Wasser umkrystallisirt und sodann wieder mittels Schwefelwasserstoffs zerlegt.

Eine andere, zur Abscheidung des Stachydrins geeignete Methode, deren Einzelheiten in einer demnächst erfolgenden ausführlicheren Publication mitgetheilt werden sollen, besteht darin, dass man die getrockneten und zerkleinerten Stachysknollen in der Wärme mit 90 procentigem Weingeist extrahirt, den Extract in geeigneter Weise reinigt und schliesslich das Stachydrin aus weingeistiger Lösung durch Mercurichlorid ausfällt. Das aus dem so erhaltenen Quecksilberdoppelsalz gewonnene Chlorhydrat wird durch Krystallisation gereinigt.

Dass die in solcher Weise dargestellten Präparate von salzsaurem Stachydrin einheitliche Substanzen waren, kann kaum bezweifelt werden. Denn es besaßen nicht nur die aus verschiedenen Krystallfractionen dargestellten Platin- und Golddoppelsalze den gleichen Gehalt an Platin bzw. Gold, sondern es zeigten auch die aus zwei Fractionen des Quecksilberdoppelsalzes abgeschiedenen Chlorhydrate den gleichen Chlorgehalt. Auch besaßen alle Präparate das Aussehen homogener Substanzen <sup>2)</sup>.

Das Chlorhydrat des Stachydrins krystallisirt in durchsichtigen, luftbeständigen Prismen, welche sich leicht in Wasser lösen. Es zeigt gegen die sogen. Alkaloidreagentien das gleiche Verhalten, wie salzsaures Betaïn, unterscheidet sich von letzterem aber durch seine Zusammensetzung und durch die Löslichkeit in kaltem absolutem Alkohol. Die Analyse eines sorgfältig gereinigten Präparats gab Resultate, welche der Formel  $C_7H_{13}NO_2HCl$  entsprechen <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> In der einen der von uns verarbeiteten Sorten von Stachysknollen fehlte sogar die zweite Base, deren Platindoppelsalz schwer löslich in Wasser ist, fast vollständig, so dass in diesem Falle die Reindarstellung des Stachydrins noch leichter war.

<sup>2)</sup> Es ist möglich, dass dem Rohproduct etwas salzsaures Cholin beigemischt war, doch ist dieses zerfliessliche Salz ohne Zweifel beim Umkrystallisiren unseres Chlorhydrats in die Mutterlauge übergegangen und mit der letzteren entfernt worden.

<sup>3)</sup> Herr Dr. E. Winterstein, Assistent am agriculturchemischen Laboratorium, hatte die Gefälligkeit, alle erforderlichen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen auszuführen, wofür wir ihm unsern Dank aussprechen. Der Stickstoffgehalt wurde nach der volumetrischen Methode bestimmt.

Ber. Procente: C 46.80, H 7.80, N 7.80, Cl 19.78,  
 Gef. » » 46.35, 46.10, » 8.24, 8.39, » 7.98, 8.12, » 19.75, 19.67.

Das Chloroplatinat des Stachydrins, über dessen Darstellung oben schon eine Angabe gemacht worden ist, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in sehr schönen, grossen, orangeröthen Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten (ber. 4.9, gef. 5.0 pCt.). Die Analyse des bei 100—105° getrockneten Salzes gab Resultate, welche der Formel  $2(C_7H_{13}NO_2, HCl)PtCl_4$  entsprechen.

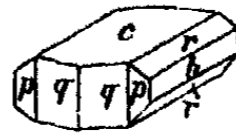
Ber. Procente: C 24.16, H 4.03, Pt 27.94.  
 Gef. » » 23.88, » 4.32, » 28.06, 28.16, 28.11, 28.18.

Der Güte des Hrn. Professor K. von Haushofer in München verdanken wir eine krystallographische Untersuchung dieses Salzes, welche folgende Resultate lieferte:

» Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss  $a : b : c = 0.6082 : 1 : 0.8277$ .

Fläche Prismen der Combination  $OP(001) = c$ ,  
 $\infty \bar{P}^{1/2}(210) = q$ ,  $\infty P(110) = p$ ,  $\infty \bar{P}\infty(010) = b$ ,  
 $\bar{P}\infty(011) = r$ . Die Flächen von p sehr unvollkommen ausgebildet.



	gemessen	berechnet
$q : b = (210) : (010) =$	$106^\circ 55'$	— —
$r : b = (011) : (010) =$	$129^\circ 37'$	— —
$p : b = (110) : (010) =$	$120^\circ 45'$	$120^\circ 40'$
$p : q = (110) : (210) =$	$165^\circ 41'$	$165^\circ 37'$
$p : r = (110) : (011) =$	$107^\circ 22'$	$108^\circ 59'$

Ebene der optischen Axen parallel  $\infty \bar{P}\infty(100)$ . Auf c erscheint im Konoskop (undeutlich) das Interferenzbild beider Axen.

Das Chloraurat des Stachydrins scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Chlorhydrats mit Goldchlorid versetzt. In heissem Wasser ist es löslich; aus dieser Lösung krystallisirt es in kleinen gelben Prismen. Der Goldgehalt entspricht der Formel  $C_7H_{13}NO_2, HCl, AuCl_3$ .

Analyse. Ber. Proc.: Au 40.75.  
 » » » 40.87, 40.91.

Die freie Base, dargestellt durch Zerlegung des Chlorhydrats mittels Silberoxyds, krystallisirt aus Wasser oder aus Weingeist in farblosen durchsichtigen Krystallen, welche an der Luft zerfliessen, im Trockenschrank unter Verlust von Krystallwasser weiss und undurchsichtig werden. Die wässrige Lösung derselben reagirt nicht alkalisch<sup>1)</sup>. Für eine zuvor bei 100° getrocknete Probe der Krystalle wurde ein Schmelzpunkt von 210° gefunden.

<sup>1)</sup> Wenn wir trotzdem das Stachydrin als eine Base bezeichnen, so stützen wir uns dabei auf das Verhalten, welches dieser Körper in seinen Verbindungen zeigt. Das Gleiche gilt so z. B. auch für das Botain.



Ausser in seinen Reactionen gleicht das Stachydrin dem Betaïn auch darin, dass es zerfliessliche Krystalle bildet, deren Lösung nicht alkalisch reagirt. Nach der von uns aufgestellten Formel ist es aber kein Homologes des Betaïns. Letzteres könnte der Fall sein, wenn die Formel  $C_7H_{15}NO_2$  für das Stachydrin annehmbar wäre. Allerdings liegen die aus dieser Formel sich ableitenden Gehaltszahlen bei den Analysen erhaltenen Resultaten ziemlich nahe; doch ist in allen Fällen weniger Wasserstoff gefunden worden, als jener Formel entspricht<sup>1)</sup>, während bekanntlich die Analyse für den Wasserstoff in der Regel etwas zu hohe Zahlen liefert. Wir glauben daher die Formel  $C_7H_{13}NO_2$  als die wahrscheinlichere ansehen zu müssen.

Wir hoffen, dass es uns möglich sein wird, durch weitere Untersuchungen die Constitution des Stachydrins aufzuklären.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

181. E. Schunck und L. Marchlewski:

Zur Kenntniss der Phlorose.

(Eingegangen am 8. April.)

Im Nachfolgenden erlauben wir uns in aller Kürze das Resultat einer erneuten Untersuchung des Phloridzinzuckers mitzuthellen. Die Wiederaufnahme des Studiums der genannten Zuckerart motivirt sich durch den Umstand, dass die in der Literatur vorhandenen Angaben nicht übereinstimmen. Hesse<sup>2)</sup> hält sie nicht für d. Glucose, da er nicht ein krystallisirtes Anhydrid darstellen konnte und ein kleineres spec. Drehungsvermögen fand. Rennie<sup>3)</sup> hingegen und Fischer<sup>4)</sup> konnten keine Gründe für die Abweisung der Identität des Phloridzinzuckers mit der d. Glucose auffinden. Rennie fand nämlich fast dasselbe Drehungsvermögen wie für d. Glucose und stellte das Glucosazon (wie auch Fischer) dar, welches den Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  besass (die Analyse wurde nicht ausgeführt).

Die Angaben von Rennie und Hesse scheinen sich das Gleichgewicht zu halten, denn die »Phlorose« figurirt immer noch in Lehr- und Handbüchern<sup>5)</sup>. Bei dem grossen Interesse, welches das Studium

<sup>1)</sup> Die Formel des Chlorhydrats,  $C_7H_{15}NO_2, HCl$ , z. B. verlangt 46.28 pCt. C, 8.81 pCt. H, 7.71 pCt. N und 19.55 pCt. Cl. Der Wasserstoffgehalt ist demnach um 0.5 bis 0.6 pCt. höher, als er für das Chlorhydrat unserer Base gefunden wurde.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 176, 144, 192, 173.

<sup>3)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 51, 636. <sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 988.

<sup>5)</sup> Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate p. 161; Beilstein, Handb. d. org. Chem. 2. Aufl. I, p. 842.

der in Glycosyden vorkommenden Zuckerarten für uns besitzt, mussten wir in die Phloridzinzuckerangelegenheit endgültig Klarheit zu bringen suchen.

Wir fanden, dass thatsächlich die sog. Phlorose mit der d. Glucose identisch ist.

Dies ergibt sich aus Folgendem:

1. Der Phloridzinzucker bildet im Gegensatz zur Behauptung von Hesse ein krystallisirtes Anhydrid. Schmp. 144—145°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_6$ .

Procente: C 40.00, H 6.66.

Gef. » » 39.76, » 6.90.

2. Die Feilung'sche Lösung wird ebenso stark reducirt wie von d. Glucose. Gefunden 1 mg Zucker reducirt 1.9 mg Kupfer.

3. Das Osazon hat die Zusammensetzung:  $C_{18}H_{22}O_4N_4$  und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 205°.

Analyse: Ber. Procente: C 60.3, H 6.14.

Gef. » » 60.50, » 6.26.

4. Das nach der Raoult'schen Methode im Beckmann'schen Apparat bestimmte Moleculargewicht ergab sich zu 196 während für  $C_6H_{12}O_6$  sich 180 berechnet.

5. Die Gährungsfähigkeit entspricht derjenigen der d. Glucose. 1 g Phloridzinzucker entwickelt 0.4651 g  $CO_2$ .

6. Der Schmelzpunkt des Hydrates liegt bei ca. 83° und dasselbe wird bei 105° vollständig entwässert.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.09.

Gef. » » 9.03.

Dieses, von dem Hesse'schen abweichende Resultat, beweist, dass dieser Forscher kein reines Product unter den Händen hatte. Es ist möglich, dass die von Hesse in der Lösung seines Rohzuckers vorgefundenen Pilzfäden durch ihren Lebensprocess Verunreinigungen in die Lösung brachten, die später dem Zucker so fest anhafteten, dass sie nicht entfernt werden konnten.

Die hier mitgetheilte Untersuchung wird in allen Einzelheiten zusammen mit den Resultaten des Studiums des Datiscin-, Salicin-, Lupinin-, Epheu- und Robininzuckers, sowie des Zuckers eines neuen Krappglycosides an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Kersal Manchester.

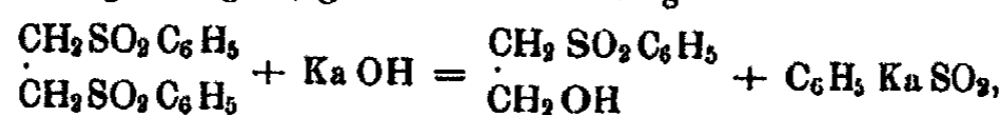
## 182. Robert Otto und Julius Tröger:

Notiz über die Entstehung von Diphenylsulfonäthyläther und der entsprechenden Tolyilverbindung bei Einwirkung von Kalilauge auf Aethylendiphenylsulfon bezw. Aethylenditolylsulfon.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und analytische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. April.)

In seiner Abhandlung: »Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon<sup>1)</sup> hat der Erstere von uns hinsichtlich der Entstehung des Phenylsulfonäthylalkohols u. A. angegeben, dass diese Verbindung sich glatt, gemäss der Gleichung:



neben sulfinsaurem Salz aus dem Aethylendiphenylsulfon bilde, wenn man das Sulfon in etwa der 6fachen Menge Wasser bei Wasserbadwärme mit einer nach und nach zuzufügenden 33procentigen Kalilauge, unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben, zersetzt. Neuerer Beobachtung gegenüber kann neben dem Alkohol unter diesen Verhältnissen auch der entsprechende Aether sich bilden, dessen Entstehung früher schon ein Mal wahrgenommen wurde, als zur Beschleunigung der Zersetzung des Sulfons dieses mit einer concentrirteren Lauge behandelt wurde (u. a. O.). — Aus etwa 60 g des auf die angegebene Weise dargestellten dickflüssigen Präparates, das zunächst als reiner Phenylsulfonalkohol angesehen wurde, schieden sich nach und nach etwa 25 g ansehnlicher Krystalle ab, die nach Trennung von dem flüssigen Phenylsulfonäthylalkohol und einmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol den Schmelzpunkt (69—70°) und auch die elementare Zusammensetzung des Diphenylsulfonäthyläthers:  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 54.2, H 5.1.  
Gef. » » 54.2, » 5.3.

Da eine spontane Bildung des Aethers aus dem Alkohol beim Stehen des Präparates im geschlossenen Gefässe nicht wohl angenommen werden kann, weil dabei sich Wasser hätte abspalten müssen, solches aber nicht wahrgenommen wurde, so bleibt nur die Annahme übrig, dass unter Umständen der Aether sich neben dem Alkohol unter den beregten Bedingungen bilden kann, entgegen früherer Ansicht.

Durchaus im Einklange mit dieser Annahme steht die weitere, bei dieser Gelegenheit gemachte Wahrnehmung, dass ein aus Aethylen-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 30, 171 und 321; diese Berichte 18, Ref. 66.

ditolylsulfon durch Behandlung mit Kalilauge erhaltenes Präparat, welches nach seiner Darstellung lediglich aus bei 54—55° schmelzendem Tolylsulfonäthylalkohol hätte bestehen sollen, durch fractionirte Krystallisation eine wesentliche Beimengung einer höher schmelzenden Verbindung erkennen liess, die nur als identisch mit der in reinem Zustande bei 83—84° schmelzenden Verbindung angesehen werden kann, welche in der oben erwähnten Abhandlung als Product der Einwirkung sehr concentrirter Kalilauge auf Aethylenditolylsulfon beschrieben worden ist und sehr annähernd die Zusammensetzung des Ditolylsulfonäthyläthers:  $(C_2H_4SO_2C_7H_7)_2O$ , zeigte.

Das neuerdings erhaltene Product, welches zwischen 75 und 82° schmolz, enthielt 57.5 pCt. C und 6.0 pCt. H. Das frühere ergab 57.1 pCt. C und 5.4 pCt. H. Die Formel verlangt 56.5 pCt. und 5.8 pCt. H.

In der mehrfach erwähnten Abhandlung geschah auch einer bei 87.5 bis 88.5° schmelzenden Verbindung Erwähnung, welche sich als Product der Einwirkung sehr concentrirter Kalilauge auf Aethylendiphenylsulfon ergab, und, da sie die Zusammensetzung des Diphenylsulfonäthyläthers zeigte, als eine muthmaasslich mit dieser bei 69—70° schmelzenden Verbindung polymere angesprochen wurde. Demgemäss musste das schon erwähnte, auf analogem Wege, durch Einwirkung sehr concentrirter Lauge aus Aethylenditolylsulfon erhaltene, bei 83—84° schmelzende Product als der jenem polymeren (?) Phenylsulfonäther entsprechende polymere Ditolylsulfonäther angesehen werden. Nach der in dieser Mittheilung beregten, neuerdings gemachten Wahrnehmung, der zu Folge die fragliche Verbindung unter Bedingungen aus dem Aethylenditolylsulfon hervorgehen kann, welche denen gleichen, die aus der entsprechenden Phenylverbindung den unzweifelhaften Diphenylsulfonäthyläther entstehen lassen, muss man begreiflich die Tolyverbindung als die diesem entsprechende Verbindung ansehen, die frühere Annahme, dass sie damit polymer sei, aufgeben.

183. O. Widman: Ueber eine neue Methode, unsymmetrische Derivate von Phenylhydrazin darzustellen.

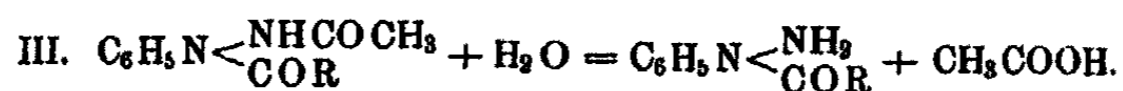
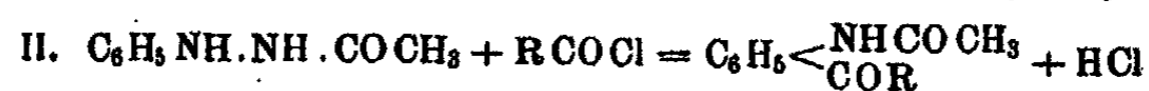
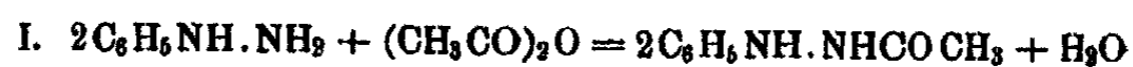
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. April.)

Schon im Jahre 1887 begann ich eine Arbeit, welche die Darstellung von neuen Triazin- und Tetrazinverbindungen aus dem Phenylhydrazin zum Zwecke hatte. Ich wollte dabei zunächst von gewissen  $\alpha$ -Derivaten des Phenylhydrazins ausgehen und musste mich deshalb

nach einer guten Methode für die Darstellung von solchen umsehen. Die einzige damals und noch bis jetzt bekannte, die von Michaëlis aufgefundene, hatte sich zwar in manchen Fällen sehr gut bewährt, da aber das Ausgangsmaterial, das Natriumphénylhydrazin, einerseits ziemlich beschwerlich darzustellen und andererseits zufolge seiner Eigenschaften etwas unhandlich ist, lag mir daran, eine bequemere Darstellungsweise zu finden. Eine solche fand ich auch binnen Kurzem. Sie besteht darin, dass das Phénylhydrazin zuerst acetyliert und dann mit der Halogenverbindung eines beliebigen Radicals behandelt wird, wobei das neue Radical in die  $\alpha$ -Gruppe hereintritt. Kocht man dann die so erhaltene Verbindung mit verdünnten Säuren, so wird sie leicht verseift, indem auffallender Weise die zuerst eingetretene  $\beta$ -Acetylgruppe allein heraustritt, wenn auch die andere Gruppe ein Säureradical ist.

Man gelangt also auf diese Weise durch einen kleinen Umweg zu reinen  $\alpha$ -Derivaten nach folgenden Reactionen:



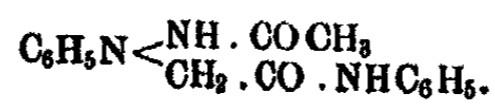
Die Reactionen verlaufen überhaupt sehr leicht und die Ausbeuten sind befriedigend. Die Reaction II führt man am besten so aus, dass man das Acetphénylhydrazid mit Benzol übergiesst, das Chlorid oder Bromid zusetzt und das Gemisch unter Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, so lange noch Halogenwasserstoff entwickelt wird. Zum Verseifen nach der Reaction III wendet man am besten ziemlich verdünnte Schwefelsäure an (gleiche Volumina gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure und Wasser nebst Alkohol bis zur Auflösung in der Wärme) und erhitzt unter Rückflusskühler einige Stunden. Beim Erkalten erstarrt oft die ganze Masse von dem Sulfat der gebildeten  $\beta$ -Verbindung.

Nachdem die fragliche Arbeit auf Grund von Zwischenfällen abgebrochen worden ist, habe ich sie vor einiger Zeit wieder aufgenommen und schon eine Reihe hierher gehörender Verbindungen nach der angegebenen Methode dargestellt, ohne dass die Untersuchung jedoch zum Abschluss gebracht worden ist. Namentlich betreffs aliphatischer Säurederivate möchte ich die Tragweite der Methode noch weiter prüfen.

In dem mir heute zugegangenen Hefte dieser Berichte finde ich indessen in einer Mittheilung von Michaëlis und Hermens eine Fussnote von Michaëlis (diese Berichte 26, 675), welche mich veranlasst, schon jetzt die bisher gewonnenen Hauptergebnisse mitzutheilen, um mir die ungestörte Fortsetzung der Untersuchung zu sichern.

In der Hoffnung, bald einen vollständigen Bericht erstatten zu können, gehe ich jedoch auf eine nähere Beschreibung der Versuche jetzt nicht ein, sondern beschränke mich auf folgendes Verzeichniss über die von mir schon dargestellten Verbindungen:

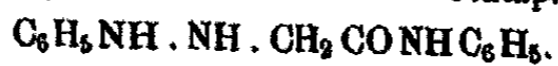
1.  $\beta$ -Acet- $\alpha$ -phenylhydrazidoacetanilid. Schmp. 169—170°.



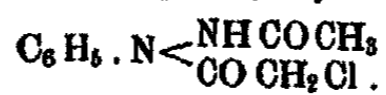
2.  $\alpha$ -Phenylhydrazidoacetanilid. Schmp. 149°.



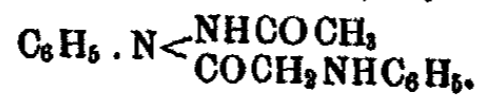
3.  $\beta$ -Phenylhydrazidoacetanilid. Schmp. 144°.



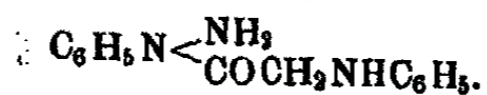
4.  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid. Schmp. 132°.



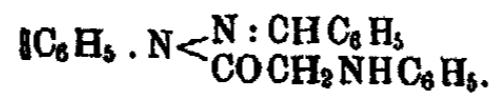
5.  $\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -acetphenylhydrazid. Schmp. 141°.



6.  $\alpha$ -Phenylglycinyllphenylhydrazid. Schmp. 159—160°.



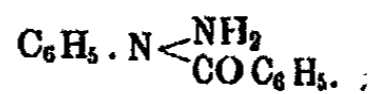
7.  $\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -benzylidenhydrazon. Schmp. 189—190°.



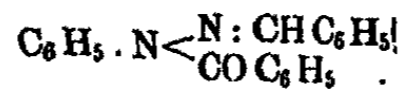
8.  $\alpha$ -Benzoyll- $\beta$ -acetphenylhydrazid. Schmp. 152—153°<sup>1)</sup>.



9.  $\alpha$ -Benzoyllphenylhydrazid. Schmp. 69—70°.



10.  $\alpha$ -Benzoyll- $\beta$ -benzylidenhydrazon. Schmp. 115—116°.



Michaëlis und Frz. Schmidt<sup>2)</sup>, welche die Verbindungen 8., 9., 10. und 11. früher in anderer Weise dargestellt haben, geben den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 122° an.

<sup>1)</sup> Mit einem Mol. H<sub>2</sub>O krystallisirt schmilzt die Verbindung bei 95—97°.

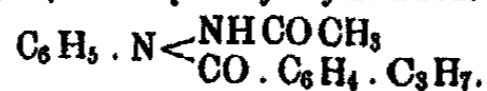
<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1713.

11.  $\alpha$ -Benzoylphenylsemicarbazid. Schmp. 210—211°.

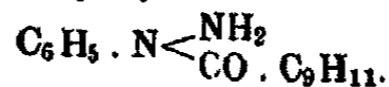


Auch bezüglich dieses Schmelzpunktes stimmen meine Beobachtungen nicht mit denen von Michaëlis und Schmidt. Nach ihnen soll diese Verbindung bei 202—203° schmelzen.

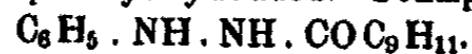
12.  $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid. Schmp. 40—42°.



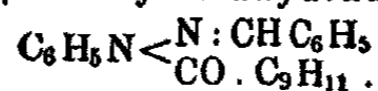
13.  $\alpha$ -Cuminoylphenylhydrazid. Schmp. 63—64°.



14.  $\beta$ -Cuminoylphenylhydrazid. Schmp. 198°.



15.  $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -benzylidenhydrazon. Schmp. 126°.



16.  $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid. Schmp. 209°.



Uebrigens will ich erwähnen, dass sich die  $\alpha$ -Derivate des Phenylsemicarbazids sehr leicht darstellen lassen durch Erwärmen des Phenylsemicarbazids mit Säurechloriden in Benzollösung. Auf diese Weise habe ich das  $\alpha$ -Benzoylphenylsemicarbazid (auch nach dieser Darstellungsmethode bei 210—211° schmelzend) erhalten und ausserdem das

17.  $\alpha$ -Acetphenylsemicarbazid. Schmp. 196—197°.



A priori erscheint es wahrscheinlich, dass mehrere von diesen Verbindungen, wie 1., 5., 11., 16. und 17. in innere Anhydride übergehen können, wodurch Triazol- oder Triazinverbindungen entstehen würden. Ich habe verschiedene Versuche nach dieser Richtung gemacht, bisher aber ohne positiven Erfolg. Diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen und ich möchte mir sie für eine Zeit vorbehalten.

Natürlicherweise lag es sehr nahe, die Anwendbarkeit der oben angegebenen Methode auch hinsichtlich der Chloride zweibasischer Säuren zu prüfen. Ich habe auch nach dieser Richtung namentlich mit dem Succinylchlorid Versuche angestellt. Nachdem aber Michaëlis angekündigt hat, dass er ähnliche Versuche im Sinne hat, werde ich sie nicht weiter verfolgen.

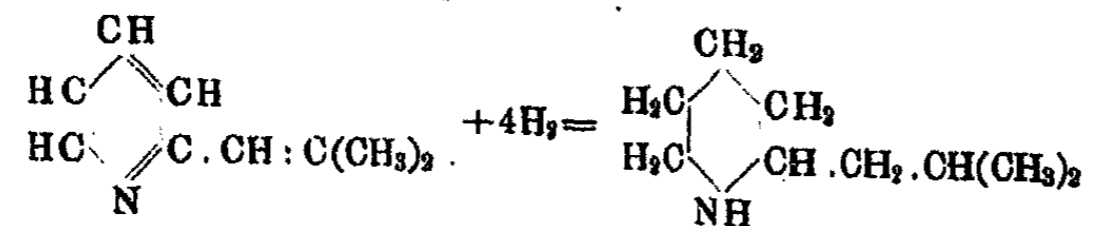
Upsala, 1. April 1893. Universitätslaboratorium.

184. Fr. Jacobi und O. Stoehr: Ueber ein Homoconiin  
( $\alpha$ -Isobutylpiperidin).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. April.)

Das Coniin vermag neun isomere Methyl-derivate,  $C_9H_{19}N$ , zu bilden, je nachdem die Methylgruppe eintritt an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Pyridinkern oder in die Seitenkette. Acht dieser Isomeren müssen gleich dem Coniin secundäre Basen sein, das neunte, das am Stickstoff methylirte Coniin dagegen stellt eine tertiäre Base vor und unterscheidet sich dadurch wesentlich von allen übrigen Isomeren. Bis jetzt war nur dieses letztere, das  $\nu$ -Methylconiin, bekannt; es kann seiner Natur nach nicht zu den eigentlichen Homologen der Schierlingsbase gerechnet werden. Ein solches aber wurde erhalten aus dem  $\alpha$ -Isobutylpyridin,  $C_9H_{11}N$ , dem Condensationsproduct von  $\alpha$ -Methylpyridin und Aceton, über welches der eine von uns<sup>1)</sup> bereits früher Mittheilung gemacht hat. Behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium, so entsteht ziemlich quantitativ die secundäre Piperidinbase:



Zur Reinigung lässt man das Reductionsproduct durch die Nitrosoverbindung hindurchgehen, indem man dasselbe in Form seines Chlorhydrates mit Natriumnitrit behandelt. Es bildet sich so das Nitrosamin als gelbrothes, in Wasser schwer lösliches Oel, welches in einem Strome trockner, gasförmiger Salzsäure zerlegt, in die Piperidinbase zurückverwandelt wird. Zweckmäßiger, weil mit weniger Verlust verknüpft ist die Reinigung mittels des jodwasserstoffsauren Salzes; das Jodhydrat des Homoconiins ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Die reine Base stellt eine farblose, wasserklare, dem natürlichen Coniin zum Verwechseln ähnlich riechende Flüssigkeit dar, die auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser genau das gleiche Verhalten zeigt wie das Coniin selbst. Ihr Siedepunkt dagegen liegt wesentlich höher, bei 181—182° (Quecksilbersäule ganz im Dampf). Das spec. Gewicht wurde gefunden = 0.8583 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Vergleicht man damit die betr. Constanten des isomeren  $\nu$ -Methylconiin, so findet man, dass dem  $\alpha$ -Isobutylpiperidin der höhere Siedepunkt, sowie auch ein höheres spec.

<sup>1)</sup> C. Stoehr, Journ. für prakt. Chem. 42, 424.



Gewicht zukommt. Der Siedepunkt des  $\alpha$ -Methylconiins liegt nämlich bei  $177^{\circ}$  (corr.), sein spec. Gewicht = 0.8509 bei  $0^{\circ}$ , bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ .<sup>1)</sup>

Analyse: Ber. für  $C_9H_{19}N$ .

Procente: C 76.59, H 13.47.

Gef. » » 76.21, » 13.86.

Das Homoconiin löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist mit Wasserdämpfen ebenso leicht flüchtig wie das Coniin.

Es ist eine kräftige, einsäurige Base, die meist schön krystallisirende Salze und Doppelsalze liefert.

Das Chlorhydrat,  $C_9H_{19}N \cdot HCl$ , ist in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol, dagegen wenig löslich in Aether. In Benzol löst es sich beim Kochen und krystallisirt beim Abkühlen in zarten, farblosen Nadeln aus, welche bei  $194-95^{\circ}$  ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.95.

Gef. » » 19.77.

Das Platinsalz,  $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus concentrirteren Lösungen in feinen Nadelchen, aus verdünnteren in tafelförmigen, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche von der Luft verwittern, demnach Krystallwasser enthalten. Wasserfrei schmilzt das Salz bei  $186-87^{\circ}$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: Pt 28.13.

Gef. » » 27.89.

Das Jodhydrat,  $C_9H_{19}N \cdot HJ$ , des Homoconiins zeichnet sich aus durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in langen, farblosen, glänzenden Nadeln oder Prismen, die auch in absol. Alkohol leicht sich lösen und bei  $208-209^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 47.21.

Gef. » » 46.93.

Das Jodcadmiumsalz,  $(C_9H_{19}N \cdot HJ)_2CdJ_2$ , zeigt analoge Zusammensetzung wie das betr. Coniinsalz und scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt indess rasch krystallinisch, ein Verhalten, welches vielen dieser Jodcadmiumsalze eigenthümlich ist. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man je nach Concentration der Lösung mehrere Centimeter lange, prismatische Nadeln oder schön ausgebildete, lebhaft glänzende Prismen, welche dem monosymmetrischen Systeme angehören. Sie schmelzen bei  $131-32^{\circ}$  ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit. Auch in Alkohol löst sich das Salz leicht.

Analyse Ber. Procente: J 56.19.

Gef. » » 56.89.

<sup>1)</sup> A. Falck, Privatmittheilung.

Das Homoconiin besitzt gleich dem Coniin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, kann also in zwei optisch active Isomere gespalten werden; in obiger Base liegt demnach die racemische Form vor.

Wendet man andere Reductionsmittel an als Natrium und Alkohol, so werden nur geringe Mengen dieses Hexahydroproductes gebildet. Zinn und Salzsäure lassen den grössten Theil der Pyridinbase unverändert, ein beträchtlicher Theil wird zerstört, reducirt bis zum Ammoniak. Merkwürdig ist das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Mit Hülfe der reducirenden Eigenschaften dieser Säure sollte das Isobutylpyridin,  $C_9H_{11}N$ , übergeführt werden in das Isobutylpyridin,  $C_9H_{13}N$ , die Reduction also auf die Seitenkette beschränkt bleiben. Doch auch hier liessen sich keine günstigen Resultate erzielen. Es entstand wohl etwas der gewünschten Base, das meiste aber blieb unverändert oder wurde anderweitig zersetzt. So trat Jodmethyl auf, wodurch jedenfalls ein Theil der tertiären Base in ein Ammoniumjodid übergeführt wurde.

Hierüber, über die physiologischen Wirkungen dieses Methylconiins, sowie ferner über das Codensationsproduct von  $\alpha$ -Methylpyridin und Acetophenon soll demnächst ausführlichere Mittheilung an anderer Stelle erfolgen.

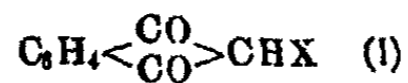
Kiel, im April 1893.

185. S. Gabriel und Albert Neumann: Umlagerung von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens.

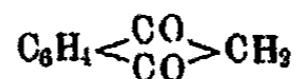
[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium]

(Vorgetragen von Herrn S. Gabriel).

Die Verbindungen, welche aus Phtalsäureanhydrid durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und anderen Säureanhydriden resp. Säurehydraten hervorgehen<sup>1)</sup>, sind ursprünglich



(X =  $CO_2H$ ,  $C_6H_5$  etc.) formulirt, mithin als Abkömmlinge des später von W. Wislicenus<sup>2)</sup> entdeckten  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens

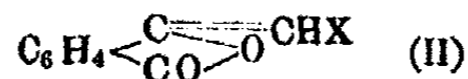


betrachtet worden.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und A. Michael, Diese Berichte 10, 391, 1551, 2199; 11, 1007.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 593; Ann. d. Chem. 246, 347, (Diese Berichte 21, Ref. 642).

Erst eine spätere Untersuchung<sup>1)</sup> ergab, dass die in Rede stehenden Condensationsproducte analog denjenigen, welche das Phtalsäureanhydrid mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen erzeugt, als Derivate des Phtalides aufzufassen sind, d. h. die Constitution



besitzen.

Wir haben einen einfachen Weg gefunden, die Umlagerung dieser Phtalidderivate (II) in die mit ihnen isomeren substituirten  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindone (I) zu bewerkstelligen.

Es sollen an erster Stelle die einschlägigen Versuche mit der Phtalylessigsäure beschrieben werden; es sei daher gestattet, zunächst eine verbesserte

#### *Darstellung der Phtalylessigsäure*

zu schildern. Nach der älteren<sup>2)</sup> Vorschrift wurde durch 2stündiges Kochen von 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Essigsäureanhydrid und 0.2 Th. Natriumacetat eine Ausbeute an Phtalylessigsäure erzielt, welche im besten Falle, d. h. bei sorgfältigster Trocknung der angewandten Materialien und Gefässe, 14 pCt. vom Gewichte des Phtalsäureanhydrides betrug. Durch mannigfache Veränderungen der Reaktionsdauer und des Mengenverhältnisses der Ausgangsmaterialien wollte es nicht gelingen, die spärliche Ausbeute zu verbessern. Glücklicher waren wir erst, als wir statt des Natriumacetates das Kaliumsalz in Anwendung brachten.

Dabei machten wir die Beobachtung, dass durch dieses Salz nicht nur die Ausbeute wesentlich erhöht wird, sondern dass sich die Bildung der Phtalylessigsäure auch in weit kürzerer Zeit vollzieht als bei Benutzung des Natriumsalzes.

Nach einer Reihe orientirender Versuche verfahren wir folgendermaassen.

30 g Phtalsäureanhydrid werden mit 20 g wasserfreiem Kaliumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid in einen Kolben gebracht; das Kaliumsalz muss frisch geschmolzen, noch heiss pulverisirt und sofort in den Kolben eingeschüttet werden, da es äusserst hygroskopisch ist; man wärmt nun das Gefäss auf dem Wasserbade an und taucht es dann in ein auf 150—160° erhaltenes Oelbad. Dabei wird das Gemisch zunächst dünnflüssiger, färbt sich von dem Rande aus gelb, violett, dann bräunlich, kocht bald darauf heftig auf, wobei sich die Flüssigkeit mit feinen Krystallblättchen erfüllt, und erstarrt nach Verlauf von 2—3 Minuten zu einem zähen braunen Brei. Nachdem der Kolben

<sup>1)</sup> S. Gabriel, Diese Berichte 17, 2521.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 1552.

im Ganzen etwa 10 Minuten (von Beginn des Aufkochens an gerechnet) im Oelbade verweilt hat, lässt man abkühlen und fügt 100 ccm heisses Wasser unter Umschütteln allmählich hinzu: es bildet sich ein gelber, körniger Brei, den man warm abfiltrirt, mit heissem Wasser und schliesslich mit Alkohol solange auswäscht, bis dieser nicht mehr braun gefärbt, sondern völlig farblos abläuft. Das auf dem Filter verbliebene hellgelbe, krystallinische Pulver beträgt 14—15 g, d. h. 47—50 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydride und besteht aus Phtalylessigsäure, welche nur geringe Mengen alkalilöslicher Beimengungen enthält. Man kann die Säure durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol reinigen, doch empfiehlt es sich nicht, grössere Mengen als 5—10 g auf einmal dieser Reinigung zu unterziehen, da sonst ein grosser Theil der Zersetzung anheimfällt.

*Phtalylessigsäure und Natriumäthylat.*

Wenn man 2 g Phtalylessigsäure in 50 ccm Holzgeist aufschlümmt und dann eine Lösung von 0.8 g Natrium in 20 ccm Holzgeist allmählich hinzugibt, so geht die Säure zunächst in Lösung, aber bald darauf geseht das Gemisch zu einer gelben Gallerte. Bleibt das Ganze in einem verschlossenen Kolben etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde unter zeitweiligem Umschütteln stehen, so wird es dünnflüssig, indem sich ein feinkörnig-krystallischer, eigelber Niederschlag absetzt. Letzterer wird abfiltrirt, mit Holzgeist gewaschen und bei 80° getrocknet. Er ist leicht in Wasser mit gelber Farbe löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8O_5Na_2$ .

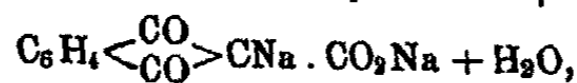
Procente: C 47.62; H 2.38; Na 18.25.

Gef. » » 47.17; » 2.58; » 18.15.

Das Salz hat also die Bruttoformel  $C_{10}H_8O_5Na_2$ . Man könnte annehmen, dass aus der Phtalylessigsäure  $C_{10}H_8O_4$  durch Aufnahme von Wasser die zweibasische Benzoylessig-*o*-carbonsäure  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_{10}H_8O_6$  hervorgegangen wäre und deren Natriumsalz vorläge; allein die Salze dieser Säure sind farblos und nicht wie das vorliegende gelb gefärbt.

Die weitere Untersuchung des gelben Salzes führte zu der Ueberzeugung, dass es das

Dinatriumsalz der  $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden- $\beta$ -carbonsäure,



darstellt. Der Aethylester dieser Säure und die Natriumverbindung desselben,  $C_6H_4 : (CO)_2 : CNa \cdot CO_2C_2H_5$ , sind bereits von W. Wislicenus bereitet worden.

Versetzt man die wässrige Lösung des Dinatriumsalzes mit verdünnter Essigsäure, so bildet sich ein hellgelber, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Brei, welcher nach dem Auswaschen und Ab-

pressen bei dem Versuch ihn bei 100° zu trocknen, sich unter Rothfärbung zersetzt; er wurde daher über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz belassen, blieb aber auch unter diesen Umständen nicht hellgelb, sondern nahm eine violette Färbung an; der Körper war noch natriumhaltig, und zwar scheint er nach seinem Natriumgehalt (gef. Procente 9.20 Na) ein saures Salz, vielleicht  $C_{10}H_6O_4Na + 2aq$  (ber. Procente 9.27 Na) darzustellen. Angesichts der leichten Zersetzlichkeit wurde von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung abgesehen und das folgende stabilere Product dargestellt, welches zweifellos aus dem eben genannten Körper hervorgeht.

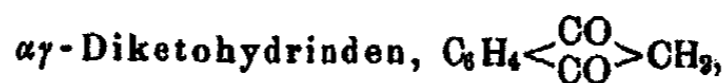
Beim Uebergiessen des Dinatriumsalzes mit verdünnter Salzsäure entsteht ein Brei, welcher beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung in Lösung geht; letztere scheidet während des Erkaltes Krystalle ab, welche sich durch die Schmelzpunkte von 129—131° und durch die Analyse

Ber. für  $C_9H_6O_3$ .

Procente: C 73.96; H 4.11

Gef. » » 74.03; » 4.22

als das von W. Wislicenus entdeckte



erwiesen, mithin unter Austritt von Kohlensäure aus der offenbar sehr leicht zersetzlichen Diketohydrindencarbonsäure entstanden ist.

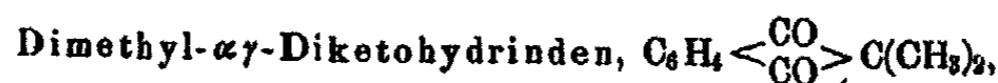
Wir versuchten nun das Dinatriumsalz der genannten Säure in die entsprechende Dimethylverbindung zu verwandeln, indem wir es in Methylalkohol aufschlammten, mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl versetzten und im Einschlussrohr ca. 3—4 Stunden lang auf 100° erhitzen. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure, ein Zeichen, dass die erwartete Reaction nicht in der erwarteten Weise verlaufen war. Der rothgelbe, flüssige Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade von Holzgeist befreit und dann mit Wasser destillirt, wobei mit dem Dampfe reichliche Mengen farbloser Krystalle übergingen. Letztere schmolzen bei 103—105° und destillirten unzersetzt bei 258° unter 755 mm Druck; ihre Analyse ergab:

Ber. für  $C_{11}H_{10}O_2$ .

Procente: C 75.85; H 5.75.

Gef. » » 75.80; » 5.86.

Der Körper wurde daher als



angesprochen, welches nach W. Wislicenus und A. Kötze<sup>1)</sup> bei 107—108° schmilzt und bei ca. 250° siedet; in der That zeigte das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 80 (dieser Berichte 22, Ref. 532).

aus der vorliegenden Substanz und Phenylhydrazin bereitete Product Aussehen und Schmelzpunkt (184—187°) des von jenen Autoren beschriebenen Dihydrasons des Diketohydrindens. Die Reaction zwischen dem Dinatriumsalz der Diketohydrindencarbonsäure und Jodmethyl ist demnach im Sinne der Gleichung:  $C_9H_4(CO)_2CNaCO_2Na + 2CH_3J = 2NaJ + CO_2 + C_9H_4(CO)_2C(CH_3)_2$  verlaufen.

Aehnlich der Phtalyllessigsäure werden auch neutrale Phtalid-derivate der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} \begin{array}{l} CHX \\ O \end{array}$ , in welcher X einen Kohlen-

wasserstoffrest bedeutet (z. B. Benzalptalid und Aethylidenptalid) durch Natriumäthylat in die isomeren Diketoverbindungen (z. B.  $\beta$ -Phenyl- resp.  $\beta$ -Methyldiketohydrinden) umgelagert. Herr stud. Felix Nathanson hat die einschlägigen Versuche durchgeführt und wird darüber demnächst an dieser Stelle berichten.

#### 186. G. Pulvermacher: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 13. April.]

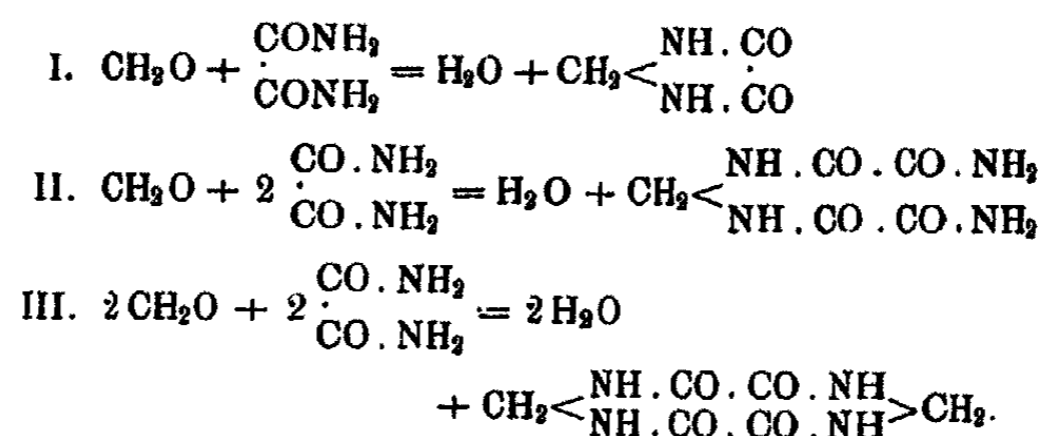
Bei der Einwirkung von vierzigprocentigem Formaldehyd auf die heissen alkoholischen Lösungen der drei Nitraniline<sup>1)</sup> hatten sich in der *o*-Reihe insofern Schwierigkeiten ergeben, als die Bildung des Methylendi-*o*-nitranilins,  $CH_2(NHC_6H_4NO_2)_2$ , nur bei jedesmaliger Verarbeitung von ca. 1 g *o*-Nitranilin in erwünschter Weise gelang, und auch dann war es erforderlich, die Reactionsflüssigkeit vor der Isolirung und weiteren Reinigung des Productes mehrere Tage stehen zu lassen. Durch eine geringe Modification des Verfahrens jedoch gestaltet sich die Condensation auch in der *o*-Reihe weit günstiger. Man braucht lediglich das *o*-Nitranilin in ganz verdünntem, etwa fünf- bis zehnprocentigem Alkohol zu lösen und zur heissen Flüssigkeit die Formaldehydlösung hinzuzufügen, um alsbald, genau wie in der *m*- und *p*-Reihe, die Ausscheidung des Reactionsproductes zu beobachten. Dasselbe zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den angegebenen Schmelzp. 195°. Die Ausbeute beträgt 86 pCt.

Das Verhalten der drei isomeren Methylendinitraniline gegen Reductionsmittel — und es sind hierbei alle üblichen Methoden bei den verschiedensten Temperaturen in Frage gezogen worden — haben zu dem Ergebniss geführt, dass mit der Umwandlung der Nitrogruppen in die Amidgruppen zugleich unter Wasseraufnahme eine Spaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2762.

eintritt. In allen Fällen wurde die Bildung des entsprechenden Phenylendiamins beobachtet und nachgewiesen.

Wie früher<sup>1)</sup> mitgeteilt worden ist, entstanden bei der Wechselwirkung zwischen Formaldehyd einerseits und Acetamid resp. Benzamid andererseits Methylendiacetamid resp. Methylendibenzamid, indem ein Molekül Formaldehyd in die beiden Amidgruppen von zwei Molekülen der betreffenden Säureamide eingriff. Amide von Dicarbonsäuren konnten nun, wenn sie überhaupt mit Formaldehyd in Reaction traten, in mannigfacher Weise verändert werden. Betrachten wir beispielsweise das Amid der Oxalsäure, so wäre zunächst die Bildung folgender Körper möglich:



Es lag somit die Hoffnung nahe, zu interessanten ringförmigen Gebilden zu gelangen. Fernerhin war auch der Fall denkbar, dass eine Methylengruppe für die beiden Wasserstoffatome einer Amidogruppe substituierend eintrat, und endlich konnten beide Amidogruppen in dem zuletzt erwähnten Sinne verändert werden.

Die diesbezüglichen Versuche, welche mit Phtalamid, Oxamid, Malonamid und Succinamid ausgeführt wurden, haben, wie gleich bemerkt werden mag, nur bei dem Phtalamid zu einem neuen Reactionsproduct geführt; allerdings ist die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Phtalamid nach keiner der vorstehend angedeuteten Richtungen verlaufen.

#### Formaldehyd und Phtalamid.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Amid der Phtalsäure von vierzigprocentiger Formaldehydlösung selbst bei mehrwöchentlichem Stehenlassen des Reactionsgemenges nicht angegriffen; erhitzt man jedoch im geschlossenen Rohr auf 100°, so geht das Amid nach und nach in Lösung. Wenn nichts Ungelöstes mehr vorhanden ist, was bei Anwendung von 10 g Amid nach etwa fünf Stunden der Fall ist, giesst man den Rohrinhalt in eine Porzellanschale. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Die Masse wird zur Entfernung des im Ueberschuss angewendeten Formaldehyds mit kaltem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 304.

Wasser gewaschen, dann abgesogen und auf Thon getrocknet. Aus der heissen benzolischen Lösung des so erhaltenen Productes krystallisiren beim Erkalten prismatische Stäbchen, welche glatt bei 144° schmelzen und den Analysen zufolge die Zusammensetzung  $C_9H_7NO_3$  besitzen.

Analyse: Ber. Procente: C 61.02, H 3.95, N 7.91.  
Gef. » » 60.86, » 3.70, » 7.94, 8.00.

Bei näherer Untersuchung erwies sich die Verbindung als eine Säure; ihre mit wässrigem Ammoniak in gelinder Wärme neutralisirte Lösung gab mit Silbernitrat ein weisses pulveriges, nicht lichtempfindliches Silbersalz, welches, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung  $C_9H_5NO_3Ag$  zeigte:

Analyse: Ber. Procente: Ag 38.03.  
Gef. » » 38.35.

Demnach ist die neue Verbindung als



auszusprechen; ihre Bildung ist durch eine von der wässrigen Formaldehydlösung bewirkte partielle Verseifung des Phtalamids zu erklären, während in der intact gebliebenen Amidgruppe beide Wasserstoffatome durch die Methylengruppe ersetzt worden sind.

Die Molecularformel wurde nach der Raoult'schen Methode festgestellt. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Ber. für  $C_9H_7NO_3$ : 177.  
Gef. » » 169.

Die Methylenphthalaminsäure löst sich leicht in Alkohol und in Eisessig, ziemlich leicht in Aether; in kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich; zu ihrer Reinigung eignet sich das Benzol, von welchem sie in der Kälte nur sehr schwer, leicht in der Hitze aufgenommen wird.

Die Säure zeichnet sich nicht durch grosse Beständigkeit aus; schon beim kurzen Kochen mit Wasser tritt deutliche Entwicklung von Formaldehyd auf und aus der wässrigen Flüssigkeit scheiden sich dann schöne Krystalle aus, welche durch ihren Schmelzpunkt (230°) sowie durch sonstige Eigenschaften (Sublimation und Bildung der charakteristischen Kaliumverbindung) als Phtalimid erkannt wurden. Man darf daher, um diese Zersetzung der Methylenphthalaminsäure durch Wasser, welche allmählich auch weit unter dem Siedepunkte desselben vor sich geht, zu vermeiden, beim Neutralisiren mit wässrigem Ammoniak behufs Darstellung des Silbersalzes nur in ganz gelinder Wärme arbeiten.

#### Formaldehyd und Oxamid.

Diese beiden Substanzen treten auch bei andauernder Digestion bei 100° nicht mit einander in Reaction. Erst nach fünfständigem



Erhitzen auf 130° war eine Veränderung des Rohrinhalts bemerkbar. Derselbe erwies sich als eine gelbbraune Krystallmasse, welche abgesogen und durch Waschen mit kaltem Methylalkohol farblos erhalten wurde. Die aus der heissen wässrigen Lösung des so gereinigten Productes durch Zusatz von Methylalkohol ausgeschiedenen, concentrisch gruppirten Nadelchen stellten, wie sich bei näherer Untersuchung ergab, nichts anderes als oxalesaures Ammonium dar.

Analyse: Ber. Procente: C 19.35, H 6.45, N 22.58.  
Gef. » » 19.39, » 6.46, » 22.64.

Es hat mithin der Formaldehyd auf das Oxamid nicht eingewirkt; die beim Phtalamid durch die Gegenwart des Wassers bedingte partielle Verseifung ist beim Oxamid eine vollständige.

Mit Malonamid und Succinamid wurden syrupartige Reactionsproducte erhalten, aus denen analysenfähige Substanzen nicht isolirt werden konnten.

187. Ch. M. van Deventer: Berichtigung zur Mittheilung über die gasometrische Bestimmung von Nitriten mittels der Schäffer'schen Reaction.

(Eingegangen am 10. April.)

Vor einigen Wochen habe ich eine Methode beschrieben zur gasometrischen Bestimmung von Nitriten aus der Menge Stickoxyd, welche sich im Eudiometer aus einem gemessenen Volnm Nitritlösung entwickelt, nach Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure<sup>1)</sup>. In dieser Mittheilung wurde gesagt, dass man das abgelesene und in der üblichen Weise corrigirte Volm des Stickoxydes um fünf Procente der hinterbliebenen Flüssigkeitsmenge erhöhen soll, wegen der Löslichkeit des Stickoxydes in der Flüssigkeit.

Es hat sich aber kurz nachher herausgestellt, dass eine zur Messung der Nitritlösung benutzte Pipette mit einem grossen Fehler behaftet war, so dass, wenn auch eine Uebereinstimmung mit der Permanganatmethode zutraf, das absolute Resultat, und somit die angegebene Correction für die Löslichkeit des Stickoxydes, ungenau war.

Eine neue Reihe von Versuchen zur Bestimmung der fraglichen Correction hat<sup>2)</sup> ergeben, dass dieselbe zu dreij Procent der Flüssigkeitsmenge<sup>2)</sup> angenommen werden muss, indem man die Versuche mit sehr verschiedenen Mengen Nitritlösung anstellte und somit die absolute Menge des gelösten Stickoxydes jedesmal einen sehr verschiedenen Werth hatte.

Es ergibt sich also, dass, wenn die im Eudiometer hinterbleibende Flüssigkeit auch nur eine sehr verdünnte Salzlösung ist, die Löslichkeit des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 592.

<sup>2)</sup> Die Temperatur war bei diesen Versuchen 10° C.

Stickoxydes, welche für reines Wasser etwa fünf Procente ist, in merklicher Weise vom Salzgehalte beeinträchtigt wird.

Die Permanganatmethode giebt ein um ein halbes Procent geringeres Resultat für den Gehalt an gelöstem Nitrit. Dies erklärt sich jedoch daraus, dass, wenn man nach dieser Methode arbeitet, auch bei sehr grosser Verdünnung ein geringer Verlust an salpetriger Säure durch Verflüchtigung dieser Substanz schwerlich zu vermeiden ist.

Amsterdam, April 1893.



Sitzung vom 24. April 1893.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Heuser, F.,  
Blumenfeld, S., } Wien;  
Reich, A.,  
Wenzel, F.,  
Sule, Dr. O., Prag;  
Allen, G. T., Pendleton;  
Eberle, Dr. G., Stuttgart.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Scholtz, Dr. Max, Gartenstr. 43, Breslau (durch F. B. Ahrens und J. Abel);

Büschler, Dr., Apotheker, Kuhstr. 16, Rostock i. M. (durch A. Michaelis und A. Töhl);

Hostmann, G., Technische Hochschule, Stuttgart (durch C. Haeussermann und E. A. Kehrler);

Sabatier, Prof. M., Universität, Nancy } (durch A. Haller  
Brancooici, Emile, 7 rue Eugène } und  
Ferry, Nancy } F. Tiemann).

Der Vorsitzende:

C. Scheibler.

Der Schriftführer:

i. V.  
W. Will.

## Mittheilungen.

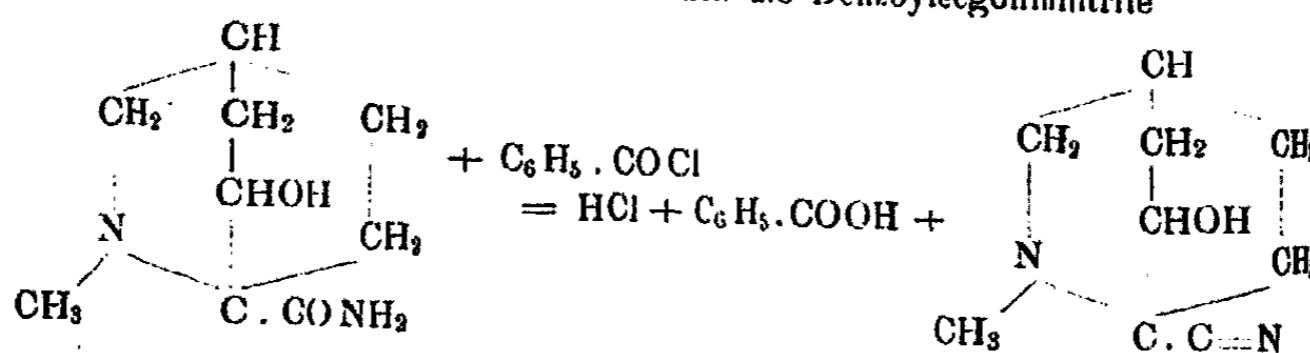
198. Alfred Einhorn und Fritz Konek de Norwall:  
Ueber die Amide der Ecgonine.[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften  
zu München.]

(Eingegangen am 30. März.)

Bei der physiologischen Untersuchung der sauren Spaltungsproducte des Cocaïns, beim Benzoyl-ecgonin, Ecgonin und Anhydro-ecgonin einerseits und andererseits bei der Prüfung der Ecgonin- und Anhydroecgoninester hat sich herausgestellt, dass alle diese Verbindungen nicht im Stande sind, Anästhesie zu erzeugen. Diese Ergebnisse liessen es wünschenswerth erscheinen, Cocaïnderivate darzustellen und auf ihre Wirkungsweise zu prüfen, in welchen das Carbo-methoxyl durch andere Atomcomplexe ersetzt ist, um zu constatiren, ob das Vorhandensein der Carboxylester-Gruppe eine nothwendige Bedingung zur Erzeugung der Cocaïnwirkung ist?

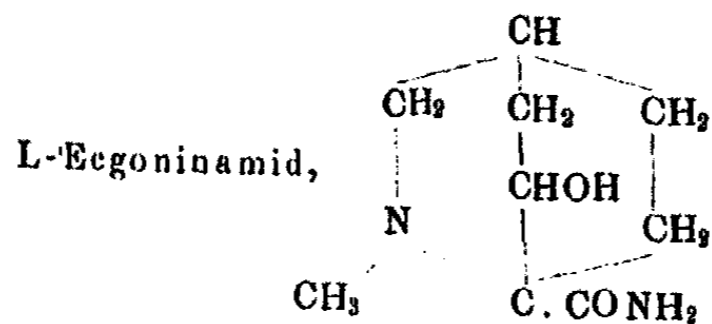
Berücksichtigt man nicht nur die nahen chemischen Beziehungen, welche zwischen dem Cocaïn und dem Atropin resp. den Tropeïnen bestehen, sondern auch die Thatsache, dass das Cocaïn bekanntlich auch mydriatisch und das Benzoyltropeïn schwach anästhesirend wirkt, so erschien es uns nicht ganz unwahrscheinlich, auf dem angedeuteten Weg vielleicht zu Substanzen zu gelangen, welche in ihrer Wirkungsweise dem Atropin resp. den Tropeïnen näher stehen würden als wie dem Cocaïn.

Eine zu solchen Versuchen geeignete Verbindung schien uns das Amid des Cocaïns zu sein. Trotz aller unserer Bemühungen ist es uns jedoch bisher noch nicht gelungen, diese Substanz aus dem Alkaloïd selbst oder aus dem Ecgoninamid darzustellen. Dass sie bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Alkaloïd nicht erhalten werden konnte, erklärt sich leicht, auffallender erscheint es jedoch, dass wir bei der Einwirkung von Benzoylchlorid sowohl auf das Ecgoninamid der Links- als der Rechts-Reihe die entsprechenden Cocaïnamide nicht erhalten konnten, statt ihrer entstehen die Benzoyl-ecgoninnitrile



Diese Reaction ist nicht ohne Analogie. Pinner<sup>1)</sup> theilte z. B. erst unlängst mit, dass er bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetamid an Stelle des erwarteten Benzoylacetamids Acetonitril erhalten hat.

Das L-Benzoyllegoninnitril, welches eine ebenfalls unseren Zwecken dienliche Verbindung darstellt, hat Herr Professor P. Ehrlich in Berlin physiologisch geprüft, wofür wir demselben unseren besten Dank aussprechen und constatirt, dass es nicht nur Anästhesie, sondern auch Mydriasis hervorruft und ganz ähnlich wie das Cocain, jedoch weit schwächer wie dieses wirkt.



Erhitzt man den L-Ecgoninmethylester mit concentrirtem wässrigen Ammoniak, so wird er verseift. Das Amid entsteht erst, wenn man den Ester 4—5 Stunden lang mit bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak im Druckrohr auf 100° erwärmt. Beim Eindunsten der Flüssigkeit hinterbleibt das L-Ecgoninamid als schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die beim Auswaschen mit Aether jedoch bald weiss wird. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man prächtige, glänzende Prismen und aus Chloroform verfilzte, farblose Nadelchen, vom Schmelzpunkt 198°.

Das L-Ecgoninamid ist in Wasser sehr leicht löslich, jedoch in Aether, Benzol und Aceton unlöslich, es sublimirt unzersetzt und wird beim Kochen mit Alkalilauge unter Entbindung von Ammoniak gespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ .

Procente: C 58.7, H 8.7, N 15.22.

Gef. » » 59.17, » 8.93, » 15.21.

Herr Professor Groth war so liebenswürdig, die krystallographische Untersuchung des Amids zu übernehmen und machte uns folgende Mittheilungen:

$$a : b : c = 0.7199 : 1 : 0.5459.$$

Beobachtete Formen:  $(010) \propto \bar{P} \propto$ ;  $(110) \propto P$ ;  $(101) \bar{P} \propto$ .  
Habitus der Krystalle: tafelförmig nach dem Brachypinakoid, zuweilen auch kurzprismatisch nach  $(110)$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1434.

	Gemessen	Berechnet
(110) : (1 $\bar{1}$ 0)	71° 30'	—
(101) : (1 $\bar{0}$ 1)	64° 21'	—
(110) : (101)	60° 36'	60° 38'

Deutliche Spaltbarkeit nach (010).

Ueber das physiologische Verhalten des L-Ecgoninamids war Herr Professor P. Ehrlich in Berlin so freundlich, uns Nachstehendes anzugeben:

L-Ecgoninamid ist ziemlich indifferent, Injectionen von 2 ctgr werden von Mittelmäusen anstandslos vertragen, desgleichen auch Fütterungen bis 0.2 g pro cakes. Anästhetische Wirkungen fehlen.

Das Chlorhydrat krystallisirt in weissen zerfliesslichen Tafeln aus, wenn man die saure Lösung des Ecgoninamids über Schwefelsäure und Aetzkali im Exsiccator eindunstet. Aus wässerig-alkoholischer Lösung lässt es sich mit Aether in weissen, verflzten Nadelchen abscheiden, die bei 275° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 16.09.

Gef. » » 15.99.

Aurochlorat. Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung des Amids als gelber krystallisirter Niederschlag ab. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, stellte es centimeterlange, haarfeine Nadeln dar, die Krystallwasser enthalten und unscharf zwischen 70—80° schmelzen.

Im Vacuum verliert das Salz das Wasser und schmilzt dann bei 140—142°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 1\frac{1}{2} aq$ .

Procente: aq 4.9.

Gef. » » 4.63.

Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Procente: Au 37.56.

Gef. » » 37.56.

Chloroplatinat. Aus der mit Platinchlorid versetzten sauren Amidlösung scheidet sich dasselbe beim Eindunsten in orangefarbenen Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser harte, glänzende Nadelchen bilden, die bei 239° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 25.02.

Gef. » » 24.78.

Das Bromhydrat wurde wie das Chlorhydrat dargestellt und in derben Tafeln erhalten, die in Wasser ebenfalls ausserordentlich

leicht löslich sind. Aus Spirit scheidet es sich in grossen wasserhaltigen Prismen aus. Schmelzpunkt ca.  $260^{\circ}$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HBr + 1 aq.$

Procente: aq 6.36.

Gef. » » 6.65.

Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HBr.$

Procente: Br 30.18.

Gef. » » 30.28.

Das Jodhydrat scheidet sich aus der eingeeengten Lösung des L-Amids in Jodwasserstoffsäure in glänzenden, monoklinen Tafeln oder staurolithartigen Durchkreuzungszwillingen ab und krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, langen, dünnen Blättchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und deren Schmelzpunkt bei  $245^{\circ}$  liegt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HJ + aq.$

Procente: aq 5.46.

Gef. » » 5.72.

Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HJ.$

Procente: J 40.07.

Gef. » » 40.31.

Pikrat. Bringt man eine warme Lösung von Pikrinsäure in Spirit mit der äquimolecularen Menge in Wasser gelösten Amids zusammen, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu langen feinen, in kugeligen Aggregaten angeordneten Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und sich aus absolutem Alkohol, dem wenige Tropfen Wasser zugegeben sind, in feinen Nadelchen absetzen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Ihr Schmp. liegt bei  $150^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + 1 aq.$

Procente: aq 4.17.

Gef. » » 4.06.

Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Procente: N 16.95.

Gef. » » 17.19.

Jodmethylat. Wird 1 g L-Ecgoninamid mit 2 g Jodmethyl in alkoholischer Lösung ca. 3 Stunden lang auf  $90 - 100^{\circ}$  im geschlossenen Rohr erhitzt, so finden sich beim Erkalten glänzende Krystalle vor, die aus fächerförmig gruppirten, dünnen Tafelchen bestehen und von Wasser sehr leicht aufgenommen werden. In siedendem Alkohol lösen sie sich schwer auf und krystallisiren daraus in feinen weissen, zu Halbkugeln vereinigten Nadeln, welche bei  $203^{\circ}$  schmelzen, jedoch schon vorher erweichen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}O_2N_2J.$

Procente: J 38.96.

Gef. » » 39.00.



Aus der alkoholischen Mutterlauge haben wir noch geringe Mengen einer zweiten jodhaltigen Verbindung isolirt, die in weissen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $223^{\circ}$  krystallisirt. Dieselbe wurde bisher noch nicht weiter untersucht.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid auf L-Ecgoninamid.

Wenn man moleculare Mengen Benzoylchlorid und L-Ecgoninamid direct oder in Chloroformlösung zusammenbringt, so findet weder bei gewöhnlicher noch bei Wasserbad-Temperatur eine Reaction statt. Hingegen gelingt es leicht bei Anwendung der Schotten-Baumann'schen Methode, ein Einwirkungsproduct zu erhalten.

#### Benzoyl-L-Ecgoninnitril.

Man löst 1 g L-Ecgoninamid in 20 ccm Wasser, fügt die gleiche Menge etwa 20procentiger Natronlauge hinzu und trägt 4–5 g Benzoylchlorid auf ein Mal ein und schüttelt die Flüssigkeit nun so lange bis die starke Reactionswärme wieder vollständig nachgelassen hat und das Benzoylchlorid verbraucht ist. Dabei scheidet sich ein weisses zähflüssiges Oel ab, welches von Aether leicht aufgenommen wird. Giebt man zu diesem Oel alkoholische Salzsäure, so entsteht eine weisse Krystallmasse, die aus Alkohol in zarten weissen Blättchen oder glänzenden Prismen krystallisirt. 1 g Amid liefert etwa 0.5 g dieses Salzes.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}O_3N_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 59.17, H 6.47, N 8.63, Cl 10.94.

Ber. für  $C_{16}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 62.64, H 6.02, N 9.13, Cl 11.58.

Gef. » » 62.44, » 6.48, » 9.08, » 11.34.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit kohlen-sauren Alkalien, so scheiden sich Oeltropfen ab, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels allmählich zu farrenkrautähnlichen Krystallen erstarren, die in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich sind und bei  $105^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{20}O_3N_2$ .

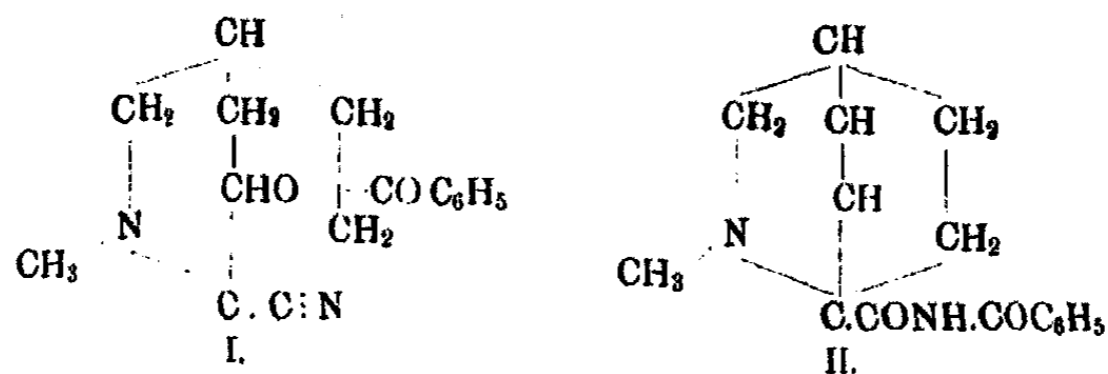
Procente: C 63.66, H 6.94.

Gef. » » 70.95, » 7.0.

Ber. für  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ .

Procente: C 71.11, H 6.66.

Aus den Analysen ergibt sich, dass nicht das erwartete benzoylirte L-Ecgoninamid, sondern eine wasserärmere Verbindung vorliegt, die entweder das Benzoyl-L-Ecgoninnitril (I) oder das Benzoyl-Anhydroecgoninamid (II) sein könnte.



Schon der Umstand, dass concentrirte Alkalilauge, selbst bei tagelangem Erhitzen, L-Ecgonin wohl in R-Ecgonin umlagert, aber nicht im Stande ist, Wasser aus demselben abzuspalten und es in Anhydroecgonin überzuführen, macht es schon von vornherein sehr wahrscheinlich, dass die vorliegende Verbindung Benzoyl-L-Ecgoninnitril ist. Um die Frage definitiv zu entscheiden, wurde die Substanz durch 4 — 5stündiges Kochen mit 25 procentigem alkoholischen Kali bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung auf dem Wasserbade zersetzt, wobei im ersten Fall neben Benzoesäure Ecgonin, im anderen jedoch Anhydroecgonin hätte entstehen müssen. Als der Alkohol aus der Reactionsflüssigkeit abgedunstet wurde, hinterblieb ein fester Rückstand, dessen wässrige Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure die gebildete Benzoesäure abscheidet. Die saure Flüssigkeit wurde hierauf wieder eingedunstet und der Rückstand jetzt mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei ein salzsaures Salz in Lösung geht, welches in das Golddoppelsalz übergeführt wurde, das bei 177° schmilzt und der Goldbestimmung zu Folge, wie es zu erwarten war, ein Gemenge der R- und L-Ecgonin-Aurochlorate darstellt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Procente: Au 37.48.

Gef. » » 37.03.

Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Procente: Au 38.82.

Hierdurch ist also der Beweis erbracht, dass die vorliegende Verbindung ein Ecgonin-Derivat, nämlich Benzoyl-L-Ecgoninnitril ist. Herr Professor Ehrlich war so freundlich, das salzsaure Benzoyl-L-Ecgoninnitril auf sein physiologisches Verhalten zu prüfen. Das Ergebniss der Untersuchung ist folgendes:

Das Salz ist ausserordentlich wenig wirksam und übt erst in grossen Dosen verabreicht die typische Cocaïnveränderung aus. Auf der Zunge ruft es deutliche Anästhesie hervor, wenn auch nicht so stark wie Cocaïn. Eine — nicht maximale — Erweiterung der Pupille war nach energischer und wiederholter Application von fünfprocentiger Nitrillösung mit Sicherheit zu constatiren. Die Reaction auf Lichteinfall war dabei erhalten. In dieser Richtung gleicht also das Nitril dem Cocaïn, nur dass letzteres viel stärker wirkt. Die

Atropinmydriasis wird, im Gegensatz hierzu, nicht durch Belichtung beeinflusst. Es wurde also gefunden, dass das Nitril nach allen Richtungen dem Cocaïntypus entspricht, wenn es auch an und für sich ein viel schwächer wirkendes Präparat darstellt.

Auf Zusatz von Goldchlorid scheidet sich aus der sauren Lösung des Benzoyl-L-Ecgoninnitrils das Aurochlorat ab, welches aus mit wenig Alkohol versetztem heissen Wasser in goldgelben, flimmernden, krystallwasserhaltigen Blättchen vom Schmelzpunkt  $188^{\circ}$  krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 1 aq.$

Procente: aq 2.86, Au 31.33.

Gef. » » 2.83, » 31.18.

Ber. für  $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3.$

Procente: Au 32.26.

Gef. » » 32.16.

#### L-Ecgoninnitril.

Wenn man einen grossen Ueberschuss von Benzoylchlorid auf L-Ecgoninamid einwirken lässt, so erhält man unter gewissen Bedingungen, in allerdings geringer Ausbeute (10 pCt.) eine andere Verbindung. Zur Darstellung derselben werden 10 g Benzoylchlorid in einem Erlenmeyer-Kölbchen im Oelbad auf  $100-105^{\circ}$  erwärmt und dann 1 g L-Ecgoninamid allmählich in kleinen Mengen, unter fortgesetztem Umrühren und Zertheilen der Substanz, eingetragen. Die homogene Masse wird nun noch 1—2 Stunden weiter auf  $100^{\circ}$  erwärmt und dann in Wasser gegossen. Nachdem das Benzoylchlorid zersetzt ist, filtrirt man ab und macht mit kohlen saurem Kali schwach alkalisch, wobei sich eine hellgelbe, harzige Masse abscheidet, die in Aether aufgenommen wird, worin sie sehr leicht auflöst, im Gegensatz zum Amid, welches in Aether unlöslich ist.

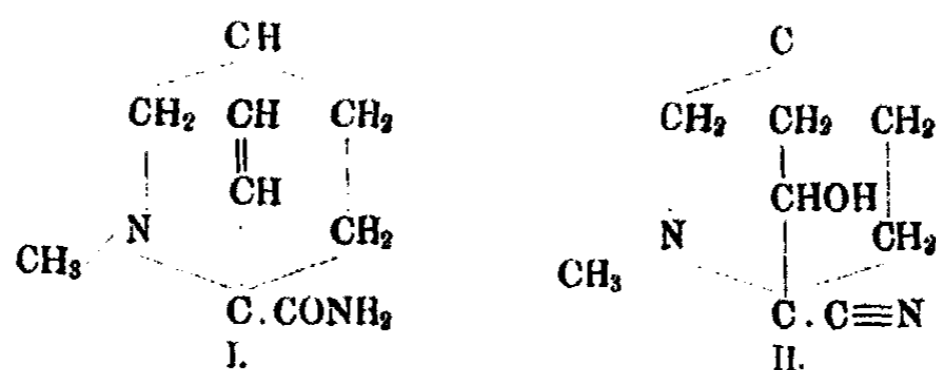
Sättigt man jetzt die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit vollends mit kohlen saurem Kali, so fällt schliesslich unverändertes L-Ecgoninamid in beträchtlicher Menge aus. Beim Eindunsten des Aetherextractes scheiden sich glänzende Nadeln ab, die entweder nochmals aus Aether oder aus Benzol umkrystallisirt werden und bei  $145.5^{\circ}$  schmelzen, jedoch schon vorher erweichen. Die Verbindung ist ausser in den schon genannten Lösungsmitteln auch in Alkohol, Chloroform und Essigäther leicht löslich und spaltet beim Kochen mit Alkalien Ammoniak ab.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}N_2O.$

Procente: C 65.06, H 8.43, N 16.86.

Gef. » » 64.71, » 8.82, » 16.79.

Die Substanz hat demnach die empirische Zusammensetzung  $C_9H_{14}O_2N_2$  und ist also aus dem L-Ecgoninamid durch Abspaltung eines Moleküls Wasser hervorgegangen und kann deshalb entweder Anhydroecgoninamid (I) oder L-Ecgoninnitril (II) sein.



Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Verbindung in Essigäther gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt, wobei sich in weissen Flocken ein Reactionsproduct abscheidet, welches in das Golddoppelsalz übergeführt wurde, das sich mit dem schon beschriebenen Aurochlorat des Benzoyl-L-Ecgoninnitrils vollständig identisch erwies und deshalb ist die neue Verbindung auch als L-Ecgoninnitril anzusprechen. Das salzsaure L-Ecgoninnitril ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus Sprit in zarten flimmernden Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{19}N_2O \cdot HCl$ .

Procente: Cl 17.53.

Gef. » » 17.10.

#### R-Ecgoninamid.

Erhitzt man R-Ecgoninmethylester mit concentrirtem wässrigen Ammoniak einige Stunden im Einschmelzrohr auf  $90-100^\circ$ , so wird derselbe, analog der entsprechenden L-Verbindung in R-Ecgonin und Methylalkohol gespalten. Wenn man den Methylester jedoch mit einer bei  $0^\circ$  gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol 10 bis 16 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, so resultirt nach dem Eindunsten ein schweres gelbliches Oel, welches bald paraffinartige Consistenz annimmt und aus einem Gemenge unverändert gebliebenen Methylesters und entstandenen R-Ecgoninäthylesters besteht. Da das Goldsalz des Methylesters leichter in Wasser löslich ist als das Aurochlorat des Aethylesters, so scheidet sich letzteres auf Zusatz von Goldchlorid zur angesäuerten Lösung des Reactionsproductes sofort in hellgelben Krystallen ab, die aus Sprit in grossen, keilförmigen Aggregaten oder in centriscb gelagerten, langen, dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt  $153^\circ$  krystallisiren, während das Goldsalz des R-Ecgoninmethylesters bei  $172^\circ$  schmelzende, glänzende Blättchen darstellt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: C 23.88, H 3.62, N 2.54, Au 35.59.

Gef. » » 23.74, » 3.99, » 3.16, » 35.62, 35.62.

Zur Bestätigung der immerhin auffallenden und auf Massenwirkung zurückzuführenden Thatsache, dass äthylalkoholisches Ammoniak einen Methylester in den Aethylester überzuführen vermag, haben wir zur Controlle nach der üblichen Salzsäuremethode aus R-Ecgo-

in den Aethylester bereitet. Das aus demselben dargestellte Goldsalz schmilzt ebenfalls bei  $153^{\circ}$  und hat sich vollständig identisch mit dem Vergleichsobject erwiesen.

Nach diesen erfolglosen Vorversuchen haben wir schliesslich das R-Ecgoninamid erhalten, als wir den R-Ecgoninmethylester mit möglichst concentrirtem, methylalkoholischen Ammoniak 8—10 Stunden lang auf  $140$ — $150^{\circ}$  in Einschmelzröhren erhitzen.

Letztere öffnen sich dann stets unter Druck, ihr Inhalt ist dunkelbraun gefärbt und riecht deutlich nach Piperidinbasen. Dunstet man die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches ein, so erhält man einen öligen Rückstand, welcher mit alkoholischer Salzsäure zu einem Krystallbrei erstarrt, den man abfiltrirt und mit Alkohol und Aether auswäscht.

Aus absolutem Alkohol krystallisirt er in grossen glänzenden Prismen vom Schmp.  $268^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$ :  
 Procente: N 12.7, Cl 16.09.  
 Gef. » » 12.94, » 16.0.

Giebt man zur Lösung des salzsauren Salzes kohlensaures Kali, so fällt das R-Ecgoninamid zwar nicht aus, wohl aber lässt es sich der Flüssigkeit durch Extraction mit Chloroform entziehen und bleibt dann beim Verdunsten desselben als weiche Masse zurück. Beim vorsichtigen Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man prächtige, glänzende Krystalle, aus absolutem Alkohol feine, zu Kugeln gruppirte Nadeln, die in trockenem Zustand eine verfilzte, celluloseähnliche Masse bilden und bei  $173^{\circ}$  schmelzen.

Das R-Ecgoninamid ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, hingegen in Aether, Benzol und Essigäther unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}N_2O_2$ :  
 Procente: C 58.7, H 8.7.  
 Gef. » » 58.4, » 8.89.

Auch die Salze des R-Ecgoninamids sind meistens in Wasser sehr löslich, selbst das Gold- und Platinsalz können erst beim vollständigen Eindunsten ihrer Lösungen erhalten werden.

Charakteristisch ist das Pikrat. Bringt man moleculare Mengen R-Ecgoninamid und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammen, so entsteht eine ölige Fällung, die bald erstarrt. Das Salz lässt sich aus Spirit in centimeterlangen, feinen Nadeln vom Schmp.  $177^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ :  
 Procente: N 16.95.  
 Gef. » » 17.02.

Jodmethylat. Die Addition von Jodmethyl zum R-Ecgoninamid erfolgt in alkoholischer Lösung zwar schon bei gewöhnlicher

Temperatur, jedoch empfiehlt es sich, zur Darstellung des Additionsproductes die alkoholische Lösung der Componenten 2 Stunden im geschlossenen Rohr auf  $95^{\circ}$  zu erwärmen. Beim Erkalten findet sich das Jodmethyl dann bereits krystallisiert vor. Es ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, hingegen in Wasser sehr leicht löslich. Aus Sprit krystallisiert es in langen, federartigen, dünnen Blättchen, welche den Krystallhabitus des Salmiaks nachahmen, Krystallwasser enthalten und bei  $220^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot CH_3J + 1 aq$ :

Procente: aq 5.24,

Gef. » » 5.5.

Ber. für  $C_9H_{16}O_2N_2 \cdot CH_3J$ :

Procente: J 38.96.

Gef. » » 39.01.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid auf R-Ecgoninamid.

Mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Methode gelingt es beim R-Ecgoninamid nicht ein Reactionsproduct zu erhalten, wohl aber wenn man das Amid mit überschüssigem Benzoylchlorid erwärmt. Während jedoch in der Links Reihe in diesem Fall L-Ecgoninnitril entsteht, bildet sich in der Rechts-Reihe das Benzoyl-R-Ecgoninnitril.

Man stellt diese Verbindungen dar, indem man in 10 g auf  $100^{\circ}$  erwärmtes Benzoylchlorid allmählich 1 g R-Ecgoninamid einträgt und die Masse hernach noch etwa 1 Stunde lang der gleichen Temperatur aussetzt. Die Flüssigkeit wird alsdann in Wasser eingetragen und nachdem das Chlorid vollständig verschwunden ist, filtrirt. Uebersättigt man nun mit Kaliumcarbonat, so scheidet sich ein Oel ab, welches von Aether, der das R-Ecgoninamid ungelöst lässt, leicht aufgenommen wird. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt nun ein farbloses, basisches Oel, welches nach einigen Tagen zu Krystallen erstarrt, die sich in allen gebräuchlichen Solventien spielend leicht lösen und nicht umkrystallisiert werden könnten.

Bromwasserstoffsäures Salz. Auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur Base erhält man ein Salz, welches sich aus absolutem Alkohol in haarfeinen, concentrisch gruppirten Nadelchen vom Schmp.  $210^{\circ}$  abscheidet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot HBr$ :

Procente: Br 22.79.

Gef. » » 22.62.

Das Platindoppelsalz bildet einen schwerlöslichen fleischfarbigen Niederschlag, der aus viel heissem Alkohol in feinen, zu Flocken vereinigten Nadeln krystallisiert.

Analyse: Ber. für  $(C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 20.69.

Gef. » » 20.59.

Das Pikrat entsteht in Form feiner, zu Flocken vereiniger Nadelchen, wenn man die Componenten in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Der Schmelzpunkt liegt bei 227°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ .

Procente: C 52.9, H 4.21.

Gef. » » 52.87, » 4.43.

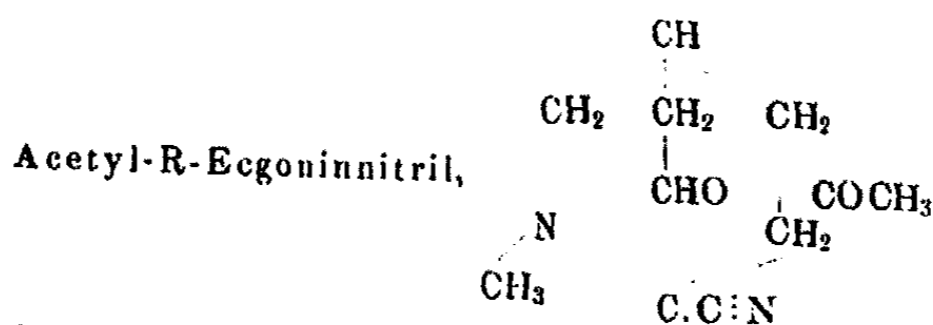
Aus den Analysen dieser Salze geht hervor, dass die neue Verbindung aus dem R-Ecgoninamid durch Eintritt der Benzoylgruppe und Abspaltung von Wasser gebildet wurde. Dass sie nicht das Benzoyl-Anhydroecgoninamid, sondern Benzoyl-R-Ecgoninnitril ist, ergibt sich aus den Resultaten, die bei der Verseifung erhalten worden sind.

Kocht man die Verbindung mit 25 procentiger Kalilauge im Wasserbad, so findet alsbald eine starke Ammoniakentwicklung statt; hat dieselbe nach einigen Stunden aufgehört, so dampft man ein, nimmt den Rest in Wasser auf und fällt die abgespaltene Benzoesäure mit Salzsäure aus. In dem Filtrat haben wir R-Ecgonin mit Hilfe des Golddoppelsalzes nachgewiesen, welches den richtigen Schmelzpunkt 220° zeigte und dessen Goldgehalt auch noch zum Ueberfluss bestimmt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 37.48.

Gef. » » 37.4.



Erhitzt man eine Lösung von R-Ecgoninamid in Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden lang zum Sieden, zerstört das überschüssige Anhydrid hernach durch Kochen mit Alkohol, dunstet nun ein und löst die Masse in Wasser auf, so scheidet kohlensaures Kali aus der zuvor mit Thierkohle behandelten Flüssigkeit ein dunkelbraunes Oel ab. Beim Schütteln mit Aether geht nur ein geringer Theil der Ausscheidung in Lösung, der beim Verdunsten als gelbes Oel zurückbleibt. Bringt man concentrirte Jodwasserstoffsäure zu demselben und fügt dann absoluten Alkohol hinzu, so erstarrt die Masse zum Jodhydrat, welches aus Alkohol in feinen, weissen, atlasglänzenden Nadelchen krystallisirt, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes lässt sich mit kohlensauren Alkalien das Oel wieder abscheiden, jedoch vermochten wir es nicht in krystallisirtem Zustand zu erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HJ$

Procente: C 89.28, H 5.06, J 37.77.

Gef. \* \* 39.18, \* 5.53, \* 37.58.

Die Verbindung ist also nach der empirischen Formel  $C_{11}H_{16}O_2N_2$  zusammengesetzt und ist entweder Acetyl-Anhydroecgoninamid oder Acetyl-R-Ecgoninnitril. Wie in den vorhergehenden Fällen wurde die Frage auch dieses Mal durch einen Verseifungsversuch zur Entscheidung gebracht.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali spaltet die Verbindung leicht Ammoniak ab; verdunstet man dann den Alkohol, säuert mit Salzsäure an und bringt die Flüssigkeit zur Trockne, so tritt der Geruch nach Essigsäure auf und aus dem Rückstand lässt sich R-Ecgonin in Form des Goldsalzes vom Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  leicht isoliren, woraus sich ergibt, dass die untersuchte Verbindung Acetyl-R-Ecgoninnitril ist.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Procente: Au 37.48.

Gef. \* \* 37.37.

189. A. Wohl und W. Marokwald: Ueber den Nachweis der Glyoxalinformel.

[Erwiderung an Herrn Bamberger.]

(Eingegangen am 28. März.)

In einer Abhandlung: »Weiteres über Benzimidazole« beschrieben die Herren E. Bamberger und B. Berlé<sup>1)</sup> vor einiger Zeit einen in seinen einzelnen Phasen recht übersichtlichen Abbau vom Benzimidazol zum Glyoxalin und erbrachten damit eine schöne und die bisher einfachste Bestätigung der Japp'schen Glyoxalinformel. Sie nahmen jedoch mit Uebergang diesbezüglicher früherer Untersuchungen<sup>2)</sup> von uns zu Unrecht in Anspruch, dass erst durch ihre Versuche die Japp'sche Glyoxalinformel bewiesen und die Radziewski'sche Formulirung beseitigt sei. Da wir nicht zweifelten, dass die Herren Bamberger und Berlé unsere oben citirten Abhandlungen übersehen hatten, wies der eine von uns gelegentlich in einer kurzen Anmerkung<sup>3)</sup> darauf hin. In seiner nunmehr erschienenen ausführlichen Abhandlung »Studien über Imidazole« bestätigt Hr. Bamberger<sup>4)</sup>, dass unsere Publicationen ihm entgangen waren, zweifelt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 274.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2354.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 568 u. 1353.

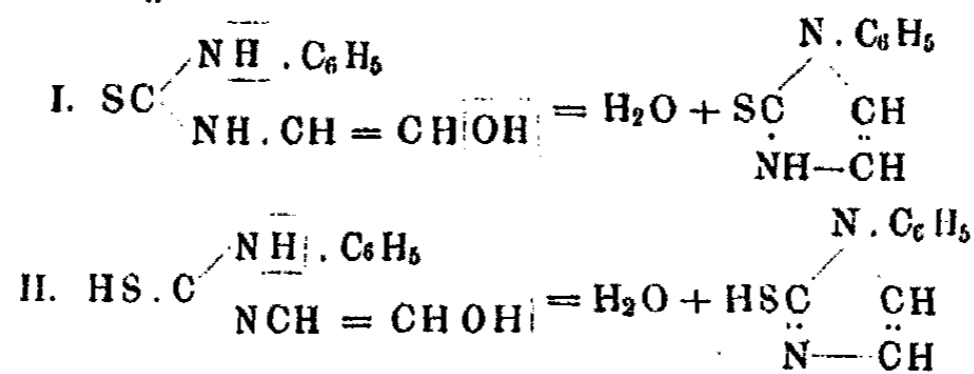
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 273, 267.



nicht, dass wir unsere Beobachtungen richtig gedeutet haben, sucht aber die Stichhaltigkeit der von uns erbrachten Beweisführung zu bemängeln.

Obwohl die Erörterung von Prioritätsfragen im Allgemeinen recht unfruchtbar, in eigener Sache auch wenig angenehm ist, glauben wir doch auf diese Einwendungen in möglichster Kürze erwidern zu sollen, damit sie nicht als zugegeben gelten.

Wir haben damals gezeigt, dass der Acetylphenylthioharnstoff,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$  unter der Einwirkung von Säuren, wie alle Acetale, Alkohol abspaltet und dass der dabei intermediär entstehende Aldehyd sich sofort condensirt, entsprechend den Gleichungen



Je nachdem der Thioharnstoff in einer der beiden tautomeren Formen reagirt hatte, musste dem Condensationsproduct eine der durch Gleichung I oder II gegebenen, vielleicht ebenfalls tautomeren Formeln zukommen.

Wir haben die Formel II bevorzugt und haben dafür, dass die Verbindung den ausgesprochenen Charakter eines Mercaptans zeigt und als solches reagirt, eine Reihe von Gründen angeführt, die Hr. Bamberger zum Theil als berechtigt anerkennt, zum Theil für nicht oder minder beweiskräftig hält. Wir geben Hrn. Bamberger zu, dass die saure Natur der Verbindung und die basische nach dem Ersatz von Wasserstoff durch Methyl sich auch mit Formel I vereinbaren liesse, obwohl sie der von uns bevorzugten Formel II besser entspricht.

Auch das Eintreten der bekannten Mercaptanreaction mit concentrirter Schwefelsäure (Entwicklung von  $SO_2$  beim Stehen in der Kälte) würden wir nicht für ausschlaggebend gehalten haben, obwohl sie nur bei der fraglichen Verbindung, nicht aber bei dem Ausgangsmaterial und den Derivaten beobachtet werden konnte. Dass aber durch diese und andere für die Mercaptanformel sprechende Beobachtungen, deren Berechtigung zwar wahrscheinlich gemacht aber noch nicht erwiesen sei, haben wir ja auch selbst ausdrücklich hervorgehoben, indem wir wie auch Hr. Bamberger wörtlich citirt, zur »endgültigen Entscheidung, ob das ersetzbare Wasserstoffatom an den Schwefel gebunden ist oder nicht«, ein Methylderivat dargestellt haben.

Dasselbe müsste in einem Falle den Atomcomplex  $\text{C}(\text{SCH}_3):\text{N}$ ., im andern Falle den Complex  $\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)$  enthalten. Es erwies sich als Sulfid.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Methylkörper glaubten wir anfangs ein Sulfon erhalten zu haben und wiesen auch in unserer ersten Abhandlung darauf hin, dass dadurch augenscheinlich die Sulfidnatur der Verbindung dargethan sei. Die weitere Untersuchung zeigte uns, dass das vermeintliche Sulfon ein Nitroderivat der Methylbase darstellte und wir haben unseren Irrthum in unserer zweiten kurz darauf erschienenen Abhandlung richtiggestellt, womit natürlich die daraus gezogenen Schlüsse fortfielen. Die Sulfidnatur des Methylderivates aber ist unabhängig davon ausser Zweifel gestellt, durch die S. 575 beschriebene weitere Einwirkung von Jodmethyl. Diese Einwirkung liefert das Jodhydrat einer Sulfoniumbase, welches als solches durch seine Beständigkeit gegen Alkali in der Kälte und die Abspaltung von Mercaptan in der Hitze unzweideutig charakterisirt ist.

Wir vermögen nicht einzusehen, aus welchen sachlichen Gründen Hr. Bamberger den von uns längst berichtigten Irrthum, zu dessen Aufklärung er selbst nichts beigetragen hat, eingehend erörtert, dagegen von dem zweiten Punkt in unserer ersten Abhandlung keinerlei Notiz nimmt, welcher eindeutig beweist, was in Frage stand.

Dadurch dass dieses Moment in den Ausführungen des Hrn. Bamberger völlig übergangen ist, wird geradezu der Anschein erweckt, als ob nach unserer Richtigstellung des oben erwähnten Irrthums die Sulfidnatur der Methylbase unerwiesen geblieben wäre.

Die Bildung der Sulfoniumbase erweist nun aber das Vorliegen eines Sulfids, das Sulfid kennzeichnet die Verbindung, aus der es erhalten wurde, als Mercaptan. Aus diesen Mercaptanen sind durch glatte Elimination des Schwefels quantitativ die entsprechenden Imidazole erhalten worden, von denen sich das Methylimidazol mit dem Methylglyoxalin identisch erwies. Damit war also die Frage nach der Formulirung der Glyoxaline im Sinne der Japp'schen Auffassung entschieden. Später ist auch das Glyoxalin selbst von Markwald und Ellinger<sup>1)</sup> auf diesem Wege dargestellt worden.

Berlin, März 1893.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2361.

190. F. Gaess und E. Elsaesser: Ueber Condensations-  
producte des *m*-Phenylendiamins mit  $\beta$ -Naphtol.

(Eingegangen am 22. April.)

Durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von *m*-Phenylendiamin mit  $\beta$ -Naphtol im zugeschmolzenen Rohr auf  $200^{\circ}$  erhielt S. Ruhemann<sup>1)</sup> eine Substanz, welche sich in Weingeist, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löste, bei  $126^{\circ}$  schmolz und von ihm nach der Analyse als  $\beta$ -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin angesprochen wurde.

Bei Versuchen zur Darstellung des  $\beta$ -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamins machten wir die Beobachtung, dass die von Ruhemann dem  $\beta$ -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin zugesprochenen Eigenschaften nicht diesem, sondern dem Mono- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin zukommen. Wir sahen uns in Folge dessen veranlasst, die Einwirkung des *m*-Phenylendiamins auf  $\beta$ -Naphtol einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebnisse wir im Folgenden mittheilen.

Da bei Einhaltung der von Ruhemann angegebenen Versuchsbedingungen ein grosser Theil der angewandten Ausgangsmaterialien unverändert blieb und eine verhältnissmässig geringe Ausbeute an naphtylirten Phenylendiaminen erzielt wurde, suchten wir zunächst ein Verfahren, welches eine vollständigere Ausnutzung der Ausgangsstoffe gestattete. Es zeigte sich, dass durch stärkeres Erwärmen eine Steigerung der Ausbeute erzielt werden könne, und ferner, dass beim Verschmelzen von 1 Molekül Naphtol mit 1 Molekül Phenylendiamin bei  $250$ — $260^{\circ}$  Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin den Hauptbestandteil der naphtylirten Producte bildete, während bei Verwendung von 2 Molekülen  $\beta$ -Naphtol auf 1 Molekül *m*-Phenylendiamin unter Steigerung der Temperatur auf ca.  $330^{\circ}$  Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin in weitaus überwiegender Menge entstand.

Zur Darstellung eines hauptsächlich aus Mono- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin bestehenden Gemenges wurden 110 g *m*-Phenylendiamin und 150 g  $\beta$ -Naphtol in einem Glaskolben zusammengeschmolzen und ca. 6 Stunden lang auf einer Temperatur von  $250$ — $260^{\circ}$  gehalten. Die Entfernung des unverbrauchten  $\beta$ -Naphtols und Phenylendiamins geschah durch successives Auskochen mit verdünnter Natronlauge und Wasser. Das zurückbleibende grauweisse Gemenge naphtylirter Phenylendiamine wurde mehrmals mit heissem Spiritus ausgelaugt, wodurch das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in Lösung geht, während das Di- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin der Hauptsache nach zurückbleibt.

Aus dem alkoholischen Extract schied sich auf Zusatz von wenig Wasser das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in kleinen, bräunlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2654.

gelben Nadelchen aus, welche aus Alkohol, Benzol oder Toluol umkrystallisirt und dann der Destillation im Vacuum unterworfen wurden. Ohne Umkrystallisiren tritt bei der Destillation starkes Schäumen ein. Das hellgelb gefärbte Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an rohem Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin betrug 130 g, an dinaphtylirtem Product 40 g.

Um ein der Hauptsache nach aus Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin bestehendes Gemenge naphtylirter *m*-Phenylendiamine zu erhalten, erhitzt man 108 g *m*-Phenylendiamin und 320 g  $\beta$ -Naphtol in einem Kochkolben rasch auf 280° und steigert innerhalb 3—4 Stunden die Temperatur bis auf 330°, worauf noch etwa 2 Stunden gehalten wird, bis kein Wasser mehr entweicht.

Die Verarbeitung der Schmelze geschieht genau wie oben beschrieben.

Das nach der Extraction des Mononaphtyl-*m*-phenylendiamins zurückbleibende grauweisse krystallinische Pulver ist nahezu reines Di- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Anilin und Benzol erhält man es sofort rein. Die Ausbeute an Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin beträgt über 78 pCt. der Theorie.

#### Mono- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin.

Das durch Destillation im Vacuum vorgereinigte Mono- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, feinen, asbestglänzenden, farblosen Nadeln, Schmelzpunkt 128°, erhalten. Bei 40 mm Druck destillirt es bei ca. 320°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4(NH_2, NHC_{10}H_7)$ .

Procente: C 82.05, H 6.24, N 11.96.

Gef. » » 81.6, » 6.3, » 12.1.

In heissem Wasser ist das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin etwas löslich und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Nadeln aus; in heissem Alkohol löst es sich leicht, in kaltem erheblich weniger, Aether und Chloroform lösen den Körper sehr, Aceton äusserst leicht, ebenso ist er leicht löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff, weniger in kaltem. Die Lösungen fluoresciren grünblau.

Kocht man das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich auf; beim Erkalten scheidet sich sofort der grösste Theil als salzsaures Salz in kleinen farblosen Nadelchen, die sich beim Aufbewahren röthlich färben, aus. Nach dem Trocknen bei 100—110° gab die Analyse Zahlen, welche auf das einfach salzsaure Salz stimmen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_4(NH_2, NHC_{10}H_7, HCl)$ .

Procente: Cl 13.12.

Gef. » » 12.52.

Das einfach salzsaure Salz löst sich in kochendem Wasser schwer und krystallisirt beim Erkalten sofort in farblosen Nüdelchen aus.

Leitet man in eine ätherische Lösung der Base Chlorwasserstoff, so scheiden sich zunächst Klumpen ab, die aber allmählich in ein weisses Pulver zerfallen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NH_2, NHC_{10}H_7, 2HCl)$ .

Procente: Cl 23.12.

Gef. » » 22.81.

Beim Erwärmen löst sich das zweifach salzsaure Salz in Wasser leicht auf, Kochen ruft starke Trübung der Lösung hervor, setzt man jedoch etwas Salzsäure zu, so bleibt sie klar; beim Erkalten scheidet sich dann salzsaures Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin ab. In Alkohol löst sich das Salz leicht auf, die Lösung zeigt rothblaue Fluorescenz.

Sowohl das einfach wie das zweifach salzsaure Salz färben sich beim Erhitzen roth und schmelzen bei  $210^\circ$ .

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Mononaphtyl-*m*-phenylendiamins ziemlich concentrirte Schwefelsäure, so krystallisirt nach kurzer Zeit das schwefelsaure Salz in glänzenden, rhombischen Täfelchen aus, welche rothblau fluoresciren und in Alkohol sowie Wasser schwer löslich sind. An der Luft färben sich die Kryställchen bald hellrosa.

Das durch mehrmaliges Kochen mit Wasser gereinigte Salz gab bei der Analyse ein der Formel  $(C_6H_4NHC_{10}H_7, NH_2)_2H_2SO_4$  entsprechendes Ergebniss.

Ber. Procente:  $H_2SO_4$  17.3.

Gef. » » 17.8.

Setzt man zu einer heissen, nicht zu verdünnten Lösung von 2 g Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in Benzol eine ebensolche Lösung von 2 g Pikrinsäure, so krystallisirt eine Verbindung von 1 Molekül der Base mit 1 Molekül Säure in prächtig goldglänzenden Blättchen aus, die sich in heissem Benzol kaum, in Alkohol aber leicht lösen.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4NH_2, NHC_{10}H_7)C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Procente: Pikrinsäure 49.46.

Gef. » » 49.50.

Giebt man aber die doppelte Menge Pikrinsäure zu, so entsteht sofort ein aus braunrothen mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag; die Zusammensetzung und das Verhalten sind wie bei der vorigen Verbindung.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4 \cdot NH_2, NHC_{10}H_7)C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Procente: Pikrinsäure 49.46.

Gef. » » 49.1.

Die nach beiden Methoden gewonnenen pikrinsauren Salze schmelzen bei  $180^\circ$  unter Zersetzung.

Kocht man das Mono- $\beta$ -naphthyl-*m*-phenylendiamin mit Eisessig und etwas entwässertem essigsauerm Natron einige Stunden am Rückflusskühler, giesst die Reaktionsmasse dann in Wasser und krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um, so erhält man die Monoacetylverbindung in Form warzenförmig gruppirter farbloser Nadelchen vom Schmp. 135°. In heissem und kaltem Alkohol ist der Körper leicht löslich, in Wasser löst er sich nur spurenweise; die alkoholische Lösung fluorescirt leuchtend rothblau.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_4 \cdot NH(COCH_3), NHC_{10}H_7)C_6H_5(NO_2)_3OH$ :  
 Procente: N 10.2.  
 Gef. » » 10.8.

Wird Mononaphthyl-*m*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem essigsauerm Natron 2 bis 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und das Reaktionsproduct in üblicher Weise verarbeitet, so erhält man bei der Krystallisation aus wässrigem Alkohol kleine, farblose in Büscheln vereinigte Nadelchen, welche bei 147—148° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NHCOCH_3, NC_{10}H_7COCH_3)$ .  
 Procente: N 8.8.  
 Gef. » » 9.4.

Das Diacetylmononaphthyl-*m*-phenylendiamin löst sich in Alkohol leicht; auch in kochendem Wasser löst es sich, scheidet sich aber bei Abkühlung sofort aus und krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Lösungen fluoresciren nicht.

Schüttelt man Mononaphthyl-*m*-phenylendiamin mit Natronlauge und Benzoylchlorid, so entsteht die Monobenzoylverbindung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle in grossen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 173° erhalten wird.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NHCO_2C_6H_5, NHC_{10}H_7)$ .  
 Procente: N 8.4.  
 Gef. » » 8.7.

Die Monobenzoylverbindung löst sich in heissem Alkohol mässig, in kaltem sehr wenig, in Wasser gar nicht. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Zur Darstellung des Dibenzoylmononaphthyl-*m*-phenylendiamins versetzen wir die Base mit einem bedeutenden Ueberschuss an Benzoylchlorid, wobei starke Erwärmung eintrat, und erhitzen dann so lange auf 140—160°, als noch Chlorwasserstoff entwich. Die abgekühlte Reaktionsmasse wurde hierauf zur Entfernung von Verunreinigungen mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe sich nur noch schwach gelb färbte, der verbliebene Rückstand in einer Mischung von Aceton und Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle gekocht und zur Krystallisation gestellt.

Das Dibenzoylmononaphtyl-*m*-phenylendiamin krystallisirt in wohl-  
ausgebildeten, farblosen rhombischen Tafeln, welche meist garben-  
förmig vereinigt sind und bei 213° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NHCO_2H_5, NC_{10}H_7CO_2C_6H_5)_2$ :

Procente: N 6.8.

Gef. » » 6.9.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in  
Aceton, unlöslich in Wasser.

Die Lösungen fluoresciren nicht.

#### Di- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin.

Aus einer Mischung von Anilin und Benzol, oder aus Xylol er-  
hält man das Di- $\beta$ -naphtyl-*m*-phenylendiamin in langen, farblosen  
Nadeln, die bei 192° schmelzen.

Zur Analyse wurde ein aus Anilin und Benzol krystallisiertes  
Product verwendet. Die aus Xylol erhaltenen Krystalle halten hart-  
näckig Lösungsmittel zurück.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NHC_{10}H_7)_2$ :

Procente: C 86.6, H 5.5, N 7.8.

Gef. » » 86.5, » 5.6, » 8.5.

Bei 45 mm Druck lässt sich das Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin bei  
einer oberhalb 460° gelegenen Temperatur destilliren, erleidet hierbei  
aber theilweise Zersetzung.

In Alkohol ist es nahezu unlöslich, in Aether löst es sich etwas,  
heisses Benzol nimmt es sehr mässig, kaltes dagegen fast gar nicht  
auf; ziemlich gut löst es sich in Aceton, etwas weniger in Chloro-  
form; Anilin, besonders heisses nimmt es reichlich auf.

Die Lösungen zeigen rothblaue Fluorescenz.

Leitet man zu einer Lösung des Körpers in Chloroform Chlor-  
wasserstoffgas, so scheidet sich das zweifach salzsaure Salz desselben  
in Form eines weissen krystallinischen Pulvers ab, das sich beim  
Trocknen im Exsiccator grau färbt und bei längerem Liegen an der  
Luft Chlorwasserstoff verliert.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NHC_{10}H_7, HCl)_2$ :

Procente: Cl 16.39.

Gef. » » 15.64.

Bei 210° schmilzt das Salz unter Rothfärbung. Beim Kochen  
mit Wasser verliert es seine Chlorwasserstoffsäure vollständig; die  
Chlorbestimmung in der abfiltrirten Lösung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(NHC_{10}H_7, HCl)_2$ :

Procente: Cl 16.39.

Gef. » » 15.76.

Mit Pikrinsäure entsteht im Gegensatz zu der von Rueff<sup>1)</sup> beim  
Di- $\beta$ -naphtyl-*p*-phenylendiamin gemachten Beobachtung keine Verbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1081,

dung. Erhitzt man die beiden Substanzen zusammen in Benzol, so findet unter Schwarzbraunfärbung Auflösung des Di- $\beta$ -naphthyl-*m*-phenylendiamins statt; beim Erkalten scheidet sich aber die Base völlig unverändert ab.

Kocht man Di- $\beta$ -naphthyl-*m*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron einige Stunden lang am Rückflusskühler, giesst dann das Reaktionsgemisch in Wasser, verarbeitet es in bekannter Weise und krystallisiert schliesslich aus Alkohol um, so erhält man die Diacetylverbindung in wohlausgebildeten, kleinen, farblosen Täfelchen, Schmp. 175°.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{24}(NC_{10}H_7, COCH_3)_2$ :  
 Procente: N 6.3.  
 Gef. » » 7.0.

Der Körper löst sich in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem sehr schwer, in Wasser ist er unlöslich; die Lösungen fluoresciren nicht.

Zur Darstellung der Dibenzoylverbindung erhitzt man Di- $\beta$ -naphthyl-*m*-phenylendiamin mit einem starken Ueberschuss an Benzoylchlorid in einer Retorte so lange auf 140–160°, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Hierauf wird die erkaltete und gepulverte Reaktionsmasse zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und schliesslich, nach vorheriger Reinigung mit etwas Thierkohle, aus acetonalkoholischer Lösung umkrystallisiert.

Man erhält so das Dibenzoyl-di- $\beta$ -naphthyl-*m*-phenylendiamin in Gestalt farbloser, zu Krystalldrüsen vereinigter Prismen, Schmelzpunkt 215°.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{24}(NC_{10}H_7, COC_6H_5)_2$ :  
 Procente: N 4.91.  
 Gef. » » 4.96.

Der Körper löst sich in Benzol leicht, in Aceton ziemlich leicht und in Alkohol schwer. Die Lösungen fluoresciren nicht.

Eine Vergleichung unserer Angaben über Löslichkeit und Schmelzpunkte des Mono- und Di- $\beta$ -naphthyl-*m*-phenylendiamins mit denjenigen Ruhemann's über  $\beta$ -Dinaphthyl-*m*-phenylendiamin zeigt, dass das von demselben beschriebene Condensationsproduct aus *m*-Phenylendiamin und  $\beta$ -Naphthol als Mono- und nicht als Di-naphthyl-*m*-phenylendiamin anzusehen ist.

Freiburg i. B. und Barmen im April 1893.



191. Joseph Klein: Ueber die Einwirkung des Phosphor-  
pentachlorids auf Santonin.

(Eingegangen am 6. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter der Voraussetzung, dass Pawlewski<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Santonin in Chloroformlösung ein Chlorid  $C_{15}H_{16}OCl_2$  erhalten hatte und in Anbetracht der Uebereinstimmung der Reaction und der meisten Eigenschaften (Farbe, Schwerlöslichkeit) wurde aus dem Chlorgehalt von 24.72 bezw. 24.75 pCt.<sup>2)</sup> der beiden einzigen Chlorbestimmungen geschlossen, dass bei obiger Reaction 2 Sauerstoff- und 2 Wasserstoffatome durch 2 Atome Chlor ersetzt worden sind. Aus der Elementaranalyse und den nothwendig gewordenen Chlorbestimmungen bei noch höherer Temperatur hat sich nun ergeben, dass dem Chlorid die Formel  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  bezw.  $C_{15}H_{15}Cl \cdot CCl_2 \cdot \overset{O}{\underset{O}{C}}$  zukommt, während ich auf

Grund der zahlreichen Versuche aussprechen kann, dass bei erwähnter Reaction nie die Verbindung  $C_{15}H_{17}OCl_2$  erhalten wurde und wohl auch nie erhalten wird, wenigstens nicht als irgend hervorragendes Product.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$ .

Procente: C 54.00, H 4.52,

Gef. » » 53.79, 53.69, 54.10, » 4.74, 4.74, 4.689,

Ber. Procente: Cl 31.93.

Gef. » » 31.71, 32.04, 31.92.

Diese Zahlen rühren von Substanzen zweier Bereitungen her und zwar die ersten und zweiten Zahlen von ein und derselben und die dritten Zahlen für C, H und Cl von der anderen Substanz.

Auch Pawlewski muss die Verbindung  $C_{15}H_{16}Cl_3O_2$ , das Trichlor-subdihydrosantogenenlacton unter Händen gehabt haben, da seine Kohlenstoffbestimmungen (60.97, 61.45, 63.42 pCt. C.) für reine Substanzen zu weit von dem wahren Werth (63.60 pCt. C für  $C_{15}H_{16}Cl_2O$ ) abweichende Zahlen geliefert haben. Da das unmittelbare Rohproduct von der Beimengung unveränderten Santonins durch Auskochen mit Alkohol, worin das Chlorid  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  ungewein schwer löslich ist, befreit werden muss, so wird man das Pawlewskische Präparat für eine Gemenge von  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  mit etwa 20 pCt. Santonin halten müssen.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chlorid in Benzollösung entsteht unter Abscheidung von Phenylhydrazinchlorhydrat ein Hydrazon mit Bülow'scher Reaction (blauviolett). Das Trichlor-subdihydrosantogenenlacton hat ganz die Eigenschaften einer unge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3313.

sättigten Verbindung; sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 171—172°. Nach dem Verhalten gegen Salpetersäure scheint das dritte Chloratom im Kern zu stehen.

Die Ausbeute an Chlorid ist eine höchst mangelhafte. Unter den Versuchsbedingungen wurde bei Anwendung von 3 Mol. Pentachlorid auf 1 Mol. Santonin dasselbe Chlorid erhalten.

Die Reaction legt dar, dass sich im Santonin zwei Kohlenstoffatome befinden, welche unter sich in Aethylenbindung treten können und dass, wenn man auf den stattgehabten Chlorirungsprocess die Regelmässigkeiten bei der Chlorirung und den Chloriden als gültig anwendet, man zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse kommt, dass das Santonin zu den  $\delta$ -Lactonen gehört und die Doppelbindung im Trichlor-subdihydrosantogenenlacton im Lactouring ist. Die weitere Ausführung hierzu wird in dem Archiv der Pharmacie gebracht werden<sup>1)</sup>.

Darmstadt, den 5. März 1893.

192. L. Marchlewski: Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäure-Molekeln.

(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die physikalischen Eigenschaften der stereochemisch-isomeren Substanzen, deren Isomerie auf der verschiedenen räumlichen Aufeinanderfolge der am asymmetrischen Kohlenstoffatom gelagerten Radicale beruht, sind bekanntlich, bis auf die optischen, identisch<sup>2)</sup>.

Für das klassische Beispiel der Rechts- und Linksweinsäuren hat man bewiesen, dass die Neutralisationswärme ihrer schwachen Lösungen gleich ist, ebenfalls die elektrische Leitungsfähigkeit und die specifischen Volume. Ich versuchte nun durch ein einfaches Experiment nachzuweisen, dass auch die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden enantiomorphen Formen der Weinsäure, in wässrigen Lösungen gleich sind.

Einen Weg dazu schienen mir die Versuche von Bayley<sup>3)</sup>, Lloyd<sup>4)</sup> und Goppelsröder<sup>5)</sup> über das Aufsteigen verschiedener Farbstoffe in Filtrirpapier zu liefern.

<sup>1)</sup> Inzwischen ist die Abhandlung im Heft 3 erschienen

<sup>2)</sup> Eine Ausnahme sollen die von Zelinsky und Besredka studirten Trimethylbernsteinsäuren bilden. Diese Berichte 25, 459.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1878, 1, 304.

<sup>4)</sup> Chem. News. 51, 51.

<sup>5)</sup> Mittheil. d. k. k. techn. Gewerbe-Museums. Section für chem. Gewerbe 1888 u. 1889.

Dieses Aufsteigen wird bekanntlich verschieden erklärt. Die Einen nehmen hier »Haarröhrchenanziehung« an, die Anderen chemische Verwandtschaft der Cellulose zu den Farbstoffen. E. Fischer<sup>1)</sup> bemerkt hierzu, dass letztere Annahme für Farbstoffe wohl anwendbar sei, nicht aber für einfache anorganische Säuren, Basen und Salze, und glaubt dieser Forscher, dass die beim Aufsteigen von Gemischen in Filtrirpapier beobachtete Scheidung der Stoffe durch die verschiedene Diffusion derselben zu erklären ist. Dieser Aussprache wird man wohl beipflichten müssen, sobald man die Resultate Fischer's und Schmidmer's<sup>2)</sup> überblickt.

Die Anwendung dieser »Filtrirpapiermethode« zur Lösung der eingang erwähnten Frage basirt auf folgender Ueberlegung.

Da nach den thermochemischen Versuchen von Berthelot, Jungfleisch und Jahn<sup>3)</sup> den elektrolytischen von Ostwald<sup>4)</sup> sowie den kryoskopischen von Raoult<sup>5)</sup> und schliesslich den meinigen<sup>6)</sup> volumchemischen zu schliessen ist, dass in verdünnten Traubensäurelösungen eine vollkommene Dissociation dieses Körpers in seine Componenten stattfindet, so muss, sobald man eine verdünnte Traubensäurelösung in Filtrirpapier aufsteigen lässt und die Dissociationsproducte nicht gleich schnell diffundiren, eine Flüssigkeit entstehen, welche optisch activ ist. Bleibt jedoch die Lösung inactiv, so ist die Gleichheit der Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäuremolekeln bewiesen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden analog ausgeführt wie diejenigen von Fischer und Schmidmer. In 6procentige Traubensäurelösung wurde ein Rohr gestellt, in welchem sich 6 über einander liegende Filtrirpapierrollen<sup>7)</sup> befanden. Die Lösung stieg in die Höhe, und sobald die 6. Rolle benetzt wurde, unterbrach ich den Versuch und spülte den Inhalt der 5. Rolle in einen Kolben. Der Versuch wurde einige Mal wiederholt und so eine hinreichende Menge einer ca. 5procentigen Flüssigkeit zur Untersuchung im Polarisationsapparat gewonnen.

Der Versuch zeigte, dass weder die aufgesogene Flüssigkeit noch die zurückbleibende optisch activ geworden ist, mithin diffundiren die Rechts- und Linksweinsäuremolekeln, wie zu erwarten war, gleich schnell.

Kersal, Manchester.

Dr. Schunck's Laboratorium.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 157.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 156.

<sup>3)</sup> Wiedem. Annal. 1891, N. F., Bd. 43.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 315.    <sup>5)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 1, 186.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 1557.

<sup>7)</sup> ca. 15 cm lang.

198. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren III<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 23. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Amide der unterjodigen Säure  
(organische Jodstickstoffe).

Die unterjodige Säure ist bisher in freiem Zustande nicht bekannt. Im Handbuch der Chemie von Gmelin ist das Kapitel, welches dieser Säure gewidmet ist, mit einem Fragezeichen versehen. Die Forscher<sup>2)</sup>, welche sich mit dieser Frage beschäftigt haben, führen verschiedene Reactionen an, die in einigen Fällen auf die Bildung von unterjodigsauren Salzen hinweisen.

Es ist auch nicht gelungen, das gemischte Anhydrid der unterjodigen Säure und Essigsäure darzustellen.

Diese Unbekanntschaft der unterjodigen Säure war einerseits sehr störend, andererseits bot aber das Studium der Amide dieser Säure ein besonderes Interesse dar. Als solche Amide erwiesen sich, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung erwähnt, die sogenannten Jodstickstoffe ( $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NJ}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NJ}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \langle \text{CO} \rangle \text{NJ}$  u. s. w.). Das meiste Interesse von diesen Verbindungen bot das Jodylsuccinimid,  $\text{C}_2\text{H}_4 \langle \text{CO} \rangle \text{NJ}$ , das von Bunge<sup>3)</sup> durch Einwirkung der Silberverbindung,  $\text{C}_2\text{H}_4 \langle \text{CO} \rangle \text{NAg}$ , auf eine Lösung von Jod in absolut reinem Aceton gewonnen worden ist. Der so erhaltene Körper besass die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass er, wie Bunge ausführte, sein Jod nur gegen Wasserstoff oder Metalle, nicht aber gegen organische Radicale auszutauschen im Stande war.

Ich stellte das Jodylsuccinimid dar durch Einwirkung von Quecksilber-Succinimid auf eine trockene Lösung von Jod in reinem Essigäther. Der erhaltene Körper entsprach vollkommen der Beschreibung Bunge's.

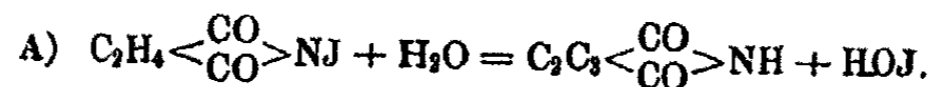
Die wässrige Lösung des Körpers zeigte Reactionen, auf Grund deren man schliessen musste, dass das Jodylsuccinimid beim Behandeln mit Wasser unterjodige Säure abspaltet. Die Lösung besass bleichende Eigenschaften, jodirte Acetanilid (hierbei wurde  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3619; 26, 423.

<sup>2)</sup> Köne, Pogg. Ann. 66, 302; Lippmann, Compt. rend. 63, 968; Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84, 385; Jahresb. 1862, 65; Lenssen u. Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 86, 216; Berthelot, diese Berichte 10, 900; Lunge u. Schoch, diese Berichte 15, 1883; Deventer u. van 't Hoff, Jahresb. 1888, 469.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 7, 119.

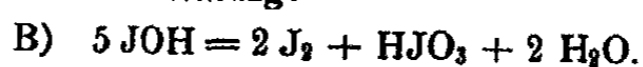
.NH. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O erhalten), machte Jod aus Jodkalium und Sauerstoff aus Baryumsperoxyd frei. Nach Analogie des Chlorylsuccinimids und Bromylsuccinimids musste die Zersetzung mit Wasser ihren Ausdruck finden in der Gleichung:



Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde durch die Reaction mit einer angesäuerten Lösung von Jodkalium bestätigt; ein Mol. Jodylsuccinimid wirkte wie ein Mol. unterjodiger Säure, d. h. machte aus der Lösung 2 Atome Jod frei. Aus den gefundenen Werthen wurde die im Jodylsuccinimid vorhandene Menge Jod berechnet.

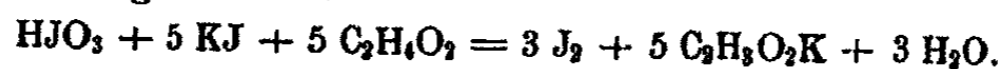
Analyse: Ber. Procente: Jod 56.44.  
Gef. » » 57.29.

Wenn das Jodylsuccinimid durch Wasser unter Bildung von unterjodiger Säure zersetzt wird, so müssen seine Lösungen auch die Unbeständigkeit zeigen, die wir den Lösungen der Säure zuzuschreiben genöthigt sind. Nach Analogie der unterchlorigen und unterbromigen Säure steht eine Zersetzung in Jod und Jodsäure zu erwarten, gemäss der Gleichung:



Diese Zersetzung muss unabhängig sein von der Temperatur, vom Licht und von der Concentration.

Alle diese Voraussetzungen bewahrheiteten sich völlig. Die Lösungen von Jodylsuccinimid zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur langsam, unter Abscheidung von Jod. Die Einwirkung von Licht beschleunigt die Zersetzung, Verdünnen mit Wasser verzögert sie. Säuren, z. B. Schwefelsäure, rufen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Ausscheidung von Jod hervor. Dasselbe tritt beim Erwärmen ein; die Lösung wird sehr rasch braun und darauf scheidet sich eine grosse Quantität Jod aus, welches sich bei anhaltendem Erwärmen mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Entfernt man auf diese Weise sämmtliches Jod, so kann man sich überzeugen, dass in der Lösung Jodsäure zurückgeblieben ist. Die Menge der Jodsäure, welche sich aus einer gegebenen Menge Jodylsuccinimid bilden muss, lässt sich aus den Gleichungen A) und B) berechnen. Die Bestimmung lässt sich derart ausführen, dass man die Jodmenge bestimmt, welche die Säure aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung frei macht.

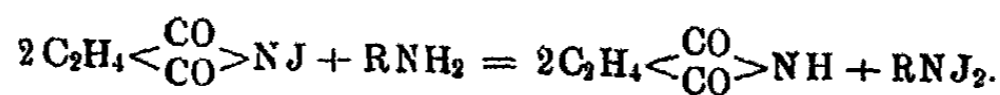


Bei Bestimmung der Jodsäure in einer Lösung, aus welcher das Jod durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt war, fand ich eine Zahl, die der theoretischen sehr nahe kam (gefunden 0.0114 g Jod anstatt 0.0115 g). Diese Bestimmung liefert einen

weiteren Beweis für die Richtigkeit der Gleichung A. Zum selben Resultat führt das Verhalten gegen Alkalien. Bei der Einwirkung von Aetznatron erhielt ich eine Lösung, welche die Eigenschaften besass, die den unterjodigsauren Salzen zugeschrieben werden. Die Lösung besass einen charakteristischen Geruch, lieferte mit Alkohol Jodoform und schied, ungeachtet des Ueberschusses von Natron, Jod aus einer neutralen Jodkaliumlösung aus. Letztere Reaction ist besonders beachtenswerth und ebenso charakteristisch wie die von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodkalium. Einen Hinweis auf diese Reaction bieten namentlich die Arbeiten von Schönbein. Lenssen und Löwenthal geben direct folgende Gleichung:  $\text{KOJ} + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{J}_2 + 2\text{KOH}$ . Auch die Salze der unterchlorigen Säure (Schönbein) und unterbromigen Säure scheiden Jod aus alkalischer Lösung aus<sup>1)</sup>.

Ausser dem angeführten Zerfall des Jodylsuccinimids in Succinimid und unterjodige Säure erfolgt aber auch die umgekehrte Reaction:  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} + \text{HOJ} = \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NJ} + \text{H}_2\text{O}$ . Dies geht aus Folgendem hervor: Fügt man zu einer Lösung von Jodylsuccinimid Succinimid hinzu, so wird die Lösung beständiger; bei einem genügenden Ueberschuss an letzterem Körper kann man die Lösung sogar kochen, ohne dass Zersetzung eintritt. Man muss daher annehmen, dass das Jodylsuccinimid in der Lösung fortwährend zerfällt and gleich wieder neu gebildet wird. In dieser Hinsicht verhält sich das Jodylsuccinimid völlig wie ein Säureamid.

Mit Aminen geht das Jodylsuccinimid die für Säureamide charakteristische Reaction ein:



Der zweite Körper, den ich untersucht habe, ist das Jodylacetamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHJ}$ . Ich habe es zuerst erhalten durch Einwirkung von Quecksilberacetamid auf eine Lösung von Jod in chemisch reinem Essigäther. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur verdunstet, wobei sich neben Quecksilberjodid die weissen Nadeln des Jodylacetamids ausschieden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren wurde die Substanz rein erhalten. Wegen ihrer Unbeständigkeit war die Ausbeute an völlig reiner Substanz nur eine geringe. In völlig reinem Zustande lässt sich das Jodylacetamid in der Dunkelheit auf-

<sup>1)</sup> Dieser Reaction bediente ich mich, um nachzuweisen, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NCl}$  u. s. w. die Salze der unterchlorigen und unterbromigen Säure entstehen.  $(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{NBr}(\text{Cl})$  scheidet ebenfalls Jod aus einer neutralen Lösung von Jodkalium aus. Augenscheinlich bilden sich bei der Einwirkung von Wasser die Salze  $(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{HBrO}$  resp.  $(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{HClO}$ .

bewahren. Wasser zersetzt das Jodylacetamid schon bei Zimmertemperatur sofort unter reichlicher Ausscheidung von Jod. Die Zersetzung geht selbst dann noch vor sich, wenn man das Wasser zum Gefrieren bringt. Die durch das ausgeschiedene Jod bewirkte bräunliche Färbung greift auch im Eise um sich. Unter dem Mikroskop beobachtet man um jedes Kryställchen, das in einen Tropfen Wasser gebracht ist, erst eine dünne Schicht einer farblosen Lösung, welche von einem braunen Gürtel umgeben wird. In dem braunen Gürtel treten dann schwarze Pünktchen auf, welche allmählich grösser werden und sich zu Krystallen von Jod ausbilden.

Die hierbei eintretende Zersetzung ist völlig analog der Zersetzung des Jodysuccinimids; aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium werden zwei Atome Jod freigemacht.

Analyse: Ber. Procente: Jod 68.55.  
Gef. » » 69.17, 68.09.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Jodylacetamid zersetzt wird, weist auf die grosse Unbeständigkeit der unterjodigen Säure hin, man könnte sogar annehmen, dass dieselbe in freiem Zustande gar nicht existenzfähig ist, sondern im Entstehungsmoment sofort zerfällt. Diese Annahme ist jedoch nicht gerechtfertigt. Wenn man die Krystalle des Jodylacetamids mit einer grossen Menge Wasser heftig schüttelt, kann man eine völlig farblose Lösung erhalten; hieraus muss der Schluss gezogen werden, dass in sehr verdünnten Lösungen die unterjodige Säure in freiem Zustande existenzfähig ist.

Dies bezieht sich auf die freie Säure und nicht auf ihre Amide. Ich füge hinzu, dass die oben beschriebenen Verbindungen ein äusserst geeignetes Material zum Studium der unterjodigen Säure und ihrer Salze bieten, und ich beabsichtige, mich desselben noch weiter zu bedienen.

Was die übrigen organischen Jodstickstoffe betrifft, so lassen die nun bekannten Reactionen keinen Zweifel darüber zu, dass dieselben zur Klasse der Jodylamide gehören. Raschig<sup>1)</sup>, der das Jodydimethylamid und das Dijodylmethylamid einer genauen Untersuchung unterworfen hat, giebt an, dass diese Körper mit Salzsäure Monochlorjod liefern. Diese Reaction lässt sich dadurch erklären, dass zuerst unterjodige Säure entsteht. Nach demselben Autor erfolgt die Zersetzung dieser Körper durch Alkalien nach der Gleichung:  $3 \text{CH}_3 \cdot \text{NJ}_2 + 6 \text{KOH} = 3 \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{KJO}_3 + 4 \text{KJ}$ . Die hierbei auftretenden 4 Mol. Jodkalium sind ebenso wie die 2 Mol. des jodsauren Kaliums Producte der Zersetzung von 6 Mol. unterjodigsauren Salzes.

Es sei noch erwähnt, dass die Jodylamide der Amine durch Wasser unter Abscheidung von Jod zersetzt werden; in Gegenwart

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 221.

von Säuren, z. B. Schwefelsäure, geht die Zersetzung rascher vor sich, kurz, die Reactionen dieser Körper und der Jodylamide, die aus Amidn der Sauerstoffsäuren erhalten worden sind, sind völlig die gleichen <sup>1)</sup>).

Zum Schluss weise ich auf die interessanten Untersuchungen von Otto und Tröger <sup>2)</sup> hin. Diese Forscher haben gefunden, dass die Jodanhydride der aromatischen Sulfonsäuren mit Alkalien in folgender Weise reagiren:  $3 C_7H_7 \cdot SO_2J + 6 KOH = 3 C_7H_7 \cdot SO_2K + 2 KJ + KJO_3 + 3 H_2O$ . In anderen Fällen reagiren sie wie Jodanhydride.

Hieraus ziehen die Autoren den Schluss, dass diese Körper in dem einen Falle reagiren, als ob sie die Constitution  $R \cdot \overset{VI}{SOO}J$ , im anderen Falle die Constitution  $R \cdot \overset{IV}{SO} \cdot OJ$  besäßen. In einem Artikel, der durch meinen ersten Aufsatz hervorgerufen wurde, weisen die Autoren darauf hin, dass diese Körper in einigen Fällen wie Jodylverbindungen <sup>3)</sup> reagiren, d. i. wie gemischte Anhydride der unterjodigen Säure.

Besonders interessant ist meiner Meinung nach der Umstand, dass diese Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen so ganz verschieden reagiren. Es steht zu hoffen, dass die weiteren Untersuchungen von Otto und Tröger uns Aufklärung über diesen Punkt verschaffen werden. Meinerseits muss ich jedoch erwähnen, dass ich schon zu Anfang des vorigen Jahres die Untersuchung des sogen. Chloranhydride der Trichlormethylsulfonsäure,  $CCl_3 \cdot SO_2Cl$ , abgeschlossen hatte. Diese Arbeit trug ich am 7. Mai 1892 in der Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vor <sup>4)</sup>. Ueber dieses gemischte Anhydrid der unterchlorigen Säure werde ich gleichzeitig mit anderen Verbindungen berichten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

St. Petersburg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Ich vermuthete, auch auf Grund anderer Ueberlegungen, dass dem Jodisoformanilid von Comstock und Kleeberg (diese Berichte 23, Ref. 659) die Constitution  $C_6H_5 \cdot NJ(COH)$  zukommt, und nicht die ihm zugeschriebene  $C_6H_5N:CH \cdot OJ$ .

<sup>2)</sup> Otto und Tröger, diese Berichte 24, 154; Otto, Rössing, Tröger, Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 99.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 154.

<sup>4)</sup> Vergl. Chem. Zeit. 1892, 960.



194. Arthur A. Noyes und Arthur A. Clement:  
 Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in  
 Schwefelsäurelösung.

[Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Als wir diese Untersuchung unternahmen, lagen über die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols keine erfolgreichen Versuche vor. In der neuesten Zeit haben sich jedoch mehrere Forscher damit beschäftigt. Haessermann<sup>1)</sup> löste das Nitrobenzol in alkoholischer Natronlauge und in schwefelsäurehaltigem Alkohol und erhielt als Producte der Reduction im ersten Falle Hydrazobenzol und im zweiten Benzidinsulfat. Bei der elektrolytischen Reduction der Nitrobenzolsulfonsäure in wässriger Lösung dagegen erhielt er in glatter Reaction die *m*-Sulfanilsäure. Elbs<sup>2)</sup>, indem er die Reduction früher unterbrach, erhielt in alkoholischer Natronlauge Azoxy- und Azobenzol, in schwefelsäurehaltigem Alkohol unter Benutzung von Zink als Kathode wurde merkwürdiger Weise Anilin gebildet. Endlich haben Gattermann und Koppert<sup>3)</sup> die Reduction in ziemlich starker Schwefelsäure ausgeführt und *p*-Amidophenolsulfat als Product erhalten. Es sei uns erlaubt, auch unsere Versuche, welche zu einem etwas verschiedenen Resultat geführt haben, mitzuthellen. Die Ausführungsmethode, sowie das Ergebniss waren denen von Gattermann und Koppert ähnlich, aber nicht identisch; denn wir haben ganz concentrirte Schwefelsäure als Lösungsmittel gebraucht und die *Para*-amidophenolsulfonsäure als Product erhalten.

Unser Verfahren war folgendes: Wir lösten 50 g Nitrobenzol in 200 g concentrirter Schwefelsäure (1.84 spec. Gewicht). In diese Lösung wurden eine Platinelektrode von grosser Oberfläche und eine poröse Thonzelle, worin concentrirte Schwefelsäure und eine kleine Platinelektrode sich befanden, eingeführt. Das äussere Gefäss wurde mit einem Asbestmantel umgeben und ein Strom von etwa 3 Ampère (Spannung 5 Volt) wurde während 15 Stunden durch die Lösung geleitet. Die Temperatur blieb zwischen 80 und 90° ohne äussere Erwärmung. Die Lösung wurde kurz nach dem Anfang tiefblau. Die Schwefelsäure in der porösen Zelle wurde theilweise durch osmotische Wirkung ausgezogen; die übrige blieb vollständig farblos und wurde allmählich stark rauchend. Dieses geschah offenbar durch die Zersetzung des SO<sub>4</sub>-Ions an der Anode in SO<sub>3</sub> und Sauerstoff und die Auflösung des ersteren in der Schwefelsäure. Das spec. Gewicht (bei 20°) stieg bei einem Versuch bis zu 1.94. Es ist aber zweckmässiger, die Säure in der Zelle von Zeit zu Zeit zu verdünnen, da sonst der Widerstand sehr gross wird.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 17, 129, 209. <sup>2)</sup> *ibid.* 17, 210. <sup>3)</sup> *ibid.* 17, 210.

Das Product der Reduction wird dadurch isolirt, dass man den Inhalt des Gefässes mit drei bis vier Theilen Wasser verdünnt und filtrirt. Eine grünlichschwarze Masse bleibt auf dem Filter zurück. Man behandelt diese mit Natronlauge, filtrirt den aus Schwefel und Kohle bestehenden Rückstand ab und neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure. Es scheidet sich dabei ein bläulichweisser, atlasglänzender Niederschlag aus, welchen man durch Wiederauflösen in Alkali und Ausfällen mit Säure oder durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser weiter reinigen kann. Dieser Körper erwies sich als eine Sulfonsäure, welche fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether war. Sie reducirt Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Erzeugung einer Purpurfarbe, und die Lösungen ihrer Salze bräunen sich schnell an der Luft. Sie enthält Krystallisationswasser, welches schon bei 100° vollständig weggeht. Sie zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Eine Analyse der wasserfreien Säure zeigte, dass sie Amidophenolsulfonsäure ist.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5(NH_2)(OH)(HSO_3)$

Procente: C 38.09, H 3.70, N 7.41,  $SO_3H$  <sup>1)</sup> 42.33.

Gef. » » 38.11, » 3.87, » 7.06, » 42.79.

Ihren Eigenschaften nach ist sie offenbar die Paramidophenol-orthosulfonsäure.

Die Ausbeute von 50 g Nitrobenzol betrug bei drei Versuchen 30 g wasserfreie Säure oder 40 pCt. der theoretischen. Besondere Versuche zeigten, dass die Aubeute kleiner war, wenn zwei Theile Schwefelsäure statt vier auf einen Theil Nitrobenzol angewandt wurden. Auch bei niedrigerer Temperatur (50–60°) war das Resultat weniger günstig. Oberhalb 100° dagegen tritt Verkohlung ein.

Die Versuche von Gattermann und Koppert sind von unseren nur darin verschieden, dass sie die Lösung des Nitrobenzols in Schwefelsäure mit so viel Wasser versetzen, dass Ausscheidung von Nitrobenzol beginnt. Sie erhalten jedoch keine Sulfonsäure, sondern das Sulfat des Paramidophenols. Es ist möglich nur etwa 4 g Wasser zu 150 g Schwefelsäure (1.83 spec. Gew.) ohne Fällung zuzusetzen, doch genügt dieses, die Bildung der Sulfonsäure vollständig zu verhindern, wie wir auch durch einen Versuch ermittelt haben.

Es ist bemerkenswerth, dass Brunner und Kraemer<sup>2)</sup> bei Erwärmung von Nitrobenzol mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auch die *p*-Amidophenolsulfonsäure erhielten. Bei ihren Versuchen spielte offenbar das Resorcin die Rolle des Reductionsmittels.

Die Leichtigkeit der Abspaltung der Sulfogruppe haben wir auch untersucht. Dieses geschieht quantitativ, wenn man die Säure mit

<sup>1)</sup> Durch Titration mit Alkali bestimmt.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1867.

starker Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich schöne grosse Krystalle von Paramidophenolhydrochlorat aus. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung merklich zu werden beginnt, ist zu 150–155° bestimmt worden.

Das *p*-Amidophenol selbst ist bekanntlich ein vorzüglicher photographischer Entwickler. Hr. W. K. Gaylord und wir haben zum Vergleich seine Sulfonsäure in dieser Richtung untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Einführung der Sulfogruppe die Wirkung sehr verzögert, so dass nur bei langer Dauer der Entwicklung und unter Benutzung grosser Mengen der Säure gute Negative zu erhalten sind.

Endlich sei bemerkt, dass weder *o*-Nitrotoluol noch  $\alpha$ -Nitronaphtalin unter gleichen Umständen reducirt eine unlösliche Sulfonsäure liefern, sondern es wird in beiden Fällen das Sulfat einer leicht oxydirbaren Basis gebildet.

Boston, im März 1893. Massachusetts Institute of Technology.

195. A. Bernthsen: Ueber *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidine.

[Entgegnung an Herrn A. Weinberg.]

(Ringegangen am 13. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft der Berichte<sup>1)</sup> kommt A. Weinberg auf seine frühere Mittheilung<sup>2)</sup> über Meta- (er sagt Para-)amidodialkyl-*o*-toluidin zurück und versucht, den früher behaupteten und von mir bestrittenen Gegensatz zwischen diesen Basen einerseits und *p*-Amidodimethylanilin andererseits durch ein neues Argument aufrecht zu erhalten. Er erblickt einen solchen Gegensatz nunmehr in dem Umstand, dass die genannte Thiosulfonsäure in keiner Weise in das dem Methyleneblau entsprechende Tetralkylditoluthionin (durch Zusammenoxydiren mit Dialkyl-*o*-toluidin) übergeführt werden könne.

Bei dieser Argumentation widerfährt Hrn. Weinberg indess das Missgeschick, zu übersehen, dass Dialkyl-*o*-toluidin, welches bekanntlich überhaupt sehr wenig reactionsfähig ist, auch mit Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und Chromat nicht zusammentritt, also als zweite Componente (als Monamin) zur Darstellung von Thioninfarbstoffen überhaupt nicht verwendbar ist. Damit ist denn auch der von Hrn. A. Weinberg gezogene Schluss hinfällig.

Uebrigens ist die Frage nach der eventuellen Darstellbarkeit eines Tetralkylditoluthionins aus *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin in der seitherigen Discussion gar nicht berührt worden, sodass Hr. Weinberg

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 307.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1610.

weder seine noch meine früheren Angaben im dritten Absatz seiner Erwiderung zutreffend citirt hat.

Ein weiteres Eingehen auf die besprochene Mittheilung dürfte nicht erforderlich sein, da ein Vergleich derselben mit den früheren Ausführungen<sup>1)</sup> für sich spricht. Unter Anderem kommt es nicht darauf an, ob die von Weinberg wie von mir aus reinem krystallisirtem Sulfat als Oel erhaltene Base später von Hrn. Friedländer auch fest (Schmp. 24°) gewonnen worden ist. Auch liegt kein genügender Anlass vor, zu untersuchen, warum die Darstellung des Amidodiäthyl-*o*-toluidins nach Weinberg's dürftigen publicirten Angaben weniger gut verlaufen mag, als etwa nach directen Angaben des Genannten an einen Dritten.

Derartige nebensächliche Punkte berühren nicht den Kernpunkt der Discussion, welcher darin liegt, dass *m*-Amidodimethyl- und Diäthyl-*o*-toluidin in analoger Weise wie *p*-Amidodimethylanilin nach dem Thiosulfonsäure-Verfahren in Thioninfarbstoffe überführbar sind. Mein Nachweis<sup>2)</sup>, dass dies der Fall und dass also in dieser Beziehung zwischen jenen Basen ein principieller Unterschied nicht besteht, hat von Hrn. Weinberg anerkannt werden müssen.

Ich kann daher meinerseits hiermit die Discussion schliessen.

Ludwigshafen a. Rh., Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

198. Robert Otto und Julius Tröger: Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Säure von Stenhouse nebst Notizen über eine Mono- und Disulfonsäure des Phenylsulfids und die Darstellung des sogen. Bunte'schen Salzes.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bislang beschriebenen Ester der sogen. unterschweifligen Säure der Form  $RS \cdot SO_2OH$ <sup>3)</sup> sind, soweit sie der aliphatischen Reihe angehören, nur in ihren Natriumsalzen bekannt<sup>4)</sup>. Schon diese Verbindungen, die sich u. A. bei Einwirkung von Halogenalkylen auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1613.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3128, 3366.

<sup>3)</sup> R = einem einwerthigen Kohlenwasserstoffrest.

<sup>4)</sup> Vergl. H. Bunte: Zur Constitution der unterschweifligen Säure. Diese Berichte 7, 646. W. Spring: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionstturen. Ebend. 7, 1162. W. Spring und E. Legros: Ueber Aetherunterschwefligsäuren und einige organische Bisulfide. Ebend. 15, 1938.

thioschwefelsaures Natrium bilden, zerfallen bei 100° in Alkyldisulfide und Dithionsäuresalz, gemäss der Gleichung:  $2 C_n H_{2n+1} S \cdot SO_2 ONa = (C_n H_{2n+1})_2 S_2 + Na_2 S_2 O_6$ , und unter der Einwirkung von mineralischen Säuren, entsprechend der Gleichung:  $C_n H_{2n+1} S \cdot SO_2 ONa + HCl = (C_n H_{2n+1}) HS + HNaSO_3$ , in Mercaptane und Schwefligsäuresalz. In völligen Widerspruch hiermit steht nun eine Angabe von J. Stenhouse<sup>1)</sup>, wonach die phenylunterschweflige Säure,  $C_6H_5 S \cdot SO_2 OH$ , durch längeres Erhitzen von Phenylsulfid mit concentrirter Schwefelsäure entstehen soll, also unter Bedingungen, bei denen die der aliphatischen Reihe angehörenden Verbindungen ihrer Art nicht bestehen und demnach auch nicht entstehen könnten. So erschien es denn angezeigt, die Angabe von J. Stenhouse auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde reines Phenylsulfid (etwa 25 g) mit dem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure genau nach dem Vorgange von Stenhouse unter häufigem Umschütteln im Wasserbade erwärmt. Unter Entwicklung von schwefliger Säure färbte es sich bald stark violett, dann purpurroth, dabei bis auf einen kleinen Bruchtheil innerhalb von 3 Tagen in Lösung gehend. Nachdem der Rest des Sulfids durch Hinzufügen von noch etwas Schwefelsäure und ferneres Erhitzen sich aufgelöst hatte, wurde das in der Kälte teigige Reactionsproduct in viel heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt und nach Beseitigung des Baryumsulfats bis zur reichlichen Krystallisation eingedunstet. Die abgetrennten Krystalle -K- (in der Mutterlauge blieb nur sehr wenig Salz) lösten wir nochmals in heissem Wasser und unterwarfen die so erhaltene Lösung der fractionirten Krystallisation. Die Krystalle der Fraction 3, die vor der Analyse bei 110° getrocknet und dann wasserfrei waren, enthielten 28.3 und 28.2 Ba, 30.1 C, 1.8 H und 20.2 S pCt. Diese Zahlen lassen das Präparat als das Baryumsalz einer Disulfonsäure des Phenylsulfids erscheinen, welches nach der Formel  $C_{12}H_8S(SO_2O)_2Ba$  enthält: 28.49 Ba, 29.94 C, 1.66 H und 19.98 S pCt.

In wasserfreiem Zustande enthielten die Krystalle der Fraction 4 28.3 Ba pCt., die der Fraction 5 (der letzten) 28.8 Ba pCt., bestanden also auch noch aus Disulfonsäuresalz, wogegen die der Fraction 1 nur 26.2 Ba pCt., die der Fraction 2 neben 27.0 Ba, 19.4 S pCt. ergaben und hiernach wohl als ein Gemenge von Disulfonsäuresalz mit etwas monosulfonsaurem Salz angesehen werden können. Diese letzteren Fractionen stellten übrigens nur geringe Bruchtheile der mit K bezeichneten Krystalle dar, so dass im Wesentlichen als Product der

<sup>1)</sup> Ueber die Producte der trocknen Destillation der sulfobenzolsauren Salze. Ann. d. Chem. 149, 254. Die Angabe von Stenhouse ist auch in das Handbuch der organischen Chemie von F. Beilstein übergegangen (vergl. II. Aufl. 2, 121).

in Rede stehenden Reaction eine Disulfonsäure des Phenylsulfids entstand. Die mit Salzen verschiedener Fractionen angestellten Bestimmungen ergaben, dass das lufttrockne Baryumsalz dieser Disulfonsäure 3.2, 3.9, 4.3 H<sub>2</sub>O pCt. als Krystallwasser enthielt, so ziemlich einem Molekül entsprechend. Die Formel C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + H<sub>2</sub>O verlangt 3.6 H<sub>2</sub>O pCt. Das aus dem Natriumsalze der Säure durch Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid, dessen Chlorgehalt zu 18.9 pCt. gefunden wurde, (berechnet nach der Formel C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> 18.5 Cl pCt.) bildete anscheinend rhombische Pyramiden, die wenig in Aether, reichlich in heissem Benzol löslich waren und bei 157° schmolzen.

Wie nun Stenhouse durch Behandlung von Phenylsulfid mit concentrirter Schwefelsäure unter den unsrigen völlig gleichen Bedingungen zu einem Salze gelangen konnte, dessen elementare Zusammensetzung, nach dem Trocknen bei 100°, zu der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S.SO<sub>3</sub>OBa + H<sub>2</sub>O (Ba = 68.5) stimmte, dasselbe also als das 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Baryumsalz der phenylunterschwefligen erscheinen liess, ist uns nicht erfindlich<sup>1)</sup>. Zur Charakterisirung der Beweisführung bemerken wir übrigens noch, dass Stenhouse den Nachweis dafür, dass in dem fraglichen Salze noch 1 Mol. Wasser enthalten war, nicht versucht, geschweige denn erbracht hat, und dass nur der Gehalt des Salzes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Baryum, nicht aber sein Schwefelgehalt bestimmt wurde. Dieses wäre doch wohl auch erforderlich gewesen, zumal hier eine Verbindung angenommen wurde, die einer damals neuen Kategorie angehörte, und für deren Entstehung aus Phenylsulfid und Schwefelsäure, bei der von Stenhouse gegebenen thatsächlichen Grundlage,<sup>2)</sup> eine einfache Gleichung schlechterdings nicht aufzustellen war und auch heutigen Tages noch nicht aufzustellen ist. Wir bemerken endlich noch, dass Einer von uns das Natriumsalz der angeblich von Stenhouse erhaltenen phenylunterschwefligen Säure nach dem Vorgange von Spring (a. a. O.) mittels Jod aus einem Gemenge von Natriumphenylmercaptid und Natriumsulfit schon früher vergeblich darzustellen versucht hat. Es zeigte sich nämlich, dass das Jod das Mercaptid fast völlig für sich unter Entstehung von Phenyldisulfid zersetzte<sup>3)</sup>.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Chlorsulfonsäure, (SO<sub>2</sub>OHCl) auf 1 Mol. Phenylsulfid wurde vor längerer Zeit auf Veranlassung des

<sup>1)</sup> Es wurde gefunden: 26.61 C, 2.61 H, 24.56 und 24.82 Ba pCt. Die Formel verlangt 26.13 C, 2.54 H und 24.85 Ba pCt.

<sup>2)</sup> Nach Stenhouse ist ausser Schwefeldioxyd (in »Spuren«) die phenylunterschweflige Säure das einzige Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylsulfid.

<sup>3)</sup> R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Darstellung und Eigenschaften des sogen. Bunte'schen Salzes. Diese Berichte 25, 988.

Einen von uns eine Disulfonsäure dargestellt<sup>1)</sup>, deren Baryumsalz in wasserfreiem Zustande, entsprechend der Formel  $C_{12}H_8S(SO_2)_2Ba$ , 28 Proc. Ba (Ber. 28.5 Proc.) enthielt und ein Chlorid gab, dessen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit dem aus dem oben erwähnten Baryumsalze (aus Phenylsulfid und Schwefelsäure) dargestellten Chloride übereinstimmten. Abweichend von diesem Salze erlitt jedoch jenes beim Erhitzen einen Wasserverlust, der nicht 1 Mol., sondern 3 Mol.  $H_2O$  entsprach.

Unter der Einwirkung von 1 Mol. Chlorsulfonsäure wird das Phenylsulfid leicht in eine Monosulfonsäure verwandelt, deren Baryumsalz, ähnlich dem der erwähnten Disulfonsäure, in kleinen weissen undeutlichen Gebilden krystallisirte<sup>2)</sup>. Gefunden (im getrockneten, wasserfreiem Salze): 43.2 C, 2.9 H, 20.3 Ba pCt. Berechnet nach Formel  $(C_{12}H_7S \cdot SO_2)Ba$ : 43.2 C, 2.7 H, 20.5 Ba pCt. Das Chlorid dieser Säure<sup>3)</sup> krystallisirte aus Petroläther in kleinen weissen, bei 66–68° schmelzenden Nadeln (gef. Cl = 14.6 pCt., ber. = 14.4 pCt.), das aus dem Chloride mittels Ammoniak dargestellte Amid aus Alkohol in ähnlichen, warzenförmig gruppirten Gebilden, deren Schmelzpunkt bei 129–130° lag. Ihr Stickstoffgehalt wurde (nach Dumas' Methode) zu 5.6 pCt. gefunden. Die Formel  $C_{12}H_7S \cdot SO_2NH_2$  verlangt 5.3 pCt. Stickstoff.

Was nun endlich die Darstellung des Bunte'schen Salzes (äthylthioschwefelsaures Natrium) anlangt, so erwähnen wir noch, dass dasselbe sich in nahezu theoretischer Menge bildet<sup>4)</sup>, wenn man in einem geschlossenen dickwandigen Gefässe eine lauwarm gesättigte wässrige Lösung von Natriumthiosulfat mit der erforderlichen Menge von Bromäthyl bei etwa 35° anhaltend, bis zum Verschwinden des letzteren kräftig schüttelt (womöglich mittels eines sogen. Schüttelapparates), die Flüssigkeit dann bei gelinder Wärme verdunstet und, wie bekannt, dem Trockenrückstande das organische Salz mittels Alkohols entzieht<sup>4)</sup>. Wir konnten auf diesem Wege eine Ausbeute von ungefähr 90 pCt. erzielen. Erwärmt man, wie das früher geschehen ist, die Natriumsulfatlösung mit dem Bromäthyl im Wasserbade am Rückflusskühler, so ist die Ausbeute eine minimale<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Von einem damaligen Praktikanten meines Laboratoriums, dem jetzigen Handelschemiker Dr. H. Meyer zu Rostock. Die Mittheilungen über die Products der Reaction stützen sich auf mir übergebene Aufzeichnungen und Präparate. O.

<sup>2)</sup> Aus der freien Säure, nach der Entwässerung bei 100° dargestellt.

<sup>3)</sup> Nach den mir vorliegenden Aufzeichnungen hängt dem Salze ein die wässrige Lösung derselben mehr oder weniger milchig trübendes Product an, welches aus dem Präparate durch Waschen mit kaltem Alkohol entfernt wurde.

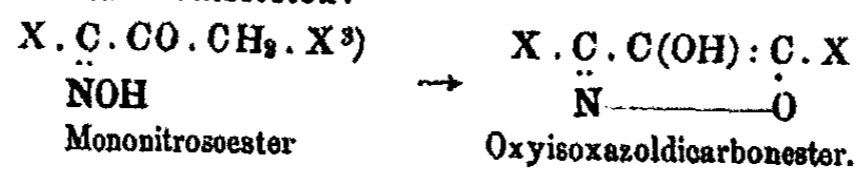
<sup>4)</sup> Nach gütiger Anregung des Hrn. Bunte.

<sup>5)</sup> Vergl. R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Darstellung und Eigenschaften des sogen. Bunte'schen Salzes. A. a. O.

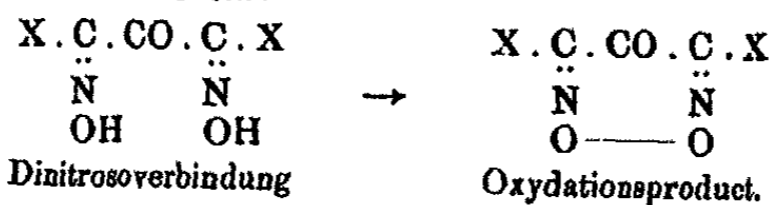
197. Paul Henry und H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

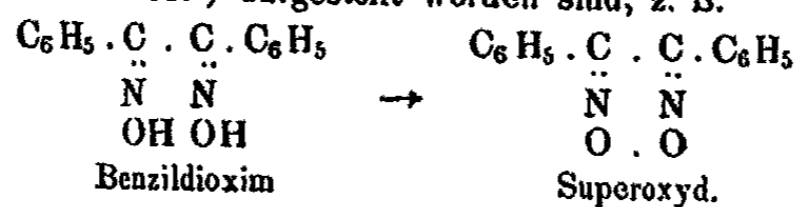
Während bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonensäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd ohne Weiteres Dinitrosoacetone<sup>1)</sup> entsteht, liefert Acetondicarbonester, wenn er unter den üblichen Bedingungen mit salpetriger Säure behandelt wird, Producte, welche lediglich ein einziges Atom Stickstoff enthalten. Wie bereits früher<sup>2)</sup> festgestellt wurde, entsteht dabei zunächst Mononitrosoacetondicarbonester, welcher unter dem weiteren Einfluss der salpetrigen Säure in Oxyisoxazoldicarbonester übergeht. Die salpetrige Säure wirkt in diesem Fall nicht substituierend sondern als Oxydationsmittel auf das Monoxim, und das letztere liefert dabei nicht das erwartete Dioxim, sondern verliert lediglich 2 Atome Wasserstoff:



Die Einführung zweier Atome Stickstoff in den Acetondicarbonester gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man ihn einer energischeren Behandlung mit salpetriger Säure, am besten mit sehr rother, rauchender Salpetersäure unterwirft. Dabei entsteht indessen nicht der Dinitrosoester sondern eine in gelben Blättchen krystallisirende, um zwei Atome Wasserstoff ärmere Substanz, welche als ein Oxydationsproduct der intermediär gebildeten Dinitrosoverbindung aufgefasst werden muss. Ihre Entstehung unter den obwaltenden Bedingungen leuchtet ohne Weiteres ein:



Nach Entstehungsweise und Structur entspricht das Reactionsproduct den sogenannten Superoxyden der 1.2-Dioxime, deren erste Vertreter von Koreff<sup>4)</sup> dargestellt worden sind, z. B.



<sup>1)</sup> H. v. Pechmann u. K. Wehsarg, diese Berichte 19, 2466; 21, 2998.

<sup>2)</sup> H. v. Pechmann, diese Berichte 24, 857.

<sup>3)</sup> X bedeutet in diesen und den folgenden Formeln soviel wie COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

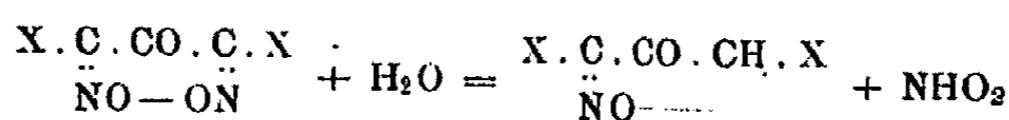
<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 188.



Da die neue Verbindung nicht nur die Zusammensetzung sondern auch das Verhalten eines Superoxydes zeigt, so kann sie mit Recht als Superoxyd des Dinitrosoacetondicarbonesters bezeichnet werden.

Das neue Superoxyd ist den farblosen sogenannten Superoxyden der 1.2-Dioxime gegenüber zunächst durch seine gelbe Farbe ausgezeichnet, noch mehr aber durch seine grosse Reactionsfähigkeit. Bedenkt man, dass die Superoxyde der 1.2-Dioxime einen sechsgliedrigen, die Superoxyde von 1.3-Dioximen, wie das Acetondicarbonesterderivat eines ist, dagegen einen jedenfalls weniger resistenten siebengliedrigen Ring enthalten, so kann diese Verschiedenheit nicht überraschen. Vor Allem ist es das Verhalten gegen Alkalien und Reductionsmittel, wodurch die Verbindung charakterisirt ist und sich von den analogen Derivaten der 1.2-Dioxime unterscheidet.

Alkalische Agentien zerlegen das Superoxyd schon in der Kälte in salpetrige Säure und Oxyisoxazoldicarbonester. Dabei wird eine NO-Gruppe eliminirt, indem sie hydrolytisch als salpetrige Säure abgespalten wird, und die dadurch geöffnete Kette schliesst sich auf's Neue unter Bildung eines Fünfringes — ein Mechanismus, welcher an die Verwandlung ringförmiger sechsgliedriger Orthodiketone in fünfgliedrige Ringsysteme erinnert. Das nach der Gleichung:

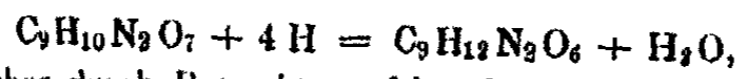


zunächst entstehende Spaltungsproduct geht durch eine einfache Umlagerung in das Isoxazolderivat über:

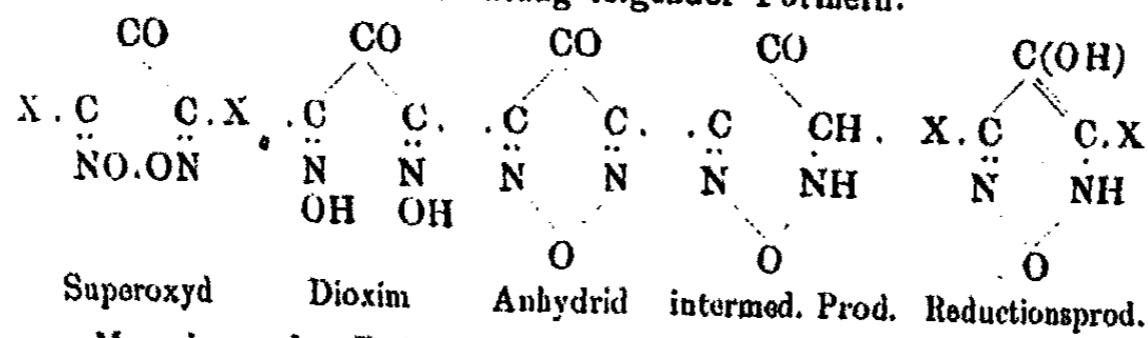


Alle Reductionsmittel greifen das Superoxyd mit der grössten Leichtigkeit an, selbst die schwächsten Agentien, wie schweflige Säure, verdünnte Jodwasserstoffsäure, sogar Bromwasserstoff wirken schon in der Kälte darauf ein; Leukofarbstoffe werden oxydirt. Die Superoxydnatur der Verbindung ist demnach viel deutlicher ausgeprägt als bei den Superoxyden der 1.2-Diketone, welche von schwefliger Säure, verdünntem Jodwasserstoff etc. nicht verändert werden. In diesem an die Chinone erinnernden Verhalten erblicken wir auch das wichtigste Argument für die angenommene Structur der Verbindung.

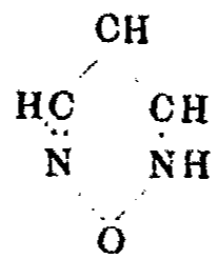
Das Reductionsproduct des Superoxydes ist aber weder das Dioxim noch sein Anhydrid, sondern eine Substanz, welche aus letzterem durch Aufnahme zweier Atome Wasserstoff und nachheriger Umlagerung entstanden ist. Der Vorgang, welcher sich durch folgende Bruttogleichung ausdrücken lässt:



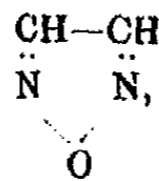
wird deutlicher durch Betrachtung folgender Formeln:



Man kann das Reductionsproduct als Abkömmling eines sechsgliedrigeren Ringes



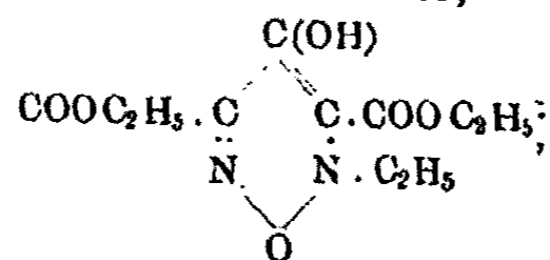
betrachten. Wir nennen denselben »Azoxazin« unter Anlehnung an A. Angeli's<sup>1)</sup> Bezeichnung »Azoxazol« für den analogen Fünfring



das Furazan von L. Wolff. Wir ziehen diese Bezeichnung der Widmann'schen Nomenclatur »Diazoxin« vor, weil dadurch der Anklang an die Diazoverbindungen vermieden wird. Demnach bezeichnen wir das Reductionsproduct des Superoxydes als Oxyazoxazindicarbonester.

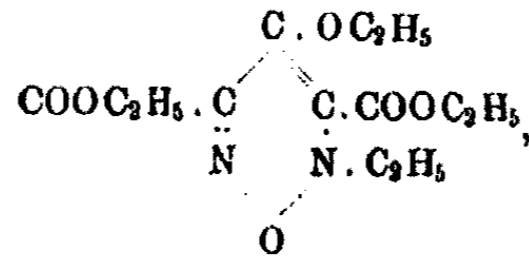
Das chemische Verhalten des Reductionsproductes bestätigt die in der obigen Formel niedergelegte Anschauung über seine Constitution. Es zeigt einerseits die Natur eines Phenols, indem es eine violette Eisenreaction giebt, andererseits einer schwachen zweibasischen Säure, insofern es zwei durch Metalle, Alkyle und Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome besitzt, von welchen das eine an Stickstoff, das andere an Sauerstoff gebunden ist.

Führt man zunächst einen Alkylrest in die Verbindung ein, so tritt derselbe an die Stelle des Imidwasserstoffes und man erhält den *n*-Aethyl-oxyazoxazindicarbonester,

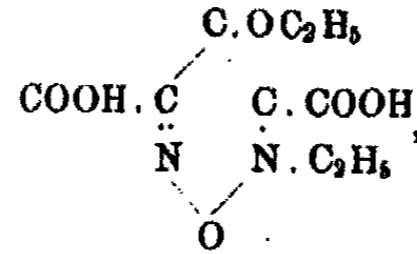


<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 529.

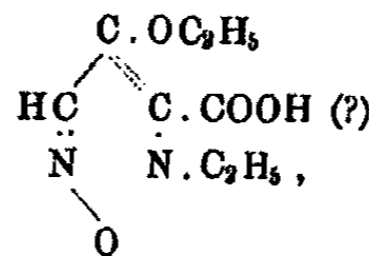
welcher noch Phenolcharakter besitzt und durch weitere Alkylierung in den indifferenten Diäthyl-oxyazoxazindicarbonester,



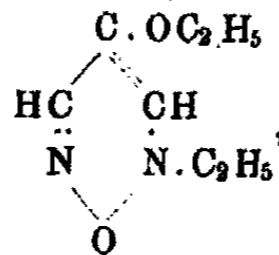
übergeht. Dieser Ester liefert bei der Verseifung die zweibasische Diäthyl-oxyazoxazindicarbonsäure,



welche durch Abspaltung einer Carboxylgruppe in die einbasische Diäthyl-oxyazoxazincarbonsäure,



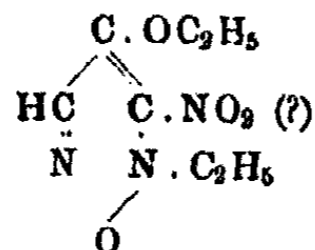
verwandelt wird. Welche von beiden Carboxylgruppen dabei austritt, wurde experimentell nicht weiter festgestellt, doch neigen wir, ohne freilich hinreichende Gründe dafür angeben zu können, zu obiger Formel, welche wir wegen der hypothetischen Stellung des Carboxyls indessen mit einem Fragezeichen versehen. Durch Verlust ihres Carboxyls geht die einbasische Säure endlich in die Muttersubstanz der ganzen Reihe, das Diäthyl-oxyazoxazin,



über, ein indifferentes, charakteristisch riechendes Oel.

Der bemerkenswerthen Festigkeit des diesen Körpern zu Grunde liegenden Ringsystems entspricht das Verhalten des Azoxazins gegen concentrirte Salpetersäure, welche es nicht etwa zerstört, sondern in ein Nitrosubstitutionsproduct verwandelt. Da dasselbe Nitroderivat auch aus der einbasischen Säure durch Verdrängung der Carboxylgruppe erhalten werden kann, so ist es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe darin die nämliche Stellung einnimmt wie

das Carboxyl in der einbasischen Säure, weshalb wir der Nitroverbindung die Formel



ertheilen.

#### Superoxyd des Dinitrosoacetondicarbonesters.

Der Körper entsteht neben Oxalsäure und dem sauren Ester der Mesoxalsäure bei der Einwirkung von rother Salpetersäure auf Acetondicarbonester oder dessen Mononitrosoverbindung. Zur Darstellung geht man am besten von ersterem aus und benutzt eine Salpetersäure, welche durch Einleiten von 20—25 pCt. Stickstofftrioxyd in rothe rauchende Salpetersäure erhalten wird.

Zu je 30 g dieser Säure, welche sich in einem mit Eiswasser zu kühlenden Kölbchen von ca. 150 ccm befindet, lässt man unter lebhaftem Umschütteln je 20 g rohen, aber alkoholfreien Acetondicarbonester tropfenweise zuliessen. Nachdem Alles hinzugefügt ist, hält man 20 Minuten in der Kälte, wobei man ebenfalls manchmal umschütteln muss, um ein sonst nicht ausbleibendes plötzliches Ueberschäumen des Reactionproductes zu verhindern, und giesst endlich in Eiswasser, wodurch das in Wasser so gut wie unlösliche Superoxyd in Form blaugelber Blättchen ausgefällt wird. Man saugt ab — die Mutterlauge enthält die Mesoxalestersäure —, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus kochendem Alkohol um. Ausbeute 33 pCt. des Ausgangsmaterials.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$ .

Procente: C 41.9, H 3.9, N 10.9.

Gef. » » 41.9, 41.9, » 4.1, 3.9, » 11.1, 11.0.

Die Bestimmung der Moleculargrösse scheiterte einerseits an der Schwerlöslichkeit der Substanz in kalten Lösungsmitteln, andererseits ihrer Zersetzlichkeit bei anhaltendem Kochen selbst in indifferenten Solventien.

Schwefelgelbe Blättchen, Schmp. 117—118°. Bei höherer Temperatur findet lebhafte Zersetzung statt, wobei der Geruch nach Blausäure auftritt. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, viel leichter in den heissen Lösungsmitteln.

Ziemlich beständig gegen Säuren. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser die unveränderte Substanz. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht Oxalsäure.

**Verhalten gegen Alkalien.** Uebergiesst man das Superoxyd mit stark alkalischen Agentien, wie Natronlauge, Ammoniak, concentrirter Sodalösung u. dgl., so geht es unter starker Temperaturerhöhung in Lösung, wobei aber völlige Zersetzung und der Geruch nach Blausäure auftritt. Mässigt man die Einwirkung durch Kühlung und Anwendung stark verdünnter Reagentien oder wählt man Ammoniumacetat oder salzsaures Hydroxylamin oder organische Basen, wie Anilin, Pyridin etc., so zerfällt das Superoxyd ziemlich glatt in salpetrige Säure und Oxyisoxazoldicarbonester. Zum Nachweis der salpetrigen Säure bewerkstelligt man die Spaltung am besten mit sehr verdünntem kohlen-sauren Natrium, zur Identification des Isoxazolderivates durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol, bis die Lösung entfärbt ist, worauf durch Wasser das Spaltungsproduct mit allen früher<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften ausgefällt werden kann.

**Verhalten gegen Reductionsmittel.** Durch die gewöhnlichen Reductionsmittel, auch durch kalte schweflige Säure, ja selbst durch starke Bromwasserstoffsäure wird das Superoxyd zu Oxyazoxazindicarbonester reducirt. Auch Phenylhydrazin wirkt nur reducirend. Versetzt man eine äusserst verdünnte Jodkaliumlösung mit Schwefelsäure und Stärkelösung und fügt dann einen Tropfen alkoholische Superoxydlösung hinzu, so tritt sofort Blaufärbung ein. Erwärmt man eine Lösung von etwas Leukomalachitgrün in verdünnter Essigsäure mit einer Spar Superoxyd, so wird die Flüssigkeit intensiv grün gefärbt.

**Verarbeitung der Mutterlaugen von der Darstellung des Superoxydes auf Mesoxalestersäure.** Diese Verbindung kann in Form ihres Phenylhydrazons leicht aus den genannten Mutterlaugen isolirt werden. Zu diesem Zweck werden dieselben in einer geräumigen Schale mit so viel Krystallsoda versetzt, dass Tropfölinpapier eben noch violett wird. Dann zerstört man durch Harnstoff die salpetrige Säure, fügt Natriumacetat hinzu und versetzt endlich mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure, worauf sich das Hydrazon nach einiger Zeit in gelben, verfilzten Nadeln abscheiden soll. Ausbeute 30—40 pCt. des angewandten Esters.

Die Zerstörung der salpetrigen Säure kann mit demselben Erfolg aber ökonomischer durch Mangandioxyd bewerkstelligt werden. In diesem Fall macht man die Lösung essigsauer und fügt in kleinen Portionen so lange frisch gefällten Braunstein hinzu, als derselbe gelöst wird. Sollte sich die Flüssigkeit erwärmen, so muss durch Eisstückchen gekühlt werden. Bei diesem Verfahren ist es nicht zweckmässig, mehr als 1 L Mutterlauge auf einmal zu verarbeiten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 861.

## Oxyazoxazindicarbonester.

Diese Verbindung entsteht, wenn man das Superoxyd mit wässriger schwefliger Säure, mit saurer Zinnchloridlösung, mit starkem Jod- oder Bromwasserstoff in der Kälte zusammenstellt.

Zur Darstellung werden am besten je 20 g Superoxyd mit etwas Wasser angerührt und mit ca. 100 g käuflicher Natriumbisulfidlösung übergossen. Unter Temperaturerhöhung entsteht zunächst eine braune Lösung, worauf man sofort abkühlt und 12 Stunden stehen lässt. Nach dieser Zeit hat sich die Flüssigkeit in einen dicken, aus weissen verfilzten Nadeln bestehenden Brei des Reductionsproductes verwandelt. Zur Reinigung wird es aus heissem verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 65—70 pCt. des Superoxyds.

Analyse: Berechnet für:  $C_9H_{12}N_2O_6$ .

Procente: C 44.3    H 4.9    N 11.5.

Gef.    »    C 44.2, 44.4, H 4.9, 4.9, N 11.9, 11.5<sup>1)</sup>

Moleculargewicht: Ber.: 244.

Gef. nach der Siedemethode in Alkohol: 246; 238.

Obwohl die analytischen Daten und die Eigenschaften des Reductionsproductes unzweideutig darthun, dass dasselbe wirklich die angenommene Zusammensetzung und nicht die um 2 Atome Wasserstoff ärmere Formel des Dioximanhydrides mit 4.1 pCt. H besitzt, wurde die Menge Wasserstoff, welche zur Reduction des Superoxydes verbraucht wird, durch einen besonderen Versuch quantitativ bestimmt. Zu dem Ende wurde die Menge Jod, welche eine abgewogene Quantität Superoxyd aus Jodwasserstoff freimacht, durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat festgestellt.

0.1295 g Superoxyd machten 2.206 g Jod frei, was entspricht 0.0174 g oder 1.54 pCt. Wasserstoff. Berechnet für 4 Atome Wasserstoff, welche zur Bildung des Azoxazinderivates nothwendig sind, sind 1.55 pCt.

Weisse, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 169°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen; nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Aether, Benzol; etwas in kochendem Wasser. Eisenchlorid färbt die wässrig-alkoholische Lösung intensiv violett. Löslich in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten. Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normalkali und Phenolphthaläin verhält sich die Verbindung wie eine einbasische Säure; bei Anwendung von Lakmusextract tritt die Endreaction schon früher ein als für eine einbasische Säure. Dass sie aber trotzdem zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome besitzt, folgt u. a. aus dem in der Einleitung geschilderten Verhalten ihrer Silbersalze gegen Jodalkyl. Versetzt man die Lösung in verdünntem Alkali mit concentrirter Lauge, so fällt ein weisses Alkalisalz aus,

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmungen dieser und der übrigen hier beschriebenen Substanzen fallen nur dann nicht zu hoch aus, wenn man sehr langsam verbrennt und eine lange Kupferspirale anwendet.

welches beim Stehen allmählich verschwindet, indem gleichzeitig Verseifung eintritt. Ist die Verbindung nicht ganz rein, so wird die Flüssigkeit dabei vorübergehend blau. Das Verseifungsproduct ist eine aus Wasser krystallisierende Säure vom Schmp. 114°, welche nicht untersucht wurde. Die neutrale Lösung des Reductionsproductes in verdünnter Natronlauge giebt mit den meisten Schwermetallsalzen amorphe, wenig charakteristische Niederschläge. Beim Kochen mit alkalischer Silberlösung tritt Spiegelbildung ein. Fügt man zu der in Wasser suspendirten Verbindung etwas Natriumnitrit, so entsteht eine Lösung, welche durch ihr energisches Reduktionsvermögen gegen ammoniakalisches Silber ausgezeichnet ist. Bei der Behandlung mit Bromwasser entsteht aus dem Reductionsproduct Mesoxalester-säure, welche als Hydrazon abgeschieden werden kann.

#### n-Acetylverbindung.

Eine prächtig krystallisierende Acetylverbindung des Oxyazoxazindicarbonesters erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man den Ester bei gewöhnlicher Temperatur in 7 Theilen Essigsäureanhydrid auflöst und im Vacuum über Kalk verdunsten lässt. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin erhält man lange, seidenglänzende Nadeln. Nach der Analyse ist der Körper eine Monoacetylverbindung, in welcher der Säurerest an den Stickstoff gebunden ist, weil sie mit Eisenchlorid noch die Phenolreaction zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}(C_2H_3O)N_2O_6$ .

Procente: C 46.2, H 4.9, N 9.8,  
Gef. » » 46.3, 46.0, » 5.1, 5.1, » 10.0.

Schmp. 93°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich in Chloroform und Benzol, nicht in Aether und Ligroin. Ferner löslich in Wasser und Alkohol; diese Lösungen färben sich allmählich gelb. Eisenchlorid verursacht darin eine rothe Färbung.

#### n-Aethyl-oxyazoxazindicarbonester.

Zur Darstellung dieser Verbindung eignet sich nur die Alkylierung mittels des Monosilbersalzes. Der einmal umkrystallisirte und mit Wasser angerührte Ester wird in etwas weniger als der theoretischen Menge  $\frac{2}{10}$ -Normalnatronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Normalsilberlösung ausgefällt. Der weisse gelatinöse Niederschlag wird abgesaugt und wegen seiner Löslichkeit in Wasser und verdünntem Alkohol ohne Weiteres möglichst trocken gepresst, zerrieben und im Vacuum völlig getrocknet.

Das Salz bleibt weiss, wenn das Ausgangsmaterial rein ist, sonst wird es schnell dunkel, wodurch indessen die Ausbeute nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Das völlig trockne Salz wird endlich mit

Aether übergossen und so lange mit Jodäthyl erwärmt, bis eine Probe des Niederschlages an Salpetersäure kein Silber mehr abgibt, was nach 1—2 Stunden der Fall ist.

Filtrat und ätherische Auszüge des Jodsilbers hinterlassen eine farblose Krystallmasse, welche zuerst aus kochendem Ligroin umkrystallisirt und dann aus der Lösung in Aceton durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Ausbeute 80 pCt. des Reductionsproductes.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_6$ .

Procente: C 48.5, H 5.9, N 10.3,

Gef. „ „ 48.2, 48.9, „ 6.0, 6.0, „ 10.6.

Schmp.  $74^{\circ}$ . In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid roth gefärbt, weshalb wir annehmen, dass die Aethylgruppe an den Stickstoff und nicht in das Hydroxyl getreten ist. Löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien.

Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normalalkali und Phenolphthalein verhält sich die Verbindung noch wie eine einbasische Säure. Beim Kochen der alkalischen Lösung entsteht ein flüchtiges, nach Crotonaldehyd riechendes Oel, welches ammoniakalisches Silber reducirt; die nicht äthylirte Verbindung zeigt dieses Verhalten nicht.

#### Benzoylverbindung.

Während der Oxyazoxazindicarbonester mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode behandelt nur Spuren eines unlöslichen Productes liefert, erhält man aus dem *n*-Aethylderivat nach diesem Verfahren leicht ein schönes Benzoat, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}N_2O_7$ .

Procente: C 57.4, H 5.3,

Gef. „ „ 57.2, „ 5.3.

Farblose Nadeln, Schmp.  $69^{\circ}$ . Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien. Eisenchlorid giebt keine Reaction.

#### Diäthyl-oxyazoxazindicarbonester.

Die directe Einführung zweier Alkyle in den Oxyazoxazindicarbonester scheiterte an der Unbeständigkeit des Disilbersalzes, welches am Licht sofort schwarz wurde. Ohne Schwierigkeit erhält man das Diäthylderivat, wenn man von dem Silbersalz der Monoäthylverbindung ausgeht.

Dieses Silbersalz, welches von gelber Farbe ist, wird nach dem oben gegebenen Verfahren dargestellt, getrocknet und mit Jodäthyl digerirt. Die ätherische Lösung des Reactionsproductes wird mit



verdünnter Sodalösung gewaschen, bis eine Probe durch Eisenchlorid nicht mehr geröthet wird, und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 85 pCt. von der Monoäthylverbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}N_2O_6$ .

Procente: C 52.0, H 6.7,  
Gef. » » 51.8, » 6.9.

Verfilzte Nadeln, Schmp.  $72^{\circ}$ . Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem Monoäthylderivat. Unlöslich in Alkalien. Eisenchlorid giebt keine Reaction.

#### Diäthyl-oxyazoxazindicarbonsäure.

Wird der oben beschriebene Ester mit überschüssiger 10procentiger Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, bis nach etwa einer Viertelstunde alles in Lösung gegangen ist und nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure angesäuert, so krystallisirt ein Theil der Säure aus, der Rest wird der Mutterlauge durch viermaliges Schütteln mit Aether entzogen. Zur Reinigung krystallisirt man aus der zehnfachen Menge heissen Wassers um.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O_6$ .

Procente: C 44.3, H 4.9, N 11.5.  
Gef. » » 44.4, 43.9, » 4.5, 4.9, » 11.9.

Farblose, aus Tafeln bestehende Wäzchen, Schmelzpunkt  $186.5^{\circ}$ . Gegen  $200^{\circ}$  wird Kohlenoxyd abgespalten. Löslich in den meisten Solventien.

Verhalten bei der trocknen Destillation. Erhitzt man die zweibasische Säure nur über ihren Schmelzpunkt oder unterwirft man sie der trocknen Destillation, so entstehen unter Kohlensäureabspaltung gleichzeitig zwei Producte, die krystallisirende einbasische Diäthyl-oxyazoxazincarbonsäure und ein neutrales Oel, das Diäthyl-oxyazoxazin.

Zur Darstellung der beiden Verbindungen unterwirft man die Dicarbonsäure am besten der Destillation im luftverdünnten Raum, spült das halbfeste oder dickflüssige Destillationsproduct in einen Kolben und leitet Wasserdampf ein. Dadurch wird das indifferente Oel abgetrieben, während die Säure zurückbleibt.

#### Diäthyl-oxyazoxazincarbonsäure.

Zur Isolirung der nach vorstehenden Abgaben dargestellten Säure wird der Kolbeninhalt nach dem Abtreiben des Oeles auf dem Wasserbad völlig zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 Th. Essigester aufgenommen und diese Lösung mit 10 Th. Ligroin vermischt. Nach einiger Zeit erhält man schöne glasglänzende Prismen, welche jetzt aus Wasser in derben farblosen Nadeln krystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2O_4$ .

Procente: C 48.0, H 6.0, N 14.0.

Gef. » » 47.9, » 6.1, » 14.4, 14.1.

Schmelzpunkt  $109^\circ$ . Löslich in den meisten Solventien. Beim Erhitzen für sich destillirt die Säure zum größten Theil unzersetzt. Durch Erhitzen ihres Silbersalzes kann Diäthoxyazoxazin dargestellt werden.

#### Diäthyl-oxyazoxazin.

Das nach dem obigen Verfahren erhaltene wässrige Destillat, in welchem diese Verbindung theils gelöst, theils in Form farbloser Oeltröpfchen suspendirt ist, wird mit fester Potasche gesättigt und mit Aether erschöpft. Das nach Entfernung des Aethers hinterbleibende Oel wird zur Reinigung im Vacuum fractionirt, wobei unter einem Druck von 32 mm die Gesamtmenge innerhalb  $129$  und  $131^\circ$  überging. Nach zweimaliger Rectification ist die Verbindung analysenrein.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 53.8, H 7.7.

Gef. » » 53.8, » 7.7.

Dampfdichte, gefunden in der Barometerleere, 36.5; berechnet auf  $H = 1.39$ .

Farbloses Oel von schwachem aber charakteristischem Geruch, der entfernt an Buttersäureäther erinnert. Unzersetzt flüchtig. Siedepunkt unter 32 mm bei  $130.5^\circ$ , bei 720 mm, nach der Methode von Siwoloboff<sup>1)</sup> bestimmt, bei  $215^\circ$ . Schwerer als Wasser. Wenig löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Weder basisch noch sauer. Unlöslich in conc. Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure führt zu einem Mononitroderivat.

#### Diäthyl-oxynitroazoxazin.

Trägt man das Oel in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.405 ein, so wird es unter Temperaturerhöhung aufgenommen und Wasser fällt aus der Lösung das Nitroderivat in Form farbloser Blättchen. Dieselbe Verbindung entsteht aus der Monocarbonsäure, wenn man dieselbe einige Minuten mit Salpetersäure im Wasserbad erwärmt. Die Dicarbonsäure wird unter diesen Umständen von Salpetersäure nicht angegriffen. Das Product wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute theoretisch.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}(NO_2)N_2O_2$ .

Procente: C 41.8, H 5.5, N 21.9,  $NO_2$  22.9<sup>2)</sup>.

Gef. » » 41.9, » 5.5, » 21.1, » 23.0.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 795.

<sup>2)</sup> Nach der trefflichen Methode von Limpricht, diese Berichte 11, 25, bestimmt.

Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 69°. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Solventien. Unlöslich in Alkalien und Säuren. Durch saure Zinnchlorürlösung schon in der Kälte reducirt.

198. W. Muthmann und J. Schäfer: Untersuchungen  
über das Selen.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

1. Ueber Alkaliselenbromide.

Bekanntlich vermögen die Tellurtetrahalogenide mit den Alkalihalogeniden Doppelverbindungen vom allgemeinen Typus  $M_2TeHa_6$  zu bilden, welche in ihrer Zusammensetzung den Alkalihalogenplatinaten völlig entsprechen. Diese Verbindungen sind mehrfach dargestellt und untersucht worden; eine erschöpfende Beschreibung der interessanten Körper hat vor Kurzem Wheeler<sup>1)</sup> gegeben, welcher gezeigt hat, dass dieselben in wasserfreiem Zustande in regulären Oktaedern krystallisiren, also völlig isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der Elemente der Platingruppe sind. Mit denselben Verbindungen hat sich der eine von uns ebenfalls beschäftigt und ist zu ähnlichen Resultaten wie Hr. Wheeler gekommen; einige kurze Ergänzungen zu der Wheeler'schen Publication werden am Schluss dieser Arbeit mitgetheilt werden.

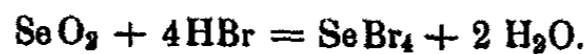
Es lag die Vermuthung nahe, dass das dem Tellur so nahe verwandte Selen gleichfalls derartige Verbindungen geben würde, und haben wir unser Hauptaugenmerk auf die Darstellung dieser Selenverbindungen gerichtet, über die bis jetzt noch nichts bekannt war. Wir möchten die Resultate der noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchung hier kurz mittheilen, mit dem Bemerken, dass eine ausführliche Abhandlung über den Gegenstand in Kurzem in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinen wird.

Bekanntlich erhält man die erwähnten Tellurverbindungen in der Weise, dass eine Lösung von Tellurdioxyd in der betr. Halogenwasserstoffsäure mit dem Alkalihalogenid versetzt und die Mischung, welche einen grossen Ueberschuss von Tellur enthalten muss, eingedampft wird. Es krystallisiren dann die Doppelverbindungen in regulären Oktaedern aus; die Chlorverbindungen sind schön gelb, die Bromverbindungen orangegelb und die Jodverbindungen schwarz gefärbt; die sämtlichen Doppelverbindungen zersetzen sich mit Wasser in Tellurdioxyd, Halogenwasserstoffsäure und die Alkalihalogenide.

<sup>1)</sup> American Journal of Science [3] 45, 267.

Die Versuche, welche wir angestellt haben, auf analoge Weise eine Chlorverbindung des Selens zu erhalten, waren resultatlos. Es wurde in der Weise verfahren, dass eine Lösung von Selendioxyd in concentrirter Salzsäure mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzt, dies letztere unter Erwärmen aufgelöst, das Ganze eingedampft und durch schnelles Abkühlen zum Krystallisiren gebracht wurde. Es krystallisirte so indessen nur Chlorkalium aus; auch durch langsames Verdunstenlassen einer so hergestellten Lösung erhielten wir nichts anderes. Wurde statt der concentrirten Salzsäure verdünnte angewendet und zugleich ein grosser Ueberschuss von Selendioxyd genommen, so entstanden beim Verdunsten schöne farblose, monosymmetrische Krystalle einer Verbindung von der empirischen Zusammensetzung  $KCl 2 SeO_2 2 H_2O$ , die weiter unten näher beschrieben werden soll. Versuche, ein Ammonium- und Rubidiumselenchlorid darzustellen, verliefen gleich resultatlos.

Bessere Resultate wurden mit Brom erhalten. Löst man selenige Säure in Bromwasserstoffsäure auf, so entsteht eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit, welche kein freies Brom enthält, da sich beim Schütteln mit Chloroform das letztere nicht färbt; vielmehr rührt die braune Farbe von Selentetrabromid her, das nach folgender Gleichung entsteht:



Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine conc. Lösung von Bromkalium hinzu, dampft ein und kühlt ab, so krystallisirt ein prachtvoll dunkel orangeroth gefärbtes Pulver aus, das sich unter dem Mikroskop als aus regulären Oktaedern bestehend erwies und dessen Analyse auf die Formel  $K_2SeBr_6$  führte.

Analyse: Ber. Procente: K 12.24, Se 12.40, Br 75.35.

Gef. » » 12.04, » 12.54, » 74.83.

Es liegt also Kaliumselenbromid vor, welches in seiner Krystallform zweifellos der Tellurverbindung völlig entspricht. Auch in ihrem Verhalten ähnelt die Verbindung dem Kaliumtellurbromid; sie löst sich, trotz ihrer intensiv orangerothern Farbe, in Wasser zu einer völlig farblosen Flüssigkeit, ein Zeichen, dass eine Zersetzung in Selendioxyd, Bromwasserstoffsäure und Bromkalium stattgefunden hat. Beim Einkochen färbt sich die Lösung roth, wenn ein gewisser Concentrationsgrad erreicht ist; beim Abkühlen krystallisirt ein Gemisch der ursprünglichen Verbindung mit Bromkalium aus; umkrystallisiren lässt sich der Körper nur aus concentrirter Bromwasserstoffsäure. Auch das Selentetrabromid zersetzt sich mit viel Wasser vollständig, während es sich in Bromwasserstoffsäure unverändert löst; es scheint das Vorhandensein von Selenbromid als solches in der Lösung Bedingung zur Bildung der Doppelverbindungen zu sein. Dieser Um-

stand erklärt es auch, dass wir die Chlorverbindungen nicht erhalten konnten; Selentetrachlorid zersetzt sich nämlich schon mit sehr wenig Wasser momentan in Salzsäure und Selendioxyd; eine Lösung von Selenchlorid in Salzsäure ist also nicht zu erhalten, was die Darstellung der Verbindung  $K_2 Se Cl_6$  auf diesem Wege unmöglich macht.

Das Ammoniumdoppelsalz wurde in gleicher Weise wie die Kaliumverbindung erhalten, doch entsteht dasselbe noch leichter, da es schwieriger löslich ist als dieses. Löst man Bromammonium und Selendioxyd in wenig Wasser und setzt concentrirte Bromwasserstoffsäure hinzu, so fällt der Körper  $(NH_4)_2 Se Br_6$  in Gestalt eines aus Reguläroctaëdern bestehenden Niederschlages aus; die Farbe ähnelt der des Kaliumsalzes, doch ist dieselbe etwas dunkler. Lässt man nach dem Filtriren die Mutterlauge langsam verdunsten, so scheiden sich prachtvolle Oktaëder aus, die untergeordnet Flächen des Würfels zeigen; dieselben erreichen selbst bei Anwendung von verhältnissmässig wenig Flüssigkeit leicht eine Grösse von  $\frac{1}{2}$  cm und zeigen in dieser Form eine prächtig granatrothe Farbe und halbmatalischen Glanz.

Eine Selenbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $(NH_4)_2 Se Br_6$ :

Procente: Se 13.27.

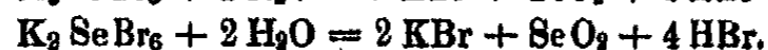
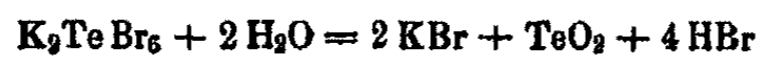
Gef. » » 13.09.

Versuche, das den beschriebenen Verbindungen entsprechende Natriumsalz darzustellen, führten zu keinem Resultate.

Kocht man eine Bromwasserstoff-, Bromnatrium- und selenige Säure enthaltende wässrige Lösung ein, so entweicht Brom und Selenbromür; schliesslich wird die Flüssigkeit farblos und es krystallisirt beim Erkalten nur Bromnatrium aus. Bei langsamem Verdunsten entweicht gleichfalls Brom; die Farbe der Lösung wird heller und schliesslich bleibt ein gelbgefärbter Syrup, der selbst bei monatelangem Stehen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisirt.

Ebensowenig gelang es eine Silberverbindung zu erhalten. Bromsilber wurde in Bromwasserstoff gelöst, Selendioxyd zugesetzt und die Lösung der langsamen Verdunstung überlassen. Es entstand schliesslich ein rother Syrup, aus dem sich etwas Bromsilber abgeschieden hatte, aber sonst nichts Krystallisirbares zu erhalten war.

Wir haben in Vorstehendem gezeigt, dass das Selen ebenso gut wie das Tellur Doppelhalogenide mit den Alkalihalogeniden zu bilden vermag und dass diese Selenverbindungen mit den Tellurverbindungen nicht nur isomorph sind, sondern denselben auch in ihrem allgemeinen Verhalten sehr ähneln. Das Verhalten beider Körperklassen gegen Wasser ist dasselbe:



Sogar in der Löslichkeit zeigt sich eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung; das Ammoniumselenbromid ist schwerer löslich, leichter zu erhalten und krystallisirt schöner, als das Kaliumsalz; genau dasselbe ist beim Tellur der Fall<sup>1)</sup>.

Es ist dies von Wichtigkeit zur Entscheidung der Frage bezügl. der Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente. Bekanntlich hat Hr. Retgers<sup>2)</sup> vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass, wenn man das Atomgewicht des Tellurs höher annehmen wolle, als das des Jods — und in der That führten ja fast alle bis jetzt ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen zu diesem Resultat — man dasselbe in der Platingruppe zwischen dem Ruthenium und Osmium unterbringen könne. Der eine von uns hat in einer kurzen Notiz<sup>3)</sup> auf das Unwahrscheinliche dieser Annahme aufmerksam gemacht, worauf dann Hr. Retgers später seine Ansicht über den Gegenstand nochmals ausführlich dargethan hat.<sup>4)</sup> Hr. Retgers hält zunächst die Isomorphie der metallischen Modification des Selens mit dem Tellur nicht für bewiesen. Einen exacten Beweis für das Vorhandensein dieser Isomorphie zu erbringen, ist mir leider bisher nicht gelungen; trotz mehrfacher Versuche konnte das metallische Selen nicht in Krystallen erhalten werden, die eine exacte goniometrische Bestimmung gestatteten. Doch habe ich die Sache noch nicht aufgegeben und beabsichtige gelegentlich meine Versuche zur Darstellung messbarer Krystalle der metallischen Selenmodification in grösserem Maassstabe zu wiederholen. Ich möchte bemerken, dass die von mir erhaltenen mikroskopischen Selenkrystalle nicht nur in ihren Winkeln — soweit Werthe für solche erhalten werden konnten —, sondern auch im Habitus, Farbe, Glanz, Sprödigkeit u. s. w. eine so grosse Uebereinstimmung mit Tellurkrystallen zeigten, dass ich persönlich die Isomorphie der beiden Elemente keineswegs bezweifle. Zudem ist neuerdings wiederum ein Mineral in Tegucigalpa (Honduras) gefunden und von den Herren Dana und Wells<sup>5)</sup> untersucht worden, das neben

<sup>1)</sup> Der Eine von uns hat ausser einer Anzahl der von Wheeler (l. c.) beschriebenen Tellurdoppelhalogenide auch das Ammoniumtellurchlorid und -Bromid dargestellt. Beide sind schwerer löslich als die entspr. Kaliumsalze, die Chlorverbindung ist röthlich gelb, die Bromverbindung schön dunkelroth gefärbt. Eine von Herrn A. Schmidt ausgeführte Analyse des Ammoniumtellurchlorides ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 56.50, Te 33.95.

Gef. » » 56.57, » 34.42.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 72. <sup>3)</sup> ebenda 396. <sup>4)</sup> ebenda 9, 401.

<sup>5)</sup> American Journ. of Science 40, 75.

70.69 pCt. Tellur 29.31 pCt. Selen enthält; die genannten Forscher nennen dasselbe Selen-tellur und erklären es für eine isomorphe Mischung der beiden Elemente. Da Spaltbarkeit nach einem Prisma von  $60^\circ$  beobachtet wurde, so ist das hexagonale System für das Mineral mehr als wahrscheinlich und spricht dies Vorkommen entschieden für meine Ansicht, dass die beiden Elemente isomorph sind. Als Hauptgründe seiner Ansicht bezüglich der Möglichkeit der Zugehörigkeit des Tellurs zu den tetravalenten Metallen führt Hr. Retgers den Nichtisomorphismus des Kaliumtellurates und Kaliumseleniates und die Isomorphie von Kaliumchlorotellurat mit Kaliumchloroplatinat an. Den letzteren Grund glauben wir durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen beseitigt zu haben; dieselben haben im Gegentheil eine schöne Uebereinstimmung zwischen Selen und Tellur ergeben; dass das Kaliumtellurbromid dem neu dargestellten Kaliumselenbromid ähnlicher ist als dem Kaliumplatinbromid, muss Jeder zugeben.

Was die Nichtisomorphie von Kaliumseleniat und Kaliumtellurat anbetrifft, so ist dieselbe übrigens auch von Hrn. Retgers durchaus nicht bewiesen worden. Hr. Retgers hat Mischversuche mit Kaliumtellurat und Kaliummanganat, sowie Kaliumferrat gemacht unter Bedingungen, unter denen das erstere Salz immer mit zwei resp. fünf Molekülen Krystallwasser, die beiden letzteren Salze immer wasserfrei erhalten werden. Dass so die wasserhaltigen Kaliumtelluratkrystalle kein wasserfreies Kaliummanganat aufnehmen, ist gar nicht zu verwundern, und man muss zugeben, dass immer noch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass Kaliumtellurat in wasserfreiem Zustande sich als isomorph mit dem Sulfat, Seleniat, Manganat und Ferrat erweisen wird. Ich halte das sogar für sehr wahrscheinlich. Keinesfalls ist es gerechtfertigt, von einer Nichtisomorphie der in Frage stehenden Salze zu sprechen, so lange man das Tellurat nicht in wasserfreiem Zustande untersucht hat. Ich beabsichtige, Versuche in dieser Richtung anzustellen und eine ausführliche physikalisch-krystallographische Untersuchung der Tellurate durchzuführen; das Tellurmaterial für diesen Zweck habe ich bereits fertiggestellt und möchte die Fachgenossen bitten, mir das Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

## 2. Ueber einige Alkalihalogenpyroselenite.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass sich aus einer schwach salzsauren Lösung von überschüssiger seleniger Säure und Chlorkalium bei langsamem Verdunsten schöne, grosse farblose Krystalle ausscheiden. Dieselben gehören dem monosymmetrischen System an, bilden nach einer Fläche der Orthozone tafelig ausgebildete Combinationen einer prismatischen mit drei Formen der Hemidomenzone

und sind meist etwas nach der Symmetrieaxe gestreckt. Die Darstellung des Salzes gelingt auch aus rein wässriger Lösung, jedoch schwieriger, da die Verbindung im reinen Wasser bedeutend leichter löslich ist, als in verdünnter Salzsäure; ein grosser Ueberschuss von Selendioxyd ist immer anzuwenden, da dem Körper im anderen Falle leicht Chlorkalium sich beimengt. Die qualitative Analyse der bisher nicht beobachteten Verbindung ergab die Anwesenheit von Kalium, Chlor, seleniger Säure und Wasser; eine quantitative Bestimmung führte auf die Formel  $\text{K Cl}_2 \text{Se O}_3 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ , wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Analyse: Ber. Procente:	K 11.73,	Cl 10.68,	SeO <sub>3</sub> 66.77,
Gef. » »	11.93, 11.93,	10.79, 10.84,	» 66.70, 66.52,
Ber. Procente:	H <sub>2</sub> O 10.82.		
Gef. » »	10.68, 10.70.		

Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen zunächst in ihrem Krystallwasser, welches bald fortgeht; dann folgt ein Sublimat von Selendioxyd, das durch etwas Selen schwach roth gefärbt ist, und nach genügend langem Erhitzen bleibt reines Chlorkalium zurück. Das Salz ist luftbeständig; durch Einwirkung von Staub und sonstigen organischen Substanzen wird es unter Abscheidung von Selen röthlich gefärbt. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; bei der Titration mit Kalilauge bis zum Eintritt neutraler Reaction auf Lakmus werden für ein Molekül  $\text{K Cl}_2 \text{Se O}_3$  zwei Moleküle KOH verbraucht; aus der so erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt beim Eindunsten über Schwefelsäure Chlorkalium aus und es hinterbleibt ein Syrup, der primäres Kaliumselenit  $\text{KHSe O}_3$  gelöst enthält.

In ähnlicher Weise wie das beschriebene Kaliumsalz wurden entsprechende Verbindungen des Ammoniums und Rubidiums dargestellt; dieselben gleichen in jeder Hinsicht dem Kaliumsalze, sind isomorph mit demselben, doch sind sie beide leichter, das Rubidiumsalz sogar bedeutend mehr löslich als die Kaliumverbindung. Man erhält sie beim Eindunsten der Lösung in vollständig wasserklaren, bis zu 1 cm grossen Krystallen vom Habitus des Kaliumsalzes. Die Selenbestimmungen ergaben:

1. Für das Ammoniumsalz:

Analyse: Ber. für	$\text{NH}_4 \text{Cl} \cdot 2 \text{Se O}_3 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ .
Procente:	SeO <sub>3</sub> 71.29.
Gef. » »	70.92.

2. Für das Rubidiumsalz:

Analyse: Ber. für	$\text{Rb Cl} \cdot 2 \text{Se O}_3 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ .
Procente:	SeO <sub>3</sub> 58.57.
Gef. » »	58.20.

Es wurden auch Verbindungen dargestellt, die statt des Chlors Brom enthalten und die in Bezug auf Krystallwassergehalt, Krystall-



form und die sonstigen Eigenschaften mit den Chlorverbindungen völlig übereinstimmen. Die Verbindung  $\text{KBr}_2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich bei längerem Stehen der Mutterlauge von der Darstellung des Kaliumselenbromids im Vacuum über Schwefelsäure ab; sie ist leichter löslich als die Chlorverbindung, gleicht derselben im Uebrigen aber vollkommen.

Analyse: Ber. Procente: K 10.34, Br 21.23,  $\text{SeO}_2$  58.88,  $\text{H}_2\text{O}$  9.54.

Gef. » » 10.26, » 21.63, » 58.45, » 9.66 (Differenz).

Eine Selenbestimmung im Ammoniumsalz, das gleichfalls leichter löslich ist als die Chlorverbindung, ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_4\text{Br}_2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{SeO}_2$  62.35.

Gef. » » 62.14.

Was die Constitution der beschriebenen 5 Salze anbelangt, so sind wir bezüglich derselben zu einem absolut sichern Schluss nicht gekommen. Salze der Schwermetalle, welche den Verbindungen entsprechen, konnten wir nicht erhalten. Versetzt man eine Lösung der Verbindung  $\text{KCl}_2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der indessen nichts ist als ein Gemenge von Chlorsilber und selenigsaurem Silber; mit Bleiacetat erhielten wir einen schweren, weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen sich als vollkommen frei von Chlor erwies, also als  $\text{PbSeO}_3$  anzusprechen ist. Baryumnitrat bringt keine Fällung hervor; nach Zusatz von Ammoniak entsteht ein weisser, kein Chlor enthaltender, nur aus selenigsaurem Baryum bestehender Niederschlag. Die Verbindung wird also von den genannten Schwermetallsalzen zerlegt und scheint daraus hervorzugehen, dass ein Additionsproduct von Chlorkalium an Selendioxyd vorliegt. Dafür spricht auch das oben beschriebene Verhalten des Salzes gegen Kalilauge; neutralisirt man und lässt verdunsten, so entstehen Chlorkalium und saures selenigeaures Kalium.

Andererseits ist es uns aber gelungen, mit Silberoxyd das Chlor aus der Verbindung herauszunehmen und die Hydroxylgruppe dafür einzuführen.

Eine 3 g der Verbindung enthaltende Lösung wurde mit 1 g frisch bereitetem Silberoxyd versetzt, nach Beendigung der Reaction das Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Es schied sich ein farbloses Salz in dem rhombischen System angehörigen prismatischen Krystallen aus, welches sich als identisch erwies mit dem von Nilson<sup>1)</sup> erhaltenen Kaliumtetraselenit,  $\text{KHSeO}_3\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

<sup>1)</sup> Nova Acta Soc. Scient. Upsaliensis Ser. III, Bd. 9 Heft 2, 2. Abthlg. pag. 13.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{SeO}_2$  75.00,  $\text{K}_2\text{O}$  15.87.

Gef. » » 74.63, » 16.14.

Nach achtstündigem Erhitzen auf  $98^\circ$  hatte das Salz 5.41 pCt. Wasser verloren, also etwas weniger als  $\frac{2}{3}$ ; dasselbe fand Nilson, und es ist daher wohl die Annahme gerechtfertigt, dass nur  $\frac{1}{3}$  des Wassers als Constitutionswasser, der Rest als Krystallwasser in der Verbindung enthalten ist. Die Formel würde dann  $\text{KHSe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  zu schreiben sein und die Constitution wäre  $\text{KO} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{SeO}} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{SeO}} \cdot \text{OH}$ ; denken wir uns nun die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, so erhalten wir unser Salz:  $\text{KO} \cdot \text{SeO} \cdot \text{O} \cdot \text{SeOCl}$ . Die von uns dargestellten Körper wären dann die Alkalisalze eines Monchlorides resp. Bromides der pyroselenigen Säure  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ .

Doch dürfen wir nicht verschweigen, dass die Entstehung des Kaliumtetraselenites sich auch ungezwungen erklärt, wenn wir unsere Verbindung als Additionsproduct von  $\text{KCl}$  und  $2 \text{SeO}_2$  betrachten. Die Componenten wären dann neben einander in der Lösung, das Silberoxyd würde dem Chlorkalium das Chlor entziehen und das gebildete Kaliumhydroxyd mit der in entsprechender Menge vorhandenen selenigen Säure zu Kaliumtetraselenit zusammentreten.

Für besser halten wir aber die gegebene rationelle Auffassung und nennen unsere Verbindungen Alkalihalogenpyroselenite.

### 3) Zur Bestimmung der selenigen Säure.

Zum Schluss wollen wir noch kurz bemerken, dass es uns gelungen ist, eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung der selenigen Säure zu finden.

Dieselbe zersetzt sich nämlich mit Jodkalium in salzsaurer Lösung geradeauf in Jod, Selen und Wasser; man braucht also blos die Lösung der selenigen Säure zu einer sauren Jodkaliumlösung hinzuzugeben und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung nach bekannter Methode zu titriren. Zu bemerken ist dabei indessen, dass der Endpunkt der Reaction (Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke) ziemlich schwierig zu erkennen ist; das abgeschiedene Selen bleibt nämlich als dunkel violettgefärbter, etwas opalisirender feiner Niederschlag in der Flüssigkeit aufgeschwemmt, und es gehört einige Uebung und grosse Aufmerksamkeit dazu, den Farbumschlag wahrzunehmen. Doch zeigen die folgenden Resultate die Brauchbarkeit der Methode:

1) reines Selen wurde mit Salpetersäure oxydirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und titirt:

angew. 0.1010 g Se; gef. 0.1014 g Se.

2) Sublimirtes rein weisses Selendioxyd:

angew. 0.1457 g  $\text{SeO}_2$ ; gef. 0.1452 g  $\text{SeO}_2$ .

3) Die Verbindung  $\text{KCl}_2 \text{SeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurde in der angegebenen Weise titirt

Analyse: Ber. Procente:  $\text{SeO}_3$  66.77.

Gef. » » 66.96, 66.56.

Zu Selenbestimmungen, bei denen es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt, ist demnach die Methode wohl zu empfehlen.

München, Laboratorium des mineralogischen Institutes.

**199. W. Muthmann: Eine bequeme Methode zur Darstellung von Baryumpermanganat.**

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu einer ausführlichen krystallographischen und physikalischen Untersuchung der Alkalipermanganate, deren Resultat demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie erscheinen wird, benötigte ich grössere Mengen von Cäsium-, Rubidium- und Ammoniumpermanganat, deren Reindarstellung anfangs einige Schwierigkeit verursachte. Ein Versuch, die genannten Salze durch Umsetzung der betreffenden Chloride mit Silberpermanganat darzustellen, lieferte etwas unreine Producte; dieselben enthalten leicht Silber beigemischt; wegen der Schwerlöslichkeit des Silberpermanganates erhält man grosse Flüssigkeitsmengen, aus denen sich beim Eindampfen, besonders beim Ammoniumsalz, in Folge partieller Zersetzung Braunstein abscheidet. Ich griff daher zum Baryumpermanganat, einem leicht löslichen, sehr beständigen Salz, das mir auch in der That durch Umsetzung mit den betreffenden Sulfaten die gewünschten Alkalipermanganate in durchaus reinem Zustande lieferte. Die von mir angewandte Methode zur Darstellung des Baryumpermanganates möchte ich, da dies Salz von einiger Wichtigkeit ist, den Fachgenossen an dieser Stelle kurz mittheilen.

Rousseau und Bruneau<sup>1)</sup> zersetzten Kaliumpermanganat mittels Kieselfluorwasserstoffsäure und stellten aus der abfiltrirten, freie Uebermangansäure enthaltenden Flüssigkeit durch Neutralisiren mit Barytwasser das Baryumpermanganat dar. Doch dürfte man nach dieser Methode nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren das Salz ganz frei von Kalium erhalten, wobei wegen der Leichtlöslichkeit desselben nothwendigerweise ziemliche Verluste entstehen müssen. Da zudem die Anwendung der Methode grosse Vorsicht erheischt — es ist bekannt, wie ausserordentlich leicht die freie Uebermangansäure unter Braunsteinbildung reducirt wird — und ich zudem eine Beimengung von

<sup>1)</sup> Compt. rend. 98, 229.

Kalium auf's Sorgfältigste vermeiden wollte, so wählte ich einen anderen Weg zur Darstellung des Salzes, nämlich den, welcher auf Zersetzung des Baryummanganates durch Kohlensäure beruht.

Zur Darstellung des Baryummanganates kann man Braunstein in geschmolzenes Kaliumchlorat eintragen und die Schmelze mit Wasser auslaugen. Diese Methode ist von Schafarik<sup>1)</sup> angegeben worden, doch ist sie, wenn man grössere Mengen des Salzes braucht, lästig und zeitraubend; auch habe ich gefunden, dass das auf feuerflüssigem Wege dargestellte mangansaure Baryum von Kohlensäure viel schwieriger angegriffen wird, als das durch Fällen erhaltene. Es rührt daher wohl die Angabe Aschoff's, dass die Bereitung des übermangansauren Baryums durch Zersetzung des Manganates mit grossen Schwierigkeiten verbunden sei.

Ich versuchte dann die Böttger'sche<sup>2)</sup> Methode, das Baryummanganat aus einer alkalischen Lösung von Kaliummanganat mittels Chlorbaryum auszufällen. Doch auch hier zeigte sich eine Schwierigkeit: Aus dem so gewonnenen Baryummanganat ist das Kali nur äusserst schwierig durch Auswaschen ganz zu entfernen, und es wird von jenem mit noch viel grösserer Zähigkeit zurückbehalten, als lösliche Salze von dem schwefelsauren Baryum.

Schliesslich bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, das mir die besten Resultate lieferte:

100 g Kaliumpermanganat wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Baryumnitrat (140 g) in 1½ L. siedenden Wassers gelöst und in die Lösung in Portionen von etwa 20 g Barythydrat eingetragen. Es beginnt sehr bald unter starkem Aufschäumen eine ziemlich lebhaft Sauerstoffentwicklung; man erwärmt nun auf dem Wasserbade, bis kein Gas mehr entweicht, setzt wiederum 20 g Barythydrat zu, erwärmt weiter einige Stunden und fährt unter Ersatz des verdampfenden Wassers fort, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dieselbe wird von dem mit wenig Braunstein und Baryumcarbonat verunreinigten Baryummanganat abgegossen, das letztere in ein grosses Becherglas gebracht und durch fünfmaliges Decantiren mit je 5 L. siedenden Wassers ausgewaschen. Schon beim dritten Male färbt sich das Waschwasser röthlich, ein Zeichen, dass das auf dem beschriebenen Wege dargestellte Baryummanganat schon von reinem Wasser zum Theil in Permanganat verwandelt wird. Der Niederschlag wurde sodann abgesaugt, noch zehn Mal mit siedendem Wasser gewaschen, in einem L. Wasser aufgeschwemmt und in die Flüssigkeit ein kräftiger Kohlensäurestrom und zugleich überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Der letztere hat den Zweck, den Niederschlag aufzurühren.

<sup>1)</sup> Wiener akad. Berichte 1863, 2, 256.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 90, 156.

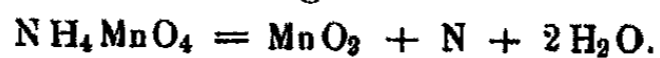
und zu verhindern, dass sich die Baryummanganatkryställchen mit Braunstein überziehen, von dem sich bei der Darstellung immer etwas bildet und der die Einwirkung der Kohlensäure verlangsamen würde. Hat man den Niederschlag 10 Stunden lang so behandelt, so ist der grösste Theil des Manganates in Permanganat verwandelt, man lässt absitzen und filtrirt die überstehende Flüssigkeit zwei Mal durch ein Asbestfilter. Die so erhaltene Lösung von Baryumpermanganat enthielt keine fremden Substanzen; namentlich konnte keine Spur Kalium darin nachgewiesen werden; es wurden aus 100 g Kaliumpermanganat 65—80 g Baryumpermanganat erhalten.

Diese Flüssigkeit wurde direct zur Darstellung der Alkalipermanganate verwendet, nachdem zuvor durch Titration ihr Gehalt an Baryumpermanganat festgestellt worden war. Ueber die dargestellten Salze möchte ich noch kurz Einiges bemerken.

Cäsiumpermanganat ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich; es ist isomorph mit Kaliumpermanganat und krystallisirt aus heissen Lösungen in prachtvoll dunkelviolett gefärbten, stark halbmatt glänzenden, sehr flächenreichen, oft sehr verzerrten Krystallen, welche die Formen (221), (101), (110) und (021) in gleicher Ausbildung, (100), (010) und (001) untergeordnet zeigen.

Rubidiumpermanganat steht bezüglich seiner Löslichkeit zwischen dem Cäsium- und Kaliumsalz und gleicht im Uebrigen diesen beiden Salzen vollkommen.

Ammoniumpermanganat ist schon früher beschrieben worden. Bemerken möchte ich noch, dass sich die wässrige Lösung beim Kochen unter Stickstoffentwicklung und Braunsteinabscheidung zersetzt:



In scharf getrocknetem Zustande ist das Salz sehr explosiv; ein starker Druck mit dem Pistill genügt, um es im Mörser zum Explodiren zu bringen.

Als ich es zum Zwecke der Bestimmung des specifischen Gewichtes zerreiben wollte, explodirte mir ein Mal eine Menge von etwa 0.1 g mit äusserst heftigem Knall; dabei entstand ein aus feinem Braunstein bestehender Rauch und zu gleicher Zeit trat ein heftiger, stark zum Husten reizender Ozongeruch auf. Will man das Salz fein pulvern, so empfiehlt es sich, dasselbe von Zeit zu Zeit durch Anhauchen etwas feucht zu machen und nachher im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure wieder zu trocknen.

München. Laboratorium des mineralog. Instituts.

200. W. Muthmann: Ueber die Reindarstellung  
von Rubidiumsalsen.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während wir in der Godeffroy'schen Methode ein sehr gutes Mittel zur Trennung des Cäsiums von den übrigen Alkalimetallen besitzen, fehlt ein solches eigentlich noch für das Rubidium. Bisher war man genöthigt, das noch mit Kaliumsals gemischte Rubidiumpräparat zunächst in den Alaun, das Platindoppelsals oder das saure Tartrat überzuführen und die genannten Sals durch Umkrystallisiren vom Kalium zu trennen. Abgesehen davon, dass diese Methoden etwas umständlich sind, führen sie auch nothwendigerweise einen gewissen Verlust an Material herbei und möchte ich kurz ein etwas schneller und mindestens ebenso sicher zum Ziele führendes Verfahren zur Reinigung von Rubidiumsalsen mittheilen.

Die »reinen« Rubidiumsalsen des Handels sind immer mit etwas Kalium und Cäsium gemengt, diese Verunreinigungen sind mit dem Spectralapparat sehr schwer nachzuweisen, und gelingt es nur bei ganz gespannter Aufmerksamkeit und Anwendung eines vorzüglichen Apparates, Cäsium in einem Rubidiumchlorid nachzuweisen, wenn von ersterem nur Bruchtheile eines Procentes vorhanden sind. In noch höherem Maasse gilt dies vom Kalium; ein Rubidiumpräparat kann mehrere Procente Kalium enthalten, ohne dass es gelingt, das letztere mittels der gewöhnlich benutzten Spectralapparate zu erkennen. Ich habe in dieser Hinsicht dieselbe Erfahrung gemacht wie O. Pettersson <sup>1)</sup>; derselbe schreibt: »Bei Spectralapparaten, die kein ganz ausserordentliches Brechungsvermögen besitzen, fallen die Linien vom Kalium und Rubidium so nahe aneinander, dass es vollkommen unmöglich ist, kleine Mengen Kaliumsals neben viel Rubidium zu erkennen. Das einzige Mittel, die völlige Reinheit eines der seltenen Alkalimetalle darzuthun, ist die Analyse, und habe ich bei meinen Arbeiten vor Verwendung der betreffenden Chloride immer eine sorgfältige Chlorbestimmung ausgeführt.

Um das käufliche Rubidiumchlorid zu reinigen, verfuhr ich folgendermaassen: 30 g des Salses wurden in 250 ccm ganz concentrirter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit einer Lösung von 2½ g Antimontrichlorid in concentrirter Salzsäure versetzt. Es entstand ein geringer Niederschlag, der beim Stehen sich vermehrte und krystallinisch wurde, er bildete sehr feine Blättchen, die aus einem Gemisch von  $\text{RbSbCl}_4$  und  $\text{CsSbCl}_4$  bestanden. Dieser Niederschlag, dessen Menge etwa 1.4 g betrug, wurde durch ein Asbestfilter abge-

<sup>1)</sup> Nova Acta Soc. Scient. Upsaliensis Ser. III, Vol. IX, Fascic I, 4. Abhdlng., pag. 26.

saugt und nach Entfernung des Antimons mit Schwefelwasserstoff spectralanalytisch untersucht; die Cäsiumlinien waren aufs deutlichste wahrzunehmen, obwohl das Auftreten derselben bei der Untersuchung des ursprünglichen Salzgemisches nicht mit Sicherheit hatte constatirt werden können.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde fast zur Trockne eingedampft, das in derselben noch enthaltene Antimon mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Salzgemisch wiederum mit concentrirter Salzsäure aufgenommen. Zu dieser Flüssigkeit wurde dann eine salzsaure Lösung von Zinnchlorid zugefügt, und zwar etwas mehr, als zur Bildung des Doppelchlorides  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$  nöthig war. Das Rubidium fällt dann fast quantitativ in Form eines äusserst feinen, lange suspendirt bleibenden Niederschlages aus, während das Kalium als  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$  in Lösung bleibt. Man lässt den Niederschlag absitzen, was einige Tage dauert, hebert die überstehende Flüssigkeit ab, giebt wieder concentrirte Salzsäure hinzu und wäscht so einige Male durch Decantation aus. Schliesslich saugt man den Niederschlag durch ein Asbestfilter ab, nimmt mit Wasser auf und entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Das so gewonnene Chlornrubidium war sehr rein und kann ich die Methode empfehlen; eine mit 0.44 g ausgeführte Chlorbestimmung ergab 29.30 pCt. Cl; berechnet 29.34 pCt.

München, Laboratorium des mineralogischen Instituts.

201. W. Schlömann: Ueber Reactionen der Metaphosphorsäure mit organischen Basen.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]  
(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Verlauf einer Untersuchung über die in den Nucleinsäuren enthaltene Verbindungsart des Phosphors stellte es sich als wünschenswerth heraus, die Salze der Metaphosphorsäure mit organischen Basen kennen zu lernen und ich habe es daher auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Kossel, dem ich für die Ueberlassung dieses Themas meinen besten Dank sage, unternommen, die genannten Salze näher zu untersuchen.

Von den bisher bekannten Verbindungen der Metaphosphorsäure mit organischen Basen sind vorzugsweise zu nennen:

Anilinmetaphosphat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HPO}_3$ ,  
(amorph) dargestellt von Nicholson<sup>1)</sup> aus glasiger Phosphorsäure und Anilin in ätherischer und alkoholischer Lösung.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 59, 221.

Guaninmetaphosphat,  $C_5H_5N_5O \cdot HPO_3 + H_2O$  (amorph)<sup>1)</sup>,

Adeninmetaphosphat,  $C_5H_5N_5 \cdot HPO_3$  (amorph)<sup>2)</sup>.

In derselben Weise wie die genannten Basen geben nun mit Metaphosphorsäure in Wasser schwerlösliche amorphe Metaphosphate folgende Aminbasen der aliphatischen und aromatischen Reihe:

Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Amylamin, Allylamin, *o*- und *p*-Toluidin, Xylidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin, Benzylamin, Anisidin und Phenylhydrazin.

Es kann daher die Metaphosphorsäure bei der Aufsuchung und Charakterisirung dieser Basen benutzt werden.

Man stellt die Reaction am besten in der Weise an, dass man aus einer Bürette tropfenweise (1–3 Tropfen genügen) von einer kalt bereiteten concentrirten frischen Metaphosphorsäure (ich bereitete mir dieselbe durch Auflösen von 25 g  $P_2O_5$  in 100 g  $H_2O$ ) zu der ätherischen Lösung des Amins zufließen lässt und kräftig umschüttelt. Es erfolgt sodann eine amorphe Abscheidung, die sich bei geringer Menge des Amins an den Wandungen des Reagensglases festsetzt. Da die entstehenden Metaphosphate in den meisten Fällen durch einen Ueberschuss von Metaphosphorsäure oder auch durch Wasser zum Theil gelöst werden, so ist zur Erzeugung der Reaction, besonders bei geringen Mengen des Amins, erforderlich, dass kein Ueberschuss von Metaphosphorsäure und von Wasser hinzugesetzt wird.

Folgende Diamine, welche auf diese Reaction hin untersucht wurden, gaben in derselben Weise eine Fällung:

Aethylendiamin, Pentamethylendiamin, Benzidin, *o*- und *p*-Phenylendiamin und Toluylendiamin.

Die Metaphosphate der Amine und Diamine sind in Alkohol unlöslich; es geht daher die Reaction auch in alkoholischer Lösung des Amins vor sich, resp. durch Alkohol wird eine wässrige Lösung des Metaphosphats einer Amin- und Diaminbase gefällt.

Piperazin in alkoholischer Lösung wird durch Metaphosphorsäure ölig gefällt.

Man kann die genannte Reaction auch durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von Natriummetaphosphat zur essigsauren Lösung der Base hervorrufen.

Von den phosphorsauren Salzen der Aminbasen wurde das Phenylhydrazinmetaphosphat analysirt und näher untersucht.

Phenylhydrazinmetaphosphat,  $C_6H_5HNNH_2 \cdot HPO_3$ .

Eine überschüssige ätherische Phenylhydrazinlösung wurde mit kalter concentrirter Metaphosphorsäure von der oben angegebenen Concentration geschüttelt, worauf sich das Metaphosphat in Form

<sup>1)</sup> C. Wulff, Inaugural-Dissertation (Berlin 1892) S. 16.

<sup>2)</sup> Derselbe S. 39.



eines rosa gefärbten amorphen Niederschlags sofort abschied. Es wurde abgesaugt, im Vacuum getrocknet, um es dann im trocknen Zustande gut mit Aether auswaschen und es so vom überschüssig zugesetzten Phenylhydrazin befreien zu können. Nachdem das Phenylhydrazin vollständig entfernt war, (beim zu langen Auswaschen mit Aether scheint etwas Phenylhydrazin des Metaphosphats in Lösung zu gehen, denn man erhält stets im ätherischen Filtrat beim Verdunsten einen geringen Rückstand) wurde das Metaphosphat, nachdem Versuche, es auf irgend eine Weise krystallisirt zu erhalten, nicht zu einem Resultat geführt hatten, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_6H_9N_2PO_3$ .

Procente: C 38.29, H 4.78, N 14.90, P 16.49,

Gef. » » 38.64, » 5.31, » 15.31, » 16.27, 16.36, 16.23.

Das Phenylhydrazinmetaphosphat ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen leicht in Ammoniak, Alkalien und Säuren, wobei es in seine Componenten gespalten wird. Aus alkalischer Lösung kann es durch Neutralisation mit Säure nicht wieder ausgefällt werden; auch durch absoluten Alkohol wird die neutralisirte Lösung nicht gefällt.

Um zu ermitteln, ob die Fällbarkeit von Phenylhydrazin durch Metaphosphorsäure von der Amidgruppe oder von der Imidgruppe herrührt, wurden substituirte Phenylhydrazine auf ihr Verhalten gegen Metaphosphorsäure geprüft.

Unsymmetrisches Diphenylhydrazin,  $(C_6H_5)_2NNH_2$ , dargestellt nach der Methode von E. Fischer<sup>1)</sup> durch Reduction von Nitrosodiphenylamin giebt eine Fällung.

$\alpha$ -Benzylphenylhydrazin,  $C_6H_5C_7H_7N.NH_2$ , dargestellt nach den Angaben von Michaelis<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumphenylhydrazin giebt in ätherischer oder alkoholischer Lösung mit Metaphosphorsäure eine Fällung.

$\beta$ -Benzylphenylhydrazin,  $C_6H_5HN.NH.C_7H_7$ , eine bisher unbekante Verbindung, wurde folgendermaassen dargestellt:

1 Molekül Phenylhydrazin und 2 Moleküle Benzylchlorid wurden 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf  $160^\circ$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich etwas Druck. Der Rohrinhalt wurde mit Aether in einen Scheidetrichter gebracht und das in Nebenreaction entstandene salzsaure Phenylhydrazin mit Wasser ausgewaschen. Die getrocknete ätherische Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand im Vacuum destillirt und das zwischen  $230$ — $260^\circ$  Uebergehende besonders aufgefangen. Es erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit etwas Alkohol ausgewaschen wurde. Das Filtrat

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 174.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 252, 286.

lieferte beim Eindunsten im Vacuum noch eine grössere Menge dieses Körpers.

Er bildet lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 155.5° schmelzen. Analyse des bei 100° getrockneten Products:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2$ .

Procente: C 78.80, H 7.07, N 14.13.

Gef. » » 79.24. » 6.99, » 14.50.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol, in Aether und Chloroform.

Mit Metaphosphorsäure giebt er keinen Niederschlag.

Dieses Verhalten der Metaphosphorsäure zu Phenylhydrazin und dessen Derivaten zeigt, dass die Fällbarkeit von Phenylhydrazinen durch die Anwesenheit der Amidogruppe bedingt wird.

Es wurde nun das Verhalten der Metaphosphorsäure zu Imidbasen studirt, in der Erwartung, dass, analog dem Verhalten der Metaphosphorsäure zu  $\beta$ -Benzylphenylhydrazin, Metaphosphorsäure Imidbasen nicht fällen würde.

Diese Erwartung bestätigte sich und zwar wurde die genannte Reaction in derselben Weise wie bei den Aminen bei folgenden Imidbasen angestellt:

Piperidin, Methylanilin, Diphenylamin, Diamylamin.

Hydrazobenzol giebt eine schwache Trübung, die vielleicht von geringen Mengen beigemengten Benzidins herrührt.

Ferner wurde die Reaction mit folgenden Nitrilbasen angestellt und auch hier keine Fällung beobachtet:

Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin.

In all diesen Fällen bilden sich lösliche Metaphosphate, da die öligen Basen auf Zusatz von Metaphosphorsäure beim Schütteln verschwinden.

Durch Alkohol wird die Lösung dieser Metaphosphate nicht gefällt.

Aus all diesem dürfte sich also die Regel ergeben, dass Metaphosphorsäure ein spezifisches Fällungsreagens ist für primäre Aminbasen und Diamine, dass dagegen secundäre und tertiäre Amine nicht von Metaphosphorsäure gefällt werden<sup>1)</sup>.

Was die Genauigkeit der Reaction anbetrifft, so wurde constatirt, dass sich Anilin noch in 3‰ ätherischer Lösung durch 1 Tropfen einer Lösung von 12.5 g Phosphorsäureanhydrid in 100 ccm Wasser als geringer an den Wandungen des Reagensglases haftender Niederschlag nachweisen lässt; auf Zusatz eines zweiten Tropfens Metaphosphorsäure verschwindet die Fällung.

<sup>1)</sup> Zum D. R.-Patent angemeldet.

Phenylhydrazin lässt sich in derselben Weise noch in 0.1 %/oo ätherischer Lösung fällen.

Es lag nun der Gedanke nahe, Aminbasen und Imidbasen quantitativ durch Metaphosphorsäure zu trennen.

Zunächst wurden Versuche angestellt, um zu ermitteln, in wie weit eine bekannte Menge Anilin in ätherischer Lösung durch Verdampfen des Aethers aus dem Gewicht des Rückstandes quantitativ bestimmt werden kann:

4.71 g Anilin wurden in einem kleinen Kolben abgewogen, in Aether gelöst und dann auf dem Wasserbade mit absteigendem Kühler destilliert. Das Gewicht des Rückstandes betrug nach 1stündigem Erhitzen nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Aethers 4.61 g. Es war also während dieser Zeit 0.1 g Anilin mit überdestilliert.

Sodann wurden 50 ccm 10procentiger ätherischer Anilinlösung (= 5 g Anilin) in 100 ccm Aether gebracht und mit 23.5 ccm Metaphosphorsäure von der oben angegebenen Concentration kräftig durchgeschüttelt. (Die Menge Metaphosphorsäure wurde durch einen Vorversuch mit 10 ccm Anilinlösung ermittelt, indem das Filtrat weder mit 1 Tropfen Metaphosphorsäure noch mit Anilinlösung einen Niederschlag geben durfte.)

Die ätherische Lösung wurde von dem an den Wandungen des Gefäßes haftenden Niederschlag abgegossen, das Metaphosphat mit wenig wässriger Natronlauge gelöst (bis zur alkalischen Reaction) und das in Freiheit gesetzte Anilin so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Calciumchlorid getrocknet, der Aether dann aus einem kleinen tarirten Kolben abdestilliert und so lange erhitzt, bis nahezu Gewichtsconstanz eingetreten war. Der Rückstand betrug sodann 4.86 g, was einer Differenz von 0.14 g Anilin entspricht.

Da diese Bestimmung des Anilins demnach hinreichend genaue Resultate ergab, wurden in derselben Weise Versuche angestellt mit einem Gemenge von Anilin und Methylanilin:

I. 5 g Anilin und 5 g Methylanilin in ätherischer Lösung wurden mit der gerade ausreichenden Menge Metaphosphorsäure gefällt: Die vom ausgeschiedenen Anilinmetaphosphat abgegossene Lösung und der Aether, welcher zum Auswaschen des Niederschlages gebraucht wurde, wurden zusammen abdestilliert und hinterliessen beim Verdunsten 4.1 g Rückstand A (Methylanilin).

Das Metaphosphat, in Natronlauge gelöst und mit Aether wie oben angegeben ausgeschüttelt, hinterliess beim Verdampfen des Aethers 6.0 g Rückstand B.

$$A + B = 4.1 + 6.0 = 10.1 \text{ g.}$$

II. 5 g Anilin und 5 g Methylanilin in derselben Weise behandelt gaben

4.58 g A und 5.46 g B.

Zu bemerken ist, dass der Rückstand A (Methylanilin) keine Anilinreaction mit Chlorkalklösung mehr zeigte.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass sich Anilin und Methylanilin durch Metaphosphorsäure insofern trennen lassen, als das Methylanilin vollständig frei von Anilin erhalten werden kann. Das ausfallende Anilinmetaphosphat reisst jedoch Methylanilin mit nieder, welches sich durch Waschen mit Aether nur unvollständig entfernen lässt.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass concentrirte Orthophosphorsäure dasselbe Verhalten zu den verschiedenen Aminbasen zeigt, wie Metaphosphorsäure, doch sind die Reactionen in diesem Falle nicht so scharf.

## 202. K. B. Hofmann: Ueber das specifische Gewicht des Titans.

(Eingegangen am 24. April.)

Das spec. Gewicht des Titans scheint bisher nicht direct bestimmt zu sein. In L. Meyer's mit unvergleichlicher Klarheit abgefassten »Grundzügen der theoretischen Chemie« ist in der Tabelle (S. 56) das spec. Gew. 3.7 unter (?) gestellt und wohl nur durch graphische Interpolation auf Grund des Periodicitätsgesetzes ausgewerthet. Die Tabelle der Atomvolumina von Pattison Muir<sup>1)</sup> zeigt das Curvenstück zwischen Ca und V, wo das Atomvolum des Ti liegen müsste; unterbrochen, »weil die Daten fehlen«. — In Mendelejeff's »Grundlagen der Chemie« findet man (Tabelle nach S. 684) das spec. Gew. 5.1 angegeben, mit der ausdrücklichen Anmerkung, dass es zu den Elementen gehört, deren spec. Gewicht nach dem periodischen Gesetz als »wahrscheinlich« angenommen ist.

Von H. Fritz<sup>2)</sup> wird in seiner Arbeit über die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente (S. 772) die Zahl 5.3 zu Grunde gelegt — es ist wohl die von Clarke aufgestellte. W. Preyer endlich nimmt in seiner neuesten, eingehenden Arbeit über »das genetische System der chemischen Elemente«, S. 91, provisorisch 3.7 als spec. Gewicht des Titans an, indem ihm die Clarke'sche Zahl zu gross erscheint.

<sup>1)</sup> Treatise on the principles of Chemistry. 2 Ed. 1889. pg. 226.

<sup>2)</sup> Monatsheft f. Chem. (Abh. d. Wiener k. Akad.) 1892. 1B. S. 743 ff.

Da ich bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung elementares Titan brauchte, so benutzte ich die Gelegenheit, zwei Bestimmungen des spec. Gewichts zu machen. Das Element war in bekannter Weise durch Ueberleiten von Natriumdämpfen über Fluortitankalium im Wasserstoffatrome und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser dargestellt. Es bildete ein dunkeleisengraues, feines Pulver. Durch Auskochen und tagelanges Stehen im luftverdünnten Raum ist sorgfältig jede Spur anhaftender Luft entfernt worden; die Menge, zwar nicht beträchtlich (1.9770 und 1.5944 g), füllte ungefähr die Hälfte des kleinen, sehr leichten Pyknometers. Die Berechnung ist mit Berücksichtigung der nöthigen Correctionen nach der von Kohlrausch<sup>1)</sup> entwickelten Formel (14):

$$s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda$$

gemacht. Es ergab sich:

I . . . . .	3.4973
II . . . . .	3.5888
	Mittel 3.5430

Ich halte die höhere Zahl für die richtigere, da sie aus mehreren, bei verschiedenen Temperaturen wiederholten, unter einander sehr wenig abweichenden Bestimmungen gewonnen ist. Nach dieser würde sich das Atomvolum des Titans zu 13.4 berechnen, was mit L. Meyer's Annahme gut stimmt.

Graz, 22. April 1893. Institut für angewandte medic. Chemie.

### 203. C. Paal: Zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure.

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

(Eingegangen am 24. April.)

Das letzte Heft (No. 6) dieser Berichte, S. 771, enthält eine Mittheilung von W. Wislicenus: »Zur Kenntniss des Hydroxylamins«, in welcher dieser Forscher eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure aus Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit beschreibt.

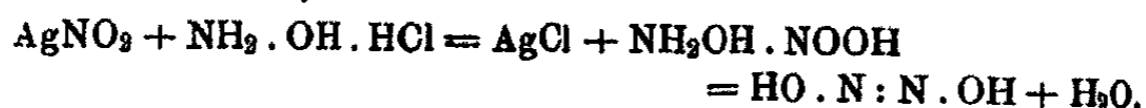
Seit längerer Zeit mit dem Studium der untersalpetrigen Säure beschäftigt, machte sich mir das Bedürfniss nach einer ergiebigeren Darstellungsweise derselben geltend.

<sup>1)</sup> Leitfaden d. prakt. Phys. 6. Aufl. S. 39.

Die Reduction der Nitrite mit Natriumamalgam nach Zorn<sup>1)</sup> lieferte nur geringe Ausbeuten an untersalpetrigsaurem Silber. Bei den in Gemeinschaft mit Hrn. F. Kretschmer angestellten Versuchen wurde niemals das von Zorn angegebene Maximum der Ausbeute erhalten.

Nach mancherlei Misserfolgen gelang es uns, das Auftreten der untersalpetrigen Säure bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin festzustellen.

Wir liessen Silbernitrit auf salzsaures Hydroxylamin (in verdünnter, wässriger Lösung bei 0° einwirken in der Erwartung, dass sich die Bildung der gesuchten Säure nach folgender Gleichung vollziehen würde<sup>2)</sup>:



10 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in einem geräumigen Becherglase in ungefähr 1/2 Liter Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Hineinwerfen von Eisstücken und äussere Kühlung mit Eiswasser auf 0° gebracht und nun in kleinen Antheilen 23 g Silbernitrit eingetragen. Die Umsetzung geht sogleich vor sich, was an dem Uebergange des salpetrigsauren Silbers in weisses, schwammiges Chlorsilber zu bemerken ist. Gasentwicklung tritt anfänglich nicht oder höchstens spurenweise auf, woraus hervorgeht, dass das in der ersten Phase entstehende salpetrigsaure Hydroxylamin in kalter, verdünnter Lösung wenigstens kurze Zeit als solches vorhanden ist. Die Anwesenheit desselben ergibt sich auch aus der Thatsache, dass auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Probe der Lösung ein reichlicher Niederschlag von salpetrigsaurem Silber entsteht.

Nachdem alles Silbernitrit unter Umrühren eingetragen, giesst man die Lösung, welche stark sauer reagirt, vom Silberniederschlage ab und giebt nach einiger Zeit etwas Silbernitrat hinzu. Es fällt Silberhyponitrit  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$  als gelber, flockiger Niederschlag in geringer Menge aus.

Leider ist die Ausbeute so unbedeutend, dass die Darstellung grösserer Mengen von untersalpetrigsaurem Silber auf diesem Wege nicht möglich ist.

Bei weiteren, in Gemeinschaft mit Hrn. Kretschmer angestellten Versuchen zeigte sich, dass die Menge des gelben Silberniederschlages etwas vermehrt wird, wenn man Silbernitrit im Ueber-

<sup>1)</sup> Die untersalpetrige Säure und deren organische Derivate. Habilitationsschrift. Heidelberg, 1879.

<sup>2)</sup> Ueber diese Versuche habe ich schon in der Decembersitzung (1892) der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen eine kurze Mittheilung gemacht.

schuss (ungefähr  $\frac{1}{3}$  mehr als die berechnete Menge) anwendet. Die Flüssigkeit, die Silber gelöst enthält und aus welcher reichliche Mengen von Stickoxydul entweichen, wird vom Niederschlage abgesehen, wenn nöthig auch filtrirt und so lange stehen gelassen, bis eine Probe beim Neutralisiren mit Ammoniak einen gelben Niederschlag giebt. Man versetzt dann die Gesamtmenge mit Silbernitrat und stark verdünntem, wässrigem Ammoniak, so lange noch Fällung erfolgt. Diese enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Silbernitrit beigemischt. Zur Entfernung desselben wird der gelbe Niederschlag auf dem Filter so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als im Filtrat noch Silber nachzuweisen ist. Zur weiteren Reinigung nimmt man das Reactionsproduct in stark verdünnter, kalter Salpetersäure auf, wobei etwas metallisches Silber zurückbleibt, filtrirt und neutralisirt mit Ammoniak.

Den so erhaltenen rein gelben Niederschlag bringt man auf's Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser, Alkohol und Aether aus und trocknet ihn im evacuirten Exsiccator bei Zimmertemperatur. Obwohl die Substanz dem nach den Angaben von Zorn (l. c.) dargestellten untersalpetrigsauren Silber täuschend ähnlich sieht, ergaben die Analysen einen zu geringen Gehalt an Silber. Sie gab ferner die Reactionen der salpetrigen Säure, trotzdem die Verbindung in Wasser vollkommen unlöslich war und ihr durch Behandlung mit heissem Wasser kein Silbernitrit entzogen werden konnte. Es war daher anzunehmen, dass in dem Körper ein unlösliches Doppelsalz von Silbernitrit und Hyponitrit vorliege. In der That lieferten die Silberbestimmungen Zahlen, welche mit den für ein Doppelsalz:  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{AgNO}_2$  berechneten Werthen nahe übereinstimmen.

Von dem Silberhyponitrit unterscheidet sich unsere Substanz auch durch ihre geringere Widerstandsfähigkeit gegen Wärme.

Durch langsames Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man das Doppelsalz in kleinen, gelben Krystallkörnchen, welche fest an den Gefässwänden haften und sich auch im Dunkeln unter Schwarzfärbung wenigstens oberflächlich zersetzen.

Wir beabsichtigen, das Verhalten der Hydroxylaminsalze gegen Silbernitrit noch eingehender zu studiren und das neue Doppelsalz auch aus den Componenten in ammoniakalischer Lösung darzustellen.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir auch salpetrige Säure unter verschiedenen Versuchsbedingungen auf Benzylhydroxylamin,  $\text{NH}_2\text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , haben einwirken lassen. Bis jetzt konnte nur Benzylalkohol als Reactionsproduct erhalten werden. Wir betrachten übrigens diese Versuche noch nicht als abgeschlossen.

Salzburg, den 21. April 1893.

## 204. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Wien.]

(Eingegangen am 24. April).

Im 6. Hefte dieser Berichte kritisirt Hr. Pinner meine letzte Publication (diese Berichte 26, 628—633).

Ich kann es getrost den Fachgenossen überlassen, sich über meine Abhandlung und deren leider etwas ironisch gefasste Kritik des Hrn. Pinner ihr Urtheil selbst zu bilden, muss aber doch auf einige Punkte zurückkommen.

Dass die Abspaltung von Chlormethyl aus dem Nicotin für die Anwesenheit von an Stickstoff gebundenem Methyl beweisender ist, als die von Hrn. Pinner ausgeführte Spaltung, wobei Methylamin entsteht, habe ich zur Genüge auseinandergesetzt; warum es aber »eigenthümlich« und »bedauerlich« sein soll, dass ich diese Reaction erst veröffentlicht, nachdem Hr. Pinner die Anwesenheit von Methyl schon constatirt hatte, kann ich nicht gut einsehen.

Vielmehr ist es ganz selbstverständlich, dass ich bei der Untersuchung des Octohydronicotins, in dem einer der beiden stickstoffhaltigen Ringe aufgespalten ist, (denn eine Base  $C_{10}H_{12}N_2$  kann nur noch einen Ring enthalten) diese Reaction finden musste, denn durch Aufspaltung eines stickstoffhaltigen Ringes mittels nascirenden Wasserstoffs ist, wenn der Stickstoff kein Alkyl trägt, eine primäre Base zu erwarten.

Da aber im Octohydronicotin beide Stickstoffe secundär sind, so musste ich auch im Nicotin ein Alkyl annehmen und habe daher die alten Versuche Andreou's, der angiebt, dass durch Salzsäure Chlormethyl nicht abspaltbar sei, einer Revision unterzogen.

Dass Hr. Pinner behauptet, ich hätte früher in den »Monatsheften« gesagt, im Nicotin sei kein alkylirter Stickstoff vorhanden, kann sich nur auf jene Stelle beziehen, aus der ich die alten von anderen Forschern gemachten und für die Erschliessung der Constitution des Nicotins verwertbaren Literaturangaben zusammenstellte.

Ich selbst aber habe nirgends behauptet, dass im Nicotin kein  $N \cdot CH_3$  vorkomme.

Wenn Hr. Pinner weiter sagt, er wolle nicht darüber streiten, ob die von ihm aufgestellte Constitutionsformel des Nicotins oder eine der meinen der Wahrheit näher komme, so kann ich mich damit wohl zufrieden geben; warum er aber sagt, meine Formeln wären auf Grund seiner Arbeiten aufgestellt, ist mir ganz unerfindlich.

Meine in der citirten Abhandlung gezogenen Schlüsse waren folgende:

1. Das Nicotin enthält keinen zweiten beständigen Ring (Pyrrol- oder Pyridinring), denn ein solcher wird durch nascirenden



Wasserstoff nicht gesprengt; das Octohydronicotin aber kann wegen der Anzahl seiner Wasserstoffatome nur noch einen geschlossenen Ring haben.

2. Ein zweiter Ring muss hingegen vorhanden sein, denn ein (einer sonst nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindung angehöriges) Stickstoffatom kann (bei ungeänderter Zahl der Kohlenstoffatome) nur dann aus dem tertiären in den secundären und primären Zustand übergehen, wenn es in einem Ringe sich befindet<sup>1)</sup>. Das Nicotin hat zwei tertiäre, das Octohydronicotin zwei secundäre Stickstoffe.

Daher müssen 2 Ringe im Nicotincomplex vorhanden sein, von denen der zweite weder ein Pyridin- noch ein Pyrrolring sein darf; dann bleibt aber nur der Trimethylenimin- und Aethylenimin-Ring übrig.

Diese beiden Formeln habe ich als wahrscheinlich angenommen und gezeigt, dass Hrn. Pinner's Spaltung des Dibromcotinins und Dibromticonins ihnen nicht widersprechen.

Das nennt man doch wohl nicht eine neue Formel auf Grund der Arbeiten des Hrn. Pinner aufstellen.

Schliesslich hat Hr. Pinner sich sein Recht, das Hydronicotin persönlich zu untersuchen, nicht verkümmern lassen und hat Liebrecht's Angaben bestätigt gefunden.

Leider aber sind die Resultate seiner Bemühung mit den meinigen nicht übereinstimmend und nicht zutreffend.

Das Liebrecht'sche Hydrirungsproduct des Nicotins siedet allerdings der Hauptmasse nach um 250—252°, ist aber trotzdem ein Gemisch, das der Hauptmasse nach aus Hexa- und Octohydronicotin besteht. Das von mir schon beschriebene Octohydronicotin ist eine Diimidbase, in welcher beide Imidwasserstoffe durch die Nitrosogruppe oder ein Säureradical ersetzt werden können.

Dinitrosooctohydronicotin. — 2 g salzsaures Octohydronicotin wurden, mit 25 g Salpetersäure und einer Spur Salzsäure in 30 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde das sich bald abscheidende Oel mit Aether aufgenommen, dieser nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet und die letzten Reste von Aether und Wasser durch einen Wasserstoffstrom bei 100° entfernt.

Das gelbe Oel ist ohne weitere Reinigung analysirt worden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2(NO)_2$ .

Procente: C 52.63, H 8.77.  
Gef. » » 52.05, » 8.60,

<sup>1)</sup> Oder auch einem Cyan- oder Methyleniminrest (Ringe mit einem Kohlenstoff) angehört. Diese kommen aber beim Nicotin nicht in Betracht.

## Dibenzolsulfonooctohydronicotin.

1.50 g salzsaure Base wurden mit 5 g Benzolsulfonchlorid und Kalilauge geschüttelt, bis der Geruch fast verschwunden war; der entstehende zähe Klumpen wurde von der Lauge getrennt und mit Wasser gewaschen; beim Uebergiessen mit Aether, der hierbei nur Verunreinigungen aufnimmt, erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der bei 132–135° schmilzt, aber noch Spuren chlorhaltiger Substanz enthält, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in welchem die Verbindung schwer löslich ist (in der Kälte fast unlöslich) entfernt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 143.5°. Die Ausbeute beweist, dass zwei Benzolsulfongruppen eingetreten sind, denn sie betrug 2.70 g, statt der berechneten 2.78 g. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_{20}N_2)(C_6H_5SO_2)_2$ .

Procente: S 14.22

Gef. » » 13.94.

Hr. Pinner giebt für den Schmelzpunkt seines sogenannten Hexahydronicotins 133–134° an, ich zweifle nicht, dass derselbe bei sorgfältiger Reinigung des Präparates auch den von mir für die Benzolsulfonverbindung des Octohydronicotins angegebenen Schmelzpunkt finden wird. Dementsprechend existirt auch die Dinitroso-Verbindung des Hexahydronicotins nicht, sondern ist nichts anderes, als unreines Dinitrosooctohydronicotin.

Denn das Hexahydronicotin, der zweite von mir noch nicht näher beschriebene Bestandtheil des Liebrecht'schen Basengemisches, ist gar keine Diimidbase, sondern enthält ein secundäres und ein tertiäres Stickstoffatom, und es ist auch gar nicht möglich, dass beide Stickstoffe secundär seien, nach Hrn. Pinner's Formel ebensowenig wie nach meiner, denn beiden gemeinsam ist ein einem Ring angehöriger methylirter Stickstoff, und ohne Sprengung des Ringes kann dieser nicht secundär werden. Man müsste also zu der höchst unwahrscheinlichen Annahme seine Zuflucht nehmen, dass bei der Reduction des Nicotins zu Hexahydronicotin ein Ring zwar gesprengt, aber eine einzelne Doppelbindung ungelöst geblieben sei, denn die Anzahl der Wasserstoffe reicht sonst nicht aus.

## Hexahydronicotin.

Diese Base habe ich in meiner letzten Abhandlung noch nicht beschrieben, sondern nur gezeigt, wie die Hauptmasse des Octohydronicotins aus dem salzsauren Reductionsproduct des Nicotins entfernt wird. Der aus den Thonplatten ausgekochte nicht mehr krystallisirbare Syrup wurde in Chloroplatinat verwandelt. Die zuerst fallenden Antheile sind hauptsächlich Chloroplatinat des Hexahydronicotins. Durch langwieriges fractionirtes Krystallisiren konnten zwei im Schmelz-

punkte (218—227°) und ganzen Verhalten nur wenig verschiedene Chloroplatinate, die aber durch die Analyse scharf unterschieden sind, gewonnen werden. Das eine zeigt (bei 130° getrocknet) einen Platingehalt von 32.9 pCt., und die durch Zerlegung desselben gewonnene freie Base vom Siedepunkt 243—245° corr. scheint nach den Resultaten zahlreicher Analysen nach der Formel  $C_{11}H_{22}N_2$ <sup>1)</sup> zusammengesetzt zu sein; das andere in grösserer Menge erhaltene ergibt (ebenfalls bei 130° getrocknet) einen Platingehalt von 33.7 pCt. und liefert eine Base, die ebenfalls den Siedepunkt 243—245° besitzt. Da aber das daraus dargestellte Pikrat bei mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt von 197° auf 201° erhöhte, wurde die ganze Menge in Pikrat verwandelt, dieses umkrystallisirt und nun abermals durch Kali die Base abgeschieden. Sie siedete constant bei 244.5—245.5° corrigirt.

In absolut trockenem Zustande erstarrt die Base völlig und schmilzt bei ungefährender Körpertemperatur wieder. Die geringsten Spuren Wasser aber vermögen dies zu verhindern, so dass ich einen genauen Schmelzpunkt nicht angeben kann. Die Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2$ .

Procente: C 71.37, H 11.91,

Gef. » » 71.51, » 11.89.

Eine Titrirung mit äusserst genau gestellter Salzsäurelösung ergab:

1.2118g Substanz verbrauchten 0.52416g Salzsäure; mit 2 mal 36.4 Theilen Salzsäure verbinden sich daher 168.2 Theile Base. Die Formel  $C_{10}H_{20}N_2$  hat das Moleculargewicht 168.

Das neutral reagirende salzsaure Salz ist zerfliesslich. Durch Platinchlorid fällt das Chloroplatinat, das in Wasser sehr schwer löslich ist und den Schmelzpunkt 226—228° unter Zersetzung zeigt. (Derselbe ist ein wenig von der Raschheit des Erhitzens beeinflusst.) Dieses Chloroplatinat fällt bisweilen mit, bisweilen ohne Krystallwasser, ohne dass ich die Bedingungen angeben könnte. Beide Präparate wurden mehrfach analysirt.

Durch Goldchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Hexahydronicotins das Aurat in Krystallen, die in Wasser äusserst schwer löslich sind. Es wird bei 175° dunkler, beginnt bei 188° zu schmelzen und zersetzt sich völlig bei 190—191°. Beim Umkrystallisiren zersetzt es sich spurenweise.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ .

Procente: Au 46.88,

Gef. » » 46.27.

<sup>1)</sup> Ich habe noch immer die Hoffnung nicht aufgegeben, dass diese Base, deren Entstehung geradezu unbegreiflich ist, sich als durch einen viel kohlenstoffreicheren Körper verunreinigtes Hexahydronicotin erweisen wird, doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dies darzuthun.

Das Pikrat fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure zunächst als zähes Oel, das beim Reiben krystallisiert. Es ist in Wasser und Alkohol in der Kälte äusserst schwer, in der Wärme mässig löslich. Die Ausbeute ist die für die Formel  $(C_{10}H_{20}N_2) \cdot 2(C_6H_3N_3O_7)$  berechnete.

Im Hexahydronicotin ist keiner der Ringe gesprengt, daher kann, wie schon erwähnt, der das Methyl tragende Stickstoff gar nicht secundärer Natur sein; dementsprechend substituirt das Hexahydronicotin nur einen Imidwasserstoff durch die Nitrogruppe, das zweite Stickstoffatom behält seine basischen Eigenschaften.

12 g Hexahydronicotin wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, 1.5 g Kaliumnitrit hinzugefügt und erwärmt. Die Lösung wird gelblich, aber es scheidet sich nichts aus. Auch Aether entzieht nur eine Spur Harz; wird hierauf schwach alkalisch gemacht, so scheidet sich ein Oel ab; es wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers im Wasserstoffstrom bei  $100^{\circ}$  völlig getrocknet.

Die Analyse beweist, dass eine Mononitrosoverbindung gebildet ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}N_2(NO)$ .

Procente: C 60.92, H 9.64.

Gef. » » 60.30, » 9.50.

Das Mononitrosohexahydronicotin ist in Wasser ziemlich löslich. Die Lösung reagirt alkalisch. Sie wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Nach starkem Eindunsten im Exsiccator krystallisiert ein leicht lösliches Chloroplatinat, das bei  $150-152^{\circ}$  sich plötzlich aufbläht, aber nicht eigentlich schmilzt und die Farbe nicht verändert.

Die alkoholische Lösung der Nitrosobase wird durch Pikrinsäure zunächst ölig gefällt und erstarrt beim Reiben. Die Fällung wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das Pikrat schmilzt bei  $140^{\circ}$  unzersetzt, wenn es durch Abkühlen einer nicht sehr concentrirten alkoholischen Lösung direct krystallisiert erhalten wird. Im Falle die Lösung zu concentrirt ist, scheidet sich bei geringer Abkühlung das Pikrat zunächst ölig ab und schmilzt dann niedriger. Durch die Analyse der Nitrosoverbindung, sowie durch ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, ist das Hexahydronicotin als tertiär-secundäre Base charakterisiert, wie dies nicht anders zu erwarten war.

Die Benzolsulfonverbindung des Hexahydronicotins habe ich bisher nur als zähes Harz erhalten, das zwar annähernd den für eine Mono-Sulfonverbindung berechneten Schwefelgehalt hatte, nämlich 9.4 pCt. statt des berechneten 10.38 pCt., für dessen Reinheit ich jedoch kein Kriterium besitze. Jedenfalls liegt eine Dibenzolsulfonverbindung nicht vor, denn diese verlangt 14.3 pCt. Schwefel.

Dass Hr. Pinner aus dem Liebrecht'schen Basengemisch, welches er als Hexahydronicotin anspricht, nur Derivate des Octohydronicotins gewonnen hat, die daneben entstehenden des wirklichen Hexahydronicotins aber übersehen hat, ist ziemlich leicht erklärbar, denn die Mononitrosoverbindung des Hexahydronicotins, die gleichzeitig eine Base ist, scheidet sich aus der schwach sauren Reaktionsflüssigkeit nicht ab.

Das Monobenzolsulfonhexahydronicotin ist wohl, da in Alkohol leicht löslich, beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen geblieben.

205. Richard Möhlau und E. Fritzsche: Ueber eine neue Bildungsweise von Acridinfarbstoffen.

(Eingegangen am 24. April.)

Vor zehn Jahren hat der Eine von uns kurz über die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart concentrirter Salzsäure berichtet<sup>1)</sup>. Es wurde dabei das salzsaure Salz einer Base erhalten, deren Zusammensetzung in der Formel  $C_{18}H_{19}N_3$ , also derjenigen der Dimethylphenylengrünbase minus Wasser, ihren wahrscheinlichsten Ausdruck fand. Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Formel schien in dem Auftreten von Dimethylanilin und *p*-Amidodimethylanilin bei der Spaltung durch nascirenden Wasserstoff gegeben.

Die damals als Rubifuscin bezeichnete Base entstand in sehr geringer Ausbeute. Eine Erklärung dafür wurde, zum Theil wenigstens, in der Beobachtung gefunden, dass Nitrosodimethylanilin durch concentrirte Salzsäure in *p*-Amidodimethylanilin und *p*-Amidochlordimethylanilin verwandelt wird<sup>2)</sup>.

Wir haben die Untersuchung der hinsichtlich ihrer Constitution noch völlig unerforschten Verbindung neuerdings wieder aufgenommen und sind zu den nachstehenden Resultaten gelangt.

Bei den Eigenschaften des sogenannten Rubifuscins lässt sich einerseits an ein Auramin, andererseits an einen Acridinfarbstoff denken. Gegen erstere Auffassung sprach die relative Beständigkeit der Verbindung gegenüber concentrirter Salzsäure, gegen letztere die mangelnde Fluorescenzerscheinung der Lösungen der Base. Gleich-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2729.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2010.

wohl ist uns die Annahme, dass hier ein Acridinderivat vorliegt, die wahrscheinlichste, und zwar aus folgenden Gründen.

Die reine Verbindung, für welche wir in dem Dimethylanilin endlich ein vortreffliches Krystallisationsmittel fanden, besitzt nicht die Zusammensetzung  $C_{16}H_{19}N_3$ , sondern  $C_{25}H_{28}N_4$ . (Der Eine von uns hatte also seiner Zeit ein unreines Product analysirt. Der damalige Analysenbefund erklärt sich durch anhaftende Beimengungen der später zu besprechenden Base  $C_{27}H_{33}N_6$ .)

Sie wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Druckrohr bei  $150^\circ$  gespalten.

Dabei bildet sich erstens *p*-Phenylendiamin; zweitens eine hellgelbe Substanz, über die wir der geringen Ausbeute und der Schwierigkeit der Reinigung wegen nur angeben können, dass sie sich einem Gemenge des bekannten Tetramethyl-*p*-diamidobenzophenons und des diesem entsprechenden Hydrols ähnlich verhält, insofern die Substanz mit Salmiak und Chlorzink erhitzt ein Auramin liefert, welches jedoch in Lösung rothstichig und mit dem bekannten Auramin nicht identisch ist, mit Salpetersäure einen Nitrokörper bildet; insofern aus ihrer Lösung in Benzol durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein käsiger Niederschlag eines salzsauren Salzes erhalten wird, der an Wasser und bei längerem Stehen an der Luft alle Salzsäure abgibt; endlich die Substanz von Eisessig mit blauer Farbe gelöst wird<sup>1)</sup>. Vorheriges Behandeln des Productes in alkoholischer Lösung mit Natrium erhöhte die Intensität der Färbung wesentlich. Liegt nun einerseits unzweifelhaft ein Gemenge von Verbindungen vor, so sind dieselben andererseits sicher verschieden vom Tetramethyl-*p*-diamidobenzophenon und dessen Hydrol. Wir vermuthen in ihnen das isomere Tetramethyl-*m-p*-diamidobenzophenon und dessen Hydrol.

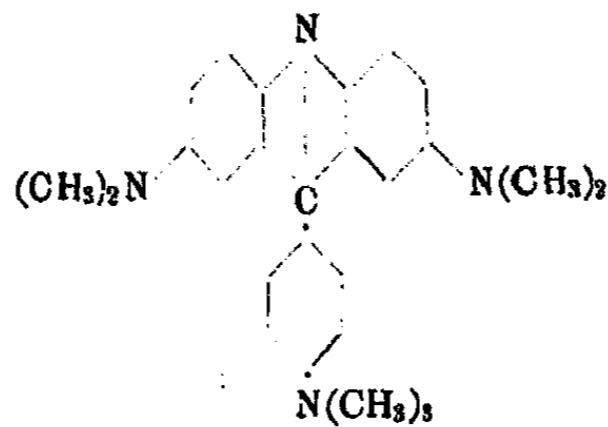
Das Digestionsrohr enthielt drittens ein mit blauer Farbe brennbares Gas.

Die Base  $C_{25}H_{28}N_4$  erleidet eine weitere Spaltung bei energischer Reduction in salzsaurer Lösung mittels Zinkstaub. Die hierbei auftretenden Producte sind: Dimethyl-*p*-toluidin, *p*-Phenylendiamin und Spuren von Anilin und einem indifferenten Oel, vielleicht Benzol.

Die trockne Destillation der Farbbase ergab die gleichen Spaltungsproducte: Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Phenylendiamin neben Kohle und einem Gas, welches in seiner Zusammensetzung derjenigen des Leuchtgases nahe kam.

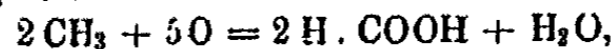
Fasst man die einzelnen Thatsachen zusammen, so ergibt sich als wahrscheinlichster Ausdruck für die Constitution der Farbbase  $C_{25}H_{28}N_4$  diejenige eines Hexamethyltriamidophenylacridins:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1900.

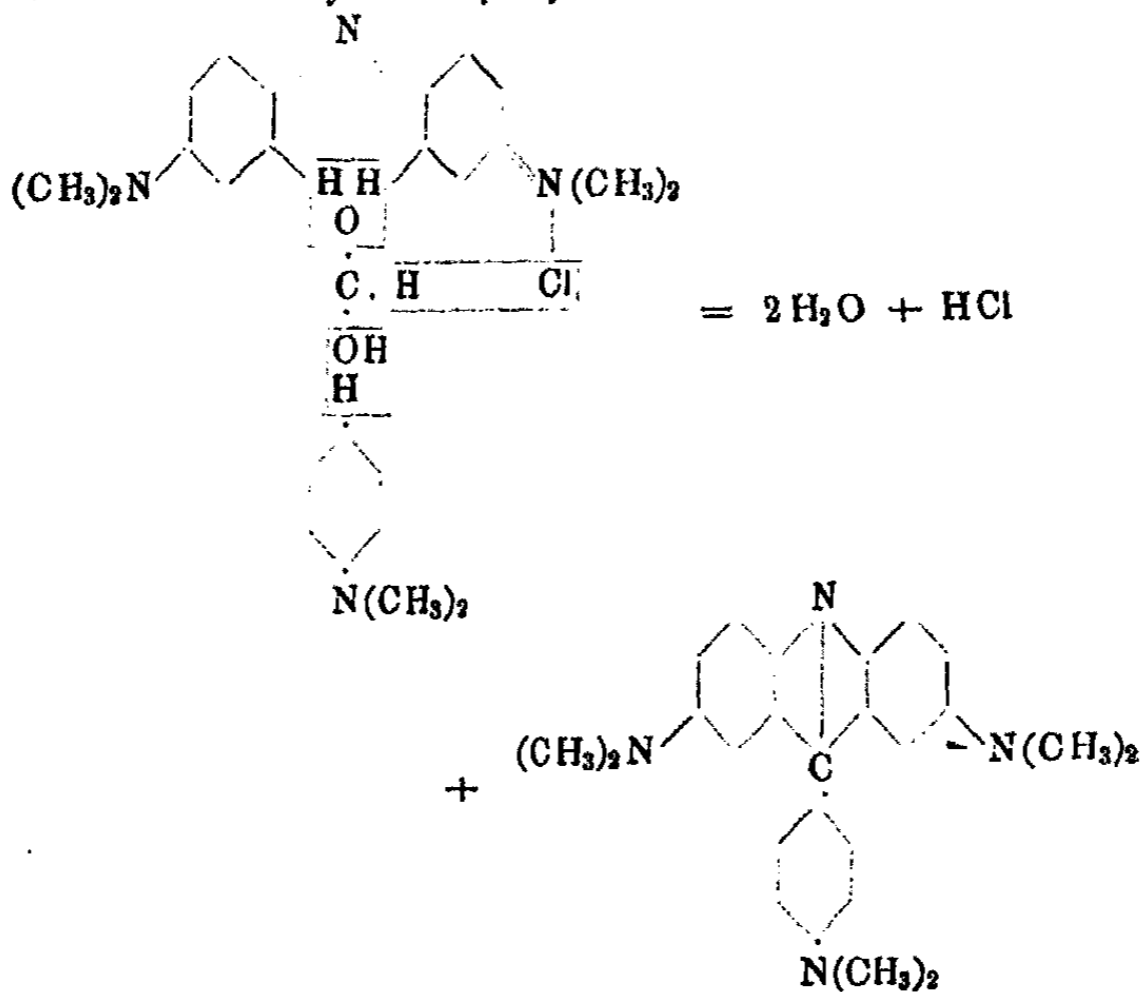


und ihre Bildung würde *mutatis mutandis* nach Art derjenigen des Methylviolett bei der Oxydation von Dimethylanilin zu erklären sein.

Man würde anzunehmen haben, dass durch Oxydation der Methylgruppe, die, da der Eine von uns nachgewiesen hat, dass bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin auch Dichlor-*p*-phenylendiamin entsteht<sup>1)</sup>, dem Nitrosodimethylanilin entstammt, auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrosogruppe der letzteren Ameisensäure gebildet wird:



dass ferner aus gleichen Molekülen Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin Dimethylphenylengrün resultirt, und dass drittens dieses zusammen mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin und mit Ameisensäure zu Hexamethyltriimidophenylacridin zusammentritt.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2010.

Nachdem diese Erkenntniss gewonnen war, lag es nahe zu versuchen, die ungünstige Ausbeute an Farbbase dadurch zu verbessern, dass man das die Benzolkerne verknüpfende Kohlenstoffatom in Form einer besonders reaktionsfähigen Verbindung dem Reaktionsgemisch hinzufügte.

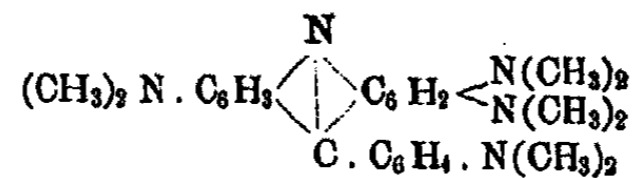
Wir wählten als solche den festen Formaldehyd, welcher von der Firma Mercklin und Lösekann in Hannover unter der Bezeichnung Paraformaldehyd als eine weisse Masse von butterartiger Consistenz in den Handel gebracht wird.

Der Erfolg war insofern nicht der gewünschte, als die Ausbeute sich nicht besser gestaltete, im Gegentheil mit wachsender Menge angewendeten Aldehydes abnahm, indessen war das Product von vornherein bedeutend reiner. Dafür trat jedoch eine neue Farbbase mit entsprechend sich steigender Ausbeute auf. Diese Base ist übrigens schon dem Product der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin und concentrirte Salzsäure beigemischt, besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Verbindung  $C_{25}H_{28}N_4$  und es erklärt sich daraus das Ergebniss der ersten Analysen (s. oben).

Die neue Farbbase hat die Zusammensetzung  $C_{27}H_{33}N_5$ , unterscheidet sich also von der ersten um den Gehalt von  $N(CH_3)_2$  minus H und ist demnach als Octomethyltetramidophenylacridin zu betrachten.

Bei energischer Reduction in salzsaurer Lösung mittels Zinkstaub spaltet sie sich in Dimethyl-*p*-toluidin, *p*-Amidodimethylanilin und ein basisches Oel, in welchem wir ein Tetramethylphenylendiamin vermutheten. Leider ist es uns nicht geglückt, dasselbe als solches zu charakterisiren.

Jedenfalls aber ergibt sich aus diesen Daten, dass der Eintritt der Gruppe  $N(CH_3)_2$  in das Molekül der Base  $C_{25}H_{28}N_4$  an Stelle eines Wasserstoffatoms eines der beiden durch Stickstoff mit einander verknüpften Benzolreste erfolgt sein muss und die Formel  $C_{27}H_{33}N_5$  in



aufzulösen ist.

Diese Substitution durch den Dimethylaminrest ist interessant und erinnert an ähnliche Beobachtungen, welche in der Reihe der Oxazinfarbstoffe gemacht worden sind.<sup>1)</sup>

Betreffs der Herkunft des Dimethylamins ist zu bemerken, dass dasselbe der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins, beziehungsweise

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 54658; Schlarb, Chem. Ztg. (1891), 1281, 1317; Nietzki und Bossi, diese Berichte 25, 2994.



des aus ihm unter der Wirkung der concentrirten Salzsäure hervorgehenden *p*-Amidodimethylanilins und *p*-Amidodichlordimethylanilins entstammt, da in den Mutterlaugen namhafte Mengen von Dimethylanilin, *p*-Amidophenol und gechlorten *p*-Amidophenolen nachgewiesen werden konnten.

#### Experimenteller Theil.

##### 1. Hexamethyltriamidophenylacridin.

##### A. Darstellung durch Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin und concentrirter Salzsäure.

100 g lufttrockenes, gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin werden auf einmal zu einer siedenden Mischung von 50 g Dimethylanilin und 300 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.17 gegeben. Bei einer Temperatur von ungefähr 100° beginnt plötzlich eine heftige Reaction, welche ohne Wärmezufuhr von aussen unter Steigerung der Temperatur bis 115° innerhalb weniger Minuten vollendet ist.

Das Reactionsproduct, eine klare, dunkel orangegelbe, am Rande sich röthende Flüssigkeit wird mit 1.5 L Wasser versetzt und aufgekocht. Man erhält eine intensiv orangerothe Lösung, welche, von Spuren Harz abfiltrirt, bei schnellem Erkalten hellrothe, mikrokrySTALLINISCHE Flocken, bei langsamer Abkühlung besser ausgebildete, büschelörmig vereinigte, braunrothe Nadeln abscheidet. In ersterer Form stellt das Product ein Salz mit 1 Mol. Wasser, in der zweiten dasselbe Salz mit 5 Mol. Wasser krystallisirend dar.

Bei Anwendung von 100 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat erhält man durchschnittlich 20 g des salzsauren Salzes der Farbbase.

##### B. Darstellung durch Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin, Paraformaldehyd und concentrirter Salzsäure.

Weit glatter verläuft der Bildungsprozess bei Gegenwart von Formaldehyd.

In Bezug auf die Ausbeute an salzsaurem Hexamethyltriamidophenylacridin gestaltet sich die Darstellung am günstigsten bei Anwendung von 10 g käuflichem, festem Paraformaldehyd auf 100 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat.

Nimmt man eine grössere Menge des Aldehydes, so reducirt sich diejenige des Farbstoffsalzes, so dass bei Verwendung von 50 g Aldehyd auf 100 g Nitrososalz nur noch 3 g desselben entstehen.

Man löst zweckmässig 10 g Paraformaldehyd in 150 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.17 unter Erwärmen auf, fügt dazu 50 g Dimethylanilin und nach dessen Lösung auf einmal 100 g gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin. Hat die Temperatur ungefähr 70° er-

reicht, so geht die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr in der äusserlich gleichen, stürmischen Weise unter Steigerung der Temperatur bis  $115^{\circ}$  vor sich. Das Reactionsproduct scheidet beim Erkalten direct reines Farbstoffsalz ab. Durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem es kaum löslich ist, wird es von den übrigen Reactionproducten befreit.

Die Ausbeute beträgt 20 g.

Das Hexamethyltriamidophenylacridin,  $C_{25}H_{28}N_4$ , scheidet sich aus der wässerigen Lösung oder Suspension des salzsauren Salzes in Form gelber, amorpher Flocken oder eines gelben, krystallinischen Pulvers ab.

Es ist unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in heissem Dimethylanilin, aus dem es wohlkrystallisirt in sternförmig gruppirten, flachen, spitzen, goldgelben Nadeln oder in Blättchen erhalten wird. Phenol löst die Base mit tiefrother Farbe. In säurehaltiger Atmosphäre färbt sie sich schnell roth. Sie schmilzt unscharf bei  $270^{\circ}$ . Schnell erhitzt destillirt sie spurenweise unzersetzt, der grösste Theil zerfällt, auch bei vermindertem Druck, unter Verkohlung und Bildung von *p*-Phenylen-diamin und Dimethyl-*p*-toluidin. Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Chlorkalksolution Chinondichloridimid ab.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{28}N_4$ .

Procente: C 78.13, H 7.29, N 14.58.

Gef. » » 78.57, 78.29, » 7.28, 7.52, » 14.64.

In Uebereinstimmung mit dieser Formel befindet sich auch das Ergebniss der Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, wobei als Lösungsmittel Phenol in Anwendung kam.

Das salzsaure Hexamethyltriamidophenylacridin

$C_{25}H_{28}N_4 \cdot 2 HCl$

krystallisirt, wie schon oben ausgeführt wurde, entweder bei schnellem Abkühlen der wässerigen Lösung mit 1 Molekül Krystallwasser

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{26}N_4 \cdot 2 HCl + H_2O$ .

Procente: C 63.15, H 6.74, N 11.79, Cl 14.95.

Gef. » » 63.04, » 7.08, » 11.92, » 15.45.

und bildet dann ein hellrothes, aus mikrokrySTALLINISCHEN NÄDELCHEN bestehendes Pulver,

oder bei langsamem Erkalten mit 5 Mol. Krystallwasser

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{28}N_4 \cdot 2 HCl + 5 H_2O$ .

Procente: C 54.84, H 7.31, N 10.24, Cl 12.98.

Gef. » » 54.79, » 7.49, » 10.36, » 12.75.

und erscheint dann in der Form braunrother Nadeln.

Dasselbe Salz mit 5 Mol. Wasser wird aus mässig verdünnter, heisser, salzsaurer Lösung bisweilen in einer dem Aeusseren nach

verschiedenen Modification, nämlich in der Form compacter, stahlblau glänzender Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{28}N_4 \cdot 2 HCl + 5 H_2O$ .

Procente: N 10.24.

Gef. » » 10.43.

Das Krystallwasser entweicht bei  $100^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $5 H_2O$  Gewichtsverlust.

Procente: 16.50.

Gef. » 16.89.

Das wasserfreie Salz ist ein rothes, krystallinisches Pulver.

Das Chlorhydrat löst sich sehr schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in siedendem Wasser mit tief orangerother Farbe. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich farblos. Die heiss gesättigte, concentrirt-salzsäure Lösung scheidet beim Erkalten fast farblose Krystalle eines mehrfach sauren Salzes ab, welches bei dem Versuch, es zu isoliren, unter Abgabe von Salzsäure in das zweifach saure Chlorhydrat wieder übergeht.

Reduction des Hexamethyltriamidophenylacridins.

Durch Reduction wird die Farbbase in saurer Lösung zunächst in eine leicht reoxydirbare Leukoverbindung verwandelt. Man beobachtet diesen Vorgang am besten beim Schütteln der essigsäuren Lösung mit Zinkstaub.

Zu einem ganz anderen Resultat führt die gleiche Behandlung in salzsaurer Lösung.

Fügt man zu einer Lösung der Farbbase in concentrirter Salzsäure unter fortgesetztem Erhitzen so lange Zinkstaub, bis bei partieller Neutralisirung einer erkalteten Probe keine Rothfärbung mehr eintritt, und lässt man allmählich erkalten, so scheiden sich farblose Krystalle von salzsaurem *p*-Phenylendiamin ab — nachgewiesen durch den Schmelzpunkt der Base und des daraus gewonnenen Chindichlordiimids, sowie durch die charakteristische Farbe des Indamins mit Anilin und des Oxazins mit  $\beta$ -Naphthol.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, welche mit Wasserdampf vollständig übergetrieben wurde. Dieselbe löste sich in Salzsäure bis auf Spuren eines Oeles (Benzol?), liess beim Vermischen mit Chlorkalksolution eine schwache, für Anilin charakteristische Violetfärbung auftreten und zeigte nach weiterer Reinigung den Siedepunkt  $207-208^\circ$ . Nach der Analyse des Oeles und des aus ihm dargestellten Platindoppelsalzes ist dasselbe nichts anderes als Dimethyl-*p*-toluidin.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N$ .

Procente: C 80.00, H 9.68, N 10.37,  
Gef. » » 79.64, » 9.67, » 10.43.

Das Ergebniss der Platinbestimmung im Platindoppelsalz war folgendes:

Analyse: Ber. für  $[C_9H_{13}N \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.93.  
Gef. » » 28.94.

Ueberdies erwies sich das Oel mit dem aus *p*-Toluidin dargestellten Dimethylproduct vollständig identisch.

Bei diesem stürmisch verlaufenden Reductionsprocess wird demnach das Hexamethyltriamidophenylacridin in einer für einen Acridin-farbstoff auffallenden und tiefer gehenden Weise gespalten, als erwartet werden durfte. Während als Spaltungsproducte Dimethylanilin, *p*-Amidodimethylanilin und Dimethyl-*p*-toluidin auftreten sollten, wurde neben letzterem mit Sicherheit nur *p*-Phenylendiamin gefunden. Man muss also annehmen, dass eine Entmethylierung des *p*-Amidodimethylanilins und des Dimethylanilins und eine weitere Entamidierung des aus letzterem gebildeten Anilins stattgefunden hat.

## 2. Octonethyltetramidophenylacridin.

Wie oben schon erwähnt wurde, ist die Bildung des Hexamethyltriamidophenylacridins von derjenigen einer zweiten Farbbase begleitet. Dieselbe wird mit steigender Menge angewendeten Aldehydes immermehr zum Hauptproduct.

Das Maximum der Ausbeute wird bei folgender Verfahrungsweise erzielt.

Man löst 50 g Paraformaldehyd in 300 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.17, fügt dazu 50 g Dimethylanilin, und zur heissen Lösung dann auf einmal 100 g gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin. Die Reaction spielt sich wie schon beschrieben wurde ab.

Die Menge des beim Erkalten auskrystallisirenden Hexamethyltriamidophenylacridinchlorhydrates beträgt nunmehr nur 3 g.

Versetzt man die hiervon abfiltrirte und mit 1 L Wasser verdünnte, dunkelgelbe Flüssigkeit in der Wärme mit Natronlauge, so erhält man nach dem Uebersättigen damit einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag.

Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und so von geringen Mengen eines anhaftenden, dicken, öligen Productes befreit, welches nicht näher untersucht worden ist.

Die Ausbeute beträgt 70 g.

Hat sich die Farbbase krystallinisch abgeschieden, so lässt sie sich direct aus Alkohol umkrystallisiren; andernfalls ist ein vorheriges Umlösen aus Dimethylanilin zweckdienlich.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung rein, stellt unregelmässig entwickelte, gelbe Blättchen dar und zeigt den Schmelzpunkt  $229^{\circ}$ . In kleinen Mengen destillirt sie unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol. Beim Liegen an säurehaltiger Luft färbt sie sich schnell roth. Die salzsaure Lösung trübt sich auf Zugabe von Chlorkalksolution durch Bildung kleiner, gelblicher Tröpfchen. Chinondichlordiimid entsteht nicht. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{27}H_{33}N_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{33}N_5$ .

Procente: C 75.88, H 7.78, N 16.39.	
Gef.	» » 75.98, » 7.79, » —
	» » 75.97, » 7.86, » —
	» » 75.72, » 7.76, » —
	» » 75.64, » 7.74, » —
	» » 75.61, » 7.75, » —
	» » — » — » 16.17 <sup>1)</sup>
	» » — » — » 16.68 <sup>2)</sup>

Salzsaures Octomethyltetramidophenylacridin,  
 $C_{27}H_{33}N_5 \cdot 2 HCl$ .

Die Farbbase löst sich in stark verdünnten Mineralsäuren mit orangerother, in mässig verdünnten mit gelber Farbe, in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure farblos. Sie bildet also mindestens drei Reihen von Salzen. Von diesen sind aber nur die ersteren isolirbar, das Chlorhydrat wurde näher untersucht.

Dasselbe wird am besten in der Weise erhalten, dass man die Base in überschüssiger Salzsäure löst und die heisse Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis die anfangs gelbe Farbe in Orangeroth umschlägt. Beim Erkalten der Lösung fällt es dann krystallinisch aus. Da es beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung der Base partiell dissociirt, so muss es aus schwach angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden.

Es enthält dann auf 1 Mol. Base 2 Mol. Salzsäure und 5 Mol. Krystallwasser und bildet glänzende, rhombische Tafeln oder Prismen, welche bei auffallendem Licht eine schwärzlichgrüne, im durchgehenden eine tiefrothe Farbe zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{33}N_5 \cdot 2 HCl + 5 H_2O$ .

Procente: N 11.86, Cl 12.03.	
Gef.	» » 11.89, » 11.95.

Das Salz ist leicht und mit intensiver, rothoranger Farbe in schwach angesäuertem Wasser und in Alkohol löslich. Zusatz von Säure macht die Lösung gelb.

<sup>1)</sup> Nach Kjeldahl.

<sup>2)</sup> Mit Bleichromat verbrannt. Der Stickstoffgehalt fiel bei der Verbrennung mit Kupferoxyd stets um 1 pCt. zu niedrig aus.

Reduction des Octomethyltetramidophenylacridins.

Die Bildung einer Leukoverbindung bei gelinder Reduction lässt sich auch bei dieser Base am besten durch Schütteln der essigsauren Lösung ihres Chlorhydrates mit Zinkstaub beobachten.

In salzsaurer Lösung erfolgt Spaltung des Moleküls.

Zu einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure wurde unter gelinder Erwärmung so lange Zinkstaub hinzugefügt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder gelb wurde, sondern farblos blieb. Die Reactionsflüssigkeit schied beim Erkalten kein salzsaures *p*-Phenylendiamin ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung mit Natronlauge schwach übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach Abdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende dunkle Oel mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein fast farbloses Oel mit über, welches nach der Isolirung und Reinigung durch Destillation (Siedepunkt 208°) ein Platindoppelsalz lieferte, das mit demjenigen des Dimethyl-*p*-toluidins als identisch sich erwies.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{12}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.93.

Gef. » » 28.91.

Das nach der Behandlung mit Wasserdampf zurückbleibende Oel wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, aus der Lösung durch Natronlauge abgeschieden, in Aether gelöst, und es wurde die ätherische Lösung getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand fractionirt destillirt. Es wurden getrennt aufgefangen die bis 280°, von 280 bis 360° und die über 360° siedenden Antheile. Die nochmalige Destillation der die Hauptmenge bildenden, bis 280° siedenden Fraction ergab ein gelbliches Oel vom Siedepunkt 255 bis 261°, welches sich rasch dunkel färbte und alsbald krystallinisch erstarrte.

Nach allen Eigenschaften (insbesondere der Ueberführbarkeit in Methylenblau) und der Analyse gemäss ist dieser Körper *p*-Amidodimethylanilin.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2$ .

Procente: C 70.59, H 8.82, N 20.59.

Gef. » » 70.26, » 8.88, » 20.55.

Die von 280 bis 360° siedende Fraction schied nach dem Erkalten eine geringe Menge hellgelber Krystalle ab, welche vom Oel getrennt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Die Analyse der bei 162° unscharf schmelzenden, in sehr kleinen Blättchen krystallisirenden, in Aether schwierig und mit starker blau- bis grün-gelber Fluorescenz löslichen Substanz deutete darauf hin, dass dieselbe durch Entmethylierung des Octomethyltetramidophenylacridins entstanden sei.

Das von den Krystallen getrennte Oel wurde destillirt, wobei der grösste Theil von 280 bis 290° überging. Er enthielt noch ungefähr 33 pCt. *p*-Amidodimethylanilin, wie durch Bestimmung der Ausbeute an Metylenblau aus diesem Oel und der gleichen Menge reinem Amidodimethylanilin festgestellt wurde. Ueber die Zusammensetzung des anderen Bestandtheils war der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen Genaueres nicht zu ermitteln.

Die über 360° siedende Fraction bildete eine geringe Quantität einer orangen, zähen Masse, welche kein Amidodimethylanilin mehr enthielt.

Somit haben sich als mit Sicherheit nachgewiesene Spaltungsproducte Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Amidodimethylanilin ergeben.

Die beschriebenen Farbkörper zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen Acridinfarbstoffen, welche nach der synthetischen Methode von Chr. Rudolph dargestellt, als Acridinorange, Acridinroth von der Firma A. Leonhardt & Co. in den Handel gebracht werden.

Diese Methode besteht bekanntlich in den aufeinanderfolgenden Operationen der Condensation von Aldehyden mit Metadiamidverbindungen, hier primär-tertiären Metadiamidokörpern, der Abspaltung von Ammoniak aus den gebildeten Condensationsproducten und der Oxydation der entstandenen Leukacridinderivate.

Eine Folge derartiger Synthesen ist, dass sich die basischen Gruppen, wie überhaupt bei allen bisher bekannt gewordenen Acridinfarbstoffen, in Parastellung zum die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatom befinden.

Bei den in dieser Mittheilung beschriebenen Farbbasen nehmen die basischen Gruppen, wenigstens theilweise, die Metastellung zum Kohlenstoff, die Parastellung zum bindenden Stickstoffatom ein. Hierauf dürfte die fehlende Fluorescenz der Lösungen und die verhältnissmässig leichte Spaltung des Moleküls bei der Reduction zurückzuführen sein.

Die vorstehende, nach mehreren Richtungen hin ausdehnungsfähige Untersuchung wird fortgesetzt.

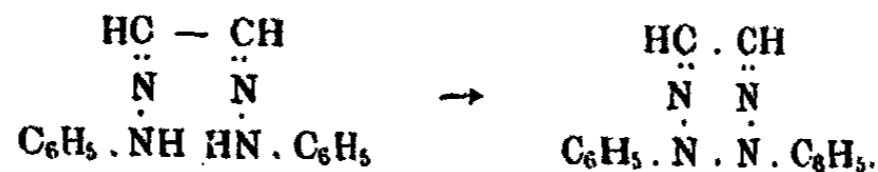
Dresden, Technische Hochschule.

206. H. v. Pechmann: Ueber die Oxydation der Hydrazone und die Bülow'sche Reaction.

(Notiz aus dem chem. Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.)

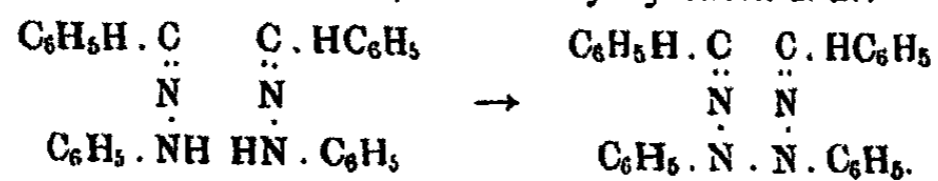
(Eingegangen am 24. April.)

Osazone gehen bekanntlich bei vorsichtiger Oxydation unter Abspaltung der beiden Imidwasserstoffe in ringförmige Tetrazone, die sogen. Osotetrazone<sup>1)</sup> über, z. B.:



Die Osotetrazone sind wohlcharakterisirte, tief roth gefärbte Verbindungen, welche, wie früher ausgeführt, als diagnostische Hilfsmittel für den Nachweis von Osazonen von Bedeutung sind. Unter anderem sind sie ausgezeichnet durch ihre Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe zu lösen, welche allerdings schnell wieder vorübergeht wegen der Unbeständigkeit der Osotetrazone gegen starke Säuren.

Wenn Hydrazone gegen Oxydationsmittel sich wie Osazone verhalten, so müssen sie unter Verkettung je zweier Moleküle Tetrazone mit offener Kette liefern, Benzaldehydhydrizon z. B.:



Dafür, dass die Reaction wirklich in diesem Sinne verlaufen kann, spricht die Beobachtung, dass bei der Oxydation der Hydrazone in concentrirter Schwefelsäure — der bekannten Bülow'schen Reaction — blaue oder ähnlich gefärbte Lösungen entstehen.

Als Oxydationsmittel für Hydrazone eignet sich nun vorzüglich Amylnitrit. Dasselbe ist nicht nur für die Ausführung der Osazonreaction dem früher benutzten Eisenchlorid oder Dichromat und Essigsäure vorzuziehen, (Glyoxalosazon und seine Homologen werden schon in der Kälte dadurch roth gefärbt), sondern es scheint auch für die Oxydation einfacher Hydrazone zweckmässig zu sein. So erhält man z. B. aus Benzaldehydhydrizon damit das eben formulirte Tetrazon direct in fast analysenreinem Zustand.

Zur Darstellung des Tetrazons übergiesst man das Hydrizon mit Aether oder Ligroin, fügt das gleiche Gewicht Amylnitrit hinzu und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich unter Entwicklung von Stickoxyd das Oxydationsproduct allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2752.



in gelben Nadelchen abscheidet. Zur Reinigung wird es aus Benzol umkrystallisirt.

Analys: Ber. für  $C_{26}H_{22}N_4$ .

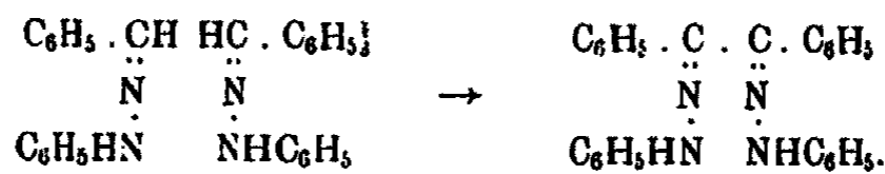
Procento: C 80.0, H 5.6, N 14.4.  
Gef. » » 79.4, » 5.7, » 14.3.

Gelbe Nadelchen, Schmelzpunkt  $190^{\circ}$ . Schwer löslich in kochendem Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv blau und in der Nüance von der blauen Lösung nicht zu unterscheiden, welche das Hydrazone des Benzaldehydes bei der Bülow'schen Reaction giebt. Es ist daher wahrscheinlich, dass diese Reaction auf der Bildung von Tetrazonen beruht; bei secundären Hydrazone müsste dann dabei ein an Stickstoff gebundener Kohlenwasserstoffrest weg oxydirt werden.

Das Tetrazon muss die angeführte Constitutionsformel besitzen, weil es beim Aufkochen mit Phenylhydrazin wieder zu Benzaldehydhydrazone reducirt wird, gleich wie die Osotetrazone unter denselben Bedingungen in Osazone übergehen. Das so entstehende Benzaldehydhydrazone schmilzt bei  $152.5^{\circ}$  und giebt wieder die Bülow'sche Reaction, wodurch seine Identität festgestellt ist.

Nach dem Vorhergehenden und anderweitigen Beobachtungen von Japp und Klingemann<sup>1)</sup> über die Oxydation der Aldehydhydrazone können letztere in zweierlei Weise unter Verdoppelung des Moleküls oxydirt werden:

1) Durch Einwirkung bestimmter Oxydationsmittel unter Abspaltung des Imidwasserstoffes und Stickstoffbindung zu Tetrazonen;  
2) durch Erhitzen unter Luftzutritt unter Abspaltung des Aldehydwasserstoffes und Kohlenstoffbindung zu Osazonen. Aus Benzaldehydhydrazone entsteht so, wie nach den Erfahrungen der genannten Chemiker an anderen Hydrazone zu erwarten war, Benzylsazon vom Schmelzpunkt  $225^{\circ}$ :



Durch Combination der beiden Reactionen müssen Aldehydhydrazone zu Osotetrazonen oxydirbar sein.

Die äussere Veranlassung zur Publication der vorstehenden Beobachtung ist eine Mittheilung von Minunni<sup>2)</sup> über ein Oxydationsproduct des Benzaldehydhydrazons, welches daraus durch Einwirkung von Quecksilberoxyd entsteht und möglicherweise mit dem erwähnten Tetrazon identisch sein konnte. Da Minunni den Körper nicht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 222.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 22, 217.

näher charakterisirt, überdies 179 — 180° als Schmelzpunkt angiebt, habe ich seinen Versuch wiederholt und festgestellt, dass das Oxydationsproduct bei 190° schmilzt, von concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgenommen wird und demnach wie übrigens auch *Minunni* annimmt, das oben beschriebene Tetrazon darstellt.

Eine andere Bildungsweise des Tetrazons ist zufälligerweise von Hrn. L. Frobenius beobachtet worden. Als derselbe Nitrosophenylhydrazin auf Benzaldehyd einwirken liess, erhielt er nicht das Nitrosamin des Benzaldehydhydrazons,  $C_6H_5CH:N.N(NO)C_6H_5$ , sondern das Tetrazon vom Schmelzpunkt 190°. Diese Reaction ist so zu erklären, dass das zunächst entstehende Nitrosamin hydrolytisch in salpetrige Säure und Hydrazon gespalten und letzteres dann durch die salpetrige Säure weiter zu Tetrazon oxydirt wird.

Amylnitrit wird wohl auch in anderen Fällen als Oxydationsmittel zu empfehlen sein, namentlich wenn es sich darum handelt, Wasser und ähnliche Lösungsmittel auszuschliessen.

Hrn. Dr. K. Jenisch habe ich für die Ausführung der vorstehenden Versuche wieder bestens zu danken.

#### 207. Lothar Meyer: Ein kleines Laboratoriums-Luftthermometer.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

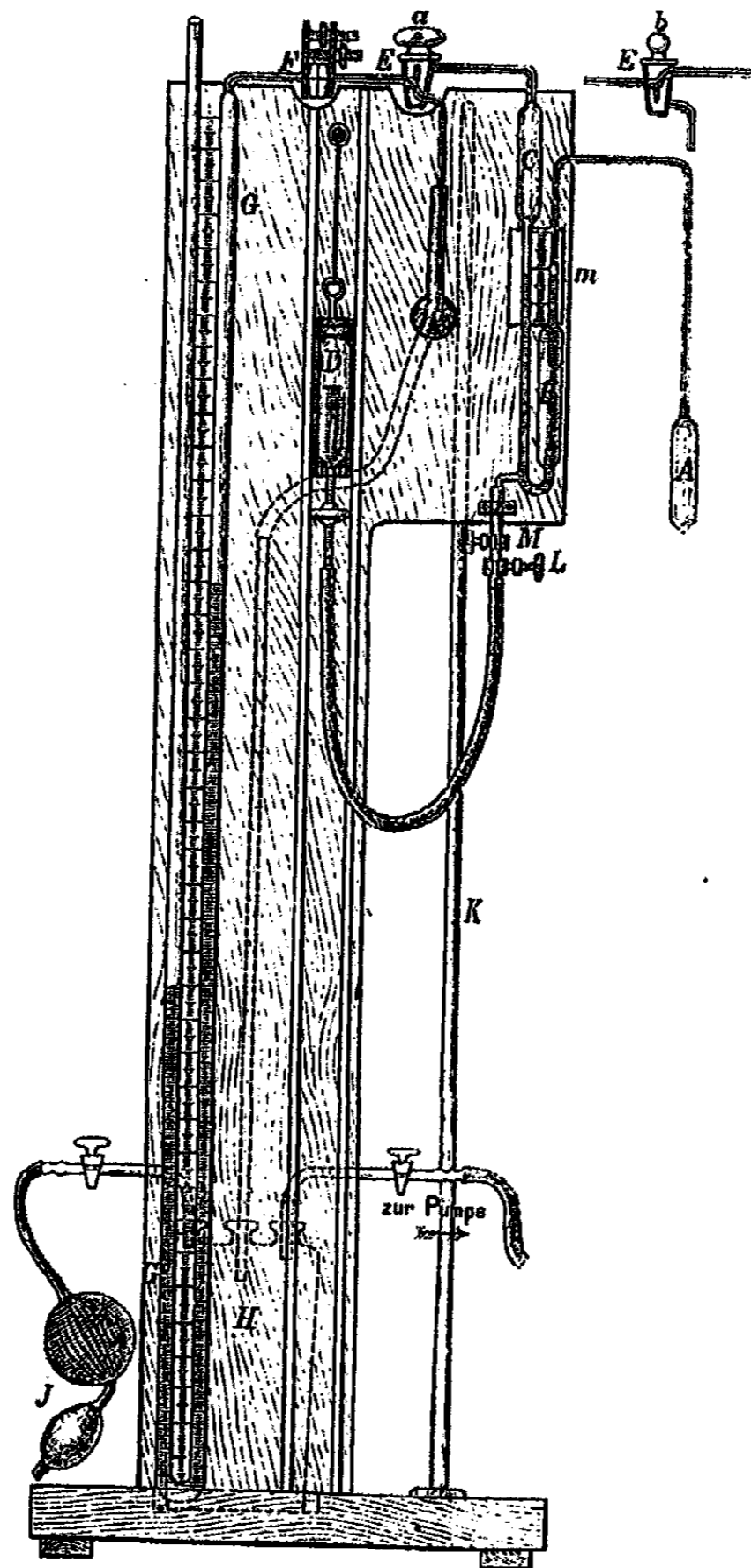
(Eingegangen am 28. April.)

Vor einigen Jahren hat J. T. Bottomley<sup>1)</sup> ein Luftthermometer beschrieben, das ich in etwas abgeänderter Form seit längerer Zeit benutze und bequem gefunden habe. Da die von mir getroffenen Aenderungen sich mir bewährt haben, möchte ich den Apparat hier kurz beschreiben und abbilden.

Das trockene Luft oder besser Stickstoff enthaltende eigentliche Thermometergefäss *A* steht durch ein nur einige Zehntel Millimeter weites Rohr in Verbindung mit dem Gefässe *B*, das auf seinem oberen nur 1 mm im Lichten messenden Stücke eine eingeritzte Marke *m* trägt. Man kann diese Marke nicht auf der engen Capillare anbringen, weil sich hier das Quecksilber nicht richtig einstellen würde. Die Marke wird aber recht weit oben an *B* angebracht, um den schädlichen Raum möglichst zu verkleinern. Das Gefäss *B* steht durch ein ebenfalls 1 mm weites Rohr mit *C* in Verbindung und durch einen dickwandigen engen Gummischlauch mit dem Quecksilber enthaltenden Gefässe *D*. Letzteres ist auf einem Stücke Kork befestigt,

<sup>1)</sup> Phil. Mag. Aug. 1888, 26, 149.

welches an einer Schuur hängend zwischen zwei Holzleisten beweglich ist. Die Schnur geht durch eine in das hölzerne Stativ eingesetzte



kurze Glasröhre und ist auf der Rückseite des Stativs durch eine Feder festgeklemmt. C trägt oben den Dreiweghahn E, den mir

Hr. Franz Müller, Dr. H. Geisslers Nachf., mit bekannter Kunstfertigkeit hergestellt hat. Dieser Hahn führt durch eine wagrechte enge Röhre zu dem Babo'schen Verbindungsschliff *P*<sup>1)</sup> und dem Manometer *GG*, das ich offen gelassen habe, das man aber auch in seinem linken Schenkel geschlossen und luftleer gemacht anwenden könnte, um die besondere Ablösung des Barometers zu ersparen. Durch eine dritte, nach unten gehende Röhre, einen durch ein Loch des Stativs führenden dickwandigen Gummischlauch und eine lange Glasröhre steht der Hahn *E* auch mit der hinten stehenden dreihalsigen Flasche *H* in Verbindung, welche durch zwei Hähne entweder mit der Wasserloftpumpe oder einem Gummigobläse *J* verbunden werden kann. Der Apparat ist absichtlich so eingerichtet, dass das Thermometer *ABC* nur mit dem Manometer, niemals aber mit der Flasche *H* in Verbindung kommen kann. Das Manometer dagegen ist in Stellung *a* des Hahnes in Verbindung mit der zur Regulirung des Druckes dienenden Flasche *H* und in Stellung *b* mit dem Thermometer. Da das Gefäss *A* der Unveränderlichkeit wegen aus Jenaer Thermometerglas bestehen sollte, mussten auch die Theile *B*, *C* und der Hahn *E* aus demselben hergestellt werden, da sich das Thermometerglas mit anderen Sorten nicht zusammenschmelzen lässt.

Um das Luftthermometer zum Gebrauche herzustellen, werden zunächst die Gefässe *CBA* mit ganz trockener Luft oder Stickstoff gefüllt, was sich am bequemsten durch Durchleiten bewirken lässt, wenn man das untere Ende von *A* zunächst zu einer feinen, später zuzuschmelzenden Spitze auszieht. Alsdann wird dieser Theil mit dem Manometer und der Flasche *H* verbunden, nachdem man zuvor durch Oeffnen des Hahnes an *D* etwas trockenes Quecksilber hat nach *B* fließen lassen. Die dadurch in *B* abgesperrte Luft schafft man zum grossen Theile dadurch fort, dass man die Flasche *H* luftleer pumpt und das Manometer *G* abwechselnd mit ihr und dem Gefässe *C* in Verbindung setzt. Will man das Thermometer zur Messung niedriger Temperaturen benutzen, so ist es zweckmässig ein wenig mehr Luft in *A* und *B* zu belassen, als *A* bei Mitteltemperaturen und Atmosphärendruck zu fassen vermag. Nachdem genügend Luft aus *B* durch das zuerst eingelassene Quecksilber ausgetreten ist, lässt man aus *D* soviel nachfließen, dass *B* bei passend eingestelltem Drucke ungefähr bis zur Marke gefüllt ist und das Quecksilber in dem anderen engen Rohre ebenfalls ungefähr in der Höhe der Marke steht. Alsdann wird

<sup>1)</sup> Diese sehr bequeme Vorrichtung, welche die vollkommen luftdichte Verbindung beliebiger gläserner Gefässe gestattet, wurde mir schon vor mehreren Jahren von Herrn Collegen L. von Babo mitgetheilt. Mit seiner Erlaubniss habe ich sie von Hrn. Dr. J. Harker beschreiben lassen (Zeitschr. physik. Chem., 1892, 9, 684).

der Hahn an *D* geschlossen und ebenfalls der untere *L* der beiden Quetschhähne unterhalb *B* zugeschraubt.

Um eine Temperaturbestimmung auszuführen, stellt man zunächst in *H* und dem mit ihm verbundenen Manometer *G* einen Druck her, welcher jedenfalls geringer ist als der, welchen die Luft im Thermometer bei der zu messenden Temperatur ausüben wird. Ohne diese Vorsicht könnte es leicht geschehen, dass Quecksilber aus *B* nach *A* übergetrieben würde. Alsdann bringt man *A* in den Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll. Um dies bequem ausführen zu können, ist auf dem Fusse des Thermometers die Eisenstange *K* eines gewöhnlichen Bunsen'schen Stativs angebracht, an welche in der Figur weggelassene Ringe und Klemmen so befestigt werden können, dass *A* gerade in die Mitte eines in einen solchen Ring eingehängten doppelten Becherglases gestellt werden kann. Um das Quecksilber jetzt auf die Marke *m* einzustellen, wird der Druck in *C* allmählich gesteigert. Dies geschieht durch Einlassen oder Einblasen von Luft in die Flasche *H*, und Verbinden derselben mit dem Manometer *G*. Da hierbei allemal nur eine geringe Menge Luft in den oberen Theil von *G* gelangt, so ist keine Gefahr vorhanden, dass bei der Verbindung von *G* mit *C* das Quecksilber aus *B* nach *A* hinüber geschleudert werde, was leicht eintreten könnte, wollte man *C* unmittelbar mit *H* verbinden. Trotzdem kann man sehr schnell den richtigen Druck in *C* erhalten, indem man den Hahn *E* wiederholt abwechselnd in Stellung *a* und *b* bringt. Die letzte feine Einstellung auf die Marke *m* macht man durch Anziehen oder Lockern der halb offenen Klemme *M*, welche auf das Quecksilber im Gummischlauche drückt. Befindet sich in *B* genau die richtige Menge desselben, so stellt sich jetzt auch im anderen Schenkel das Metall so hoch wie bei *m*. Da dies indessen schwer zu treffen ist, so habe ich hinter *m* eine kleine Millimeter-Scala angebracht, an welcher der Unterschied des Standes in beiden Schenkeln abgelesen werden kann. Ausserdem ist noch das Barometer und der Stand des Manometers *G* abzulesen. Um letzteres bequem und ohne Fernrohr genau ausführen zu können, habe ich hinter dem Manometer eine in den Silberbelag einer Spiegelglasplatte eingeritzte Millimetertheilung<sup>1)</sup> in das Holz des Gestelles einlegen lassen, auf der man den Stand des Quecksilbers bei derjenigen Stellung des Auges abliest, bei welcher die Kuppe und ihr Spiegelbild in derselben Horizontalen liegen. Die Summe der drei auf 0° reducirten Ablesungen des Barometers, des Manometers *G* und des Standes bei *m* ergibt den Druck, dem die Luft in *A* ausgesetzt ist.

<sup>1)</sup> Von Hrn. Berberich, Präparator des physikalischen Institutes der Universität München, in sehr sauberer Ausführung und sehr preiswürdig zu beziehen.

Dieser Druck wäre proportional der absoluten zu messenden Temperatur, wenn nicht der kleine schädliche Raum oberhalb  $m$  und in der Capillare wäre. Dieser Raum ist aber so klein, dass man seinen Einfluss fast vernachlässigen kann.

Zur Prüfung des Instrumentes habe ich die in nachstehender Tafel zusammengestellten Beobachtungen ausgeführt. In Spalte I ist die Nummer der Beobachtung, in Spalte II die Lufttemperatur  $t_1$ , in Spalte III die mit einem corrigirten Quecksilberthermometer gemessene oder, für die Versuche beim Siedepunkte des Wassers, für den Barometerstand berechnete wirkliche Temperatur  $t$  des Gefässes  $A$ , in Spalte IV die aus dieser berechnete absolute Temperatur  $272.6 + t^1$ , in Spalte V der auf  $0^\circ$  reducirte Druck  $P$  angegeben. Dieser Druck  $P$  sollte, wenn kein schädlicher Raum vorhanden wäre, der absoluten Temperatur proportional sein. Dass er dies nahezu ist, zeigt Spalte VI, in welcher der Quotient  $P:T$  angegeben ist. Dividirt man mit dem Mittelwerthe dieses Quotienten in die Werthe des Druckes in Spalte V, so erhält man die in Spalte VII angegebenen absoluten Temperaturen, welche von den wirklichen um die in Spalte VIII angegebenen Differenzen abweichen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
No.	Luft $t_1$	Temp. C. $t$	$T$ $272.6 + t$	$P$	$\frac{P}{T}$	$\frac{P}{0.00250}$	Diff.
10	+ 0.4	- 0.3	272.3	0.6816	0.002502	272.6	+0.3
6	18.3	+ 0.05	272.6	0.6866	0.002518	274.6	+2.0
7	18.7	+ 0.03	272.6	0.6807	0.002497	272.3	-0.3
8	18.7	+ 0.02	272.6	0.6815	0.902499	272.6	0
1	18.0	0	272.6	0.6834	0.002513	273.4	+0.8
9	1.6	+ 0.9	273.5	0.6850	0.002504	274.0	+0.5
4	18.6	15.4	288.0	0.7175	0.002497	287.0	-1.0
5	17.6	16.6	289.2	0.7212	0.002494	288.5	-0.7
11	18.7	98.5	371.1	0.9231	0.002487	369.2	-1.9
12	18.7	98.5	371.1	0.9242	0.002491	369.7	-1.4
2	18.3	98.7	371.3	0.9241	0.002489	369.6	-1.7
3	18.5	98.7	371.3	0.9244	0.002490	369.8	-1.5
Mittel: 0.002500							

Wie zu erwarten war, zeigt das Thermometer bei  $100^\circ$  etwas zu niedrig und wird dementprechend bei sehr niedrigen Temperaturen ein wenig zu hoch zeigen. Diesen Fehler würde man durch Vergrößerung des nur ungefähr 5 cm fassenden Gefässes  $A$  bedeutend verkleinern können; indessen genügt auch so der Apparat billigen Ansprüchen, wo es auf die höchste Genauigkeit nicht ankommt.

<sup>1)</sup> Der Ausdehnungscoefficient bei constantem Druck zu 0.003668 angenommen.

**208. Emil Haase: Einige Schmelzpunktsbestimmungen.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen; mitgeteilt von Lothar Meyer).

(Eingegangen am 24. April).

Mit dem im Vorstehenden beschriebenen Luftthermometer hat Hr. Dr. Emil Haase aus Rönsahl in Westphalen im hiesigen Laboratorium schon vor längerer Zeit eine Reihe von bis dahin meist noch unbekanntem Gefrierpunkten verschiedener Stoffe bestimmt.

Die Luftfüllung des Thermometers war damals eine etwas andere. Es wurde beobachtet:

I t	II T	III P	IV P:T
— 19.0	253.6	<sup>m</sup> 0.7140	0.002816
0	272.6	0.7695	2823
+ 11.2	283.0	0.7971	2809
99.4	372.8	1.0480	2817

Die zu untersuchenden Stoffe wurden in dünnwandige enge Glasröhren eingeschmolzen und in diesen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Diese Kältemischung wurde durch allmähliches Eintragen von fester Kohlensäure in trockenen Aether erzeugt. Sie befand sich in einem etwa 3 cm weiten und 15 cm hohen dünnwandigen cylindrischen Glase, das mit Watte umgeben in ein passendes Becherglas eingestellt war. Ein dünner Brei aus fester Kohlensäure und Aether zeigte in diesem Gefässe eine Temperatur von — 75 bis 78° C., die im nicht geheizten Zimmer im Winter ziemlich lange constant erhalten wurde. Noch niedrigere Wärmegrade liessen sich auf diesem Wege nicht erzeugen. In dieses mehr und mehr abgekühlte Bad wurden ausser dem Gefässe des Luftthermometers auch die Röhren mit den zu untersuchenden Stoffen eingesenkt und zur Beobachtung von Zeit zu Zeit einen Augenblick herausgezogen. Sobald der Erstarrungspunkt erreicht war, wurde das Thermometer genau eingestellt und der Druck abgelesen. Um den Gang der Temperatur bequemer verfolgen zu können, war gewöhnlich gleichzeitig auch ein Weingeistthermometer in die Kältemischung eingesenkt. Das Schmelzen und Erstarrenlassen wurde mehrmals wiederholt, um Irrthum durch Ueberschmelzung u. s. w. zu vermeiden. Beobachtet wurden die in nachstehender Tafel angegebenen Schmelzpunkte.

Stoff	Formel	Schmelzp.
Chlorbenzol . . . . .	$C_6H_5Cl$	-44.9° C.
Brombenzol . . . . .	$C_6H_5Br$	-31.1
Jodbenzol . . . . .	$C_6H_5J$	-29.8
<i>o</i> -Chlortoluol . . . . .	$C_7H_7Cl$	-34.0
<i>m</i> -Chlortoluol . . . . .	$C_7H_7Cl$	-47.8
<i>p</i> -Chlortoluol <sup>1)</sup> . . . . .	$C_7H_7Cl$	+ 7.4
<i>o</i> -Bromtoluol . . . . .	$C_7H_7Br$	-25.9
<i>m</i> -Bromtoluol . . . . .	$C_7H_7Br$	-39.8
<i>p</i> -Bromtoluol <sup>2)</sup> . . . . .	$C_7H_7Br$	+28.2
Chloroform <sup>3)</sup> . . . . .	$CHCl_3$	-62.0
Chlorpikrin . . . . .	$CCl_3NO_2$	-64.0
Aethylenchlorid . . . . .	$C_2H_4Cl_2$	-42.0
Benzylchlorid . . . . .	$C_7H_7Cl$	-48.0
Benzotrichlorid . . . . .	$C_7H_5Cl_3$	-22.5
Benzaldehyd <sup>4)</sup> . . . . .	$C_7H_6O$	-26.0
Zinkmethyl . . . . .	$C_2H_6Zn$	-40.0
Zinkäthyl <sup>5)</sup> . . . . .	$C_4H_{10}Zn$	-28.0
Titanchlorid . . . . .	$TiCl_4$	-25.0
Arsenrichlorid . . . . .	$AsCl_3$	-16.0

Die Abkömmlinge des Benzols und Toluols waren dieselben Präparate, deren physikalische Eigenschaften von Feitler<sup>6)</sup> und Seubert<sup>7)</sup> gemessen wurden. Zu den übrigen Bestimmungen wurden möglichst reine Präparate der Sammlung des Laboratoriums entnommen.

Ferner wurde eine grosse Zahl der reinen Ester untersucht, welche seiner Zeit Schumann und mir zu unseren Versuchen über Transpiration<sup>8)</sup> und Dampfspannung<sup>9)</sup> gedient haben und deren Molecularvolumina E. Elsässer<sup>10)</sup> gemessen hat. Keiner dieser Stoffe wurde bei -75° C. fest; doch war ihr Verhalten etwas verschieden.

Dickflüssig und trübe wurden:

valeriansaures Methyl, Aethyl und Propyl,  
n-buttersaures Amyl.

Wahrscheinlich rührt die Trübung daher, dass sowohl die Valeriansäure wie der Amylalkohol, die zur Darstellung gedient hatten, leichter erstarrende Isomere enthielten.

Dickflüssig aber klar zeigten sich bei -75° die Amylester der Ameisen-, Essig- und Valeriansäure, besonders letzterer,

<sup>1)</sup> Seubert 1889.    <sup>2)</sup> Körner.    <sup>3)</sup> -70° nach Berthelot.

<sup>4)</sup> Erstarrte erst weit unter dem Schmelzpunkte.

<sup>5)</sup> -22° nach Frankland und Duppa.

<sup>6)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 1889, 4, 66.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 22, 2519.    <sup>8)</sup> Wied. Ann. 1881, 13, 1.

<sup>9)</sup> Wied. Ann. 12, 40.    <sup>10)</sup> Ann. d. Chem. 218, 302.



der gallertartig steif wurde. Auch ameisensaures Isobutyl wurde sehr dickflüssig.

Nur wenig dickflüssig wurden:

essigsames Isobutyl,  
propionsames Methyl und Aethyl,  
n-buttersames Aethyl.

Ganz unverändert flüssig erschienen

ameisensaures Methyl und Propyl,  
essigsames Methyl, Aethyl und Propyl.

Gallertartig durchscheinend wurden auch:

Anisol und Phenetol.

Dagegen blieben bei  $-75^{\circ}$  unverändert:

Aethylchlorid,  $C_2H_5Cl$ ,  
Aethylidenchlorid,  $C_2H_4Cl_2$ ,  
Aethylidenchlorobromid,  $C_2H_4ClBr$ ,  
Methylbromid,  $CH_3Br$ ,  
Trimethylenbromid,  $C_3H_6Br_2$ ,  
Kohlenoxychlorid,  $COCl_2$ ,  
Siliciumchlorid,  $SiCl_4$ ,  
Einfach-Chlorschwefel,  $S_2Cl_2$ .

Der Gefrierpunkt aller dieser Stoffe liegt also wahrscheinlich unter  $-75^{\circ}C$ . Doch ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass einzelne der Stoffe vielleicht Ueberschmelzung zeigten und daher, einmal erstarrt, vielleicht auch erst oberhalb  $-75^{\circ}$  schmelzen könnten.

Tübingen, 23. April 1893.

#### 209. L. Spiegel: Ueber Gelseminin.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Gelseminin, das Alkaloid oder vermuthlich richtiger eins der Alkaloide aus *Gelsemium sempervirens*, ist bisher chemisch wenig untersucht worden. Ursprünglich war stets nur von einem Alkaloid, Gelsemin, die Rede. Die Widersprüche, die sich in den Veröffentlichungen über dasselbe von Sonnenschein<sup>1)</sup>, Gerrard<sup>2)</sup>, Thompson<sup>3)</sup> finden, die Uebereinstimmung einzelner Angaben mit dem, was die Untersuchung des heute als Gelseminin bezeichneten Körpers ergibt, lassen aber vermuthen, dass unter dem Namen Gelsemin bald dieses, bald das zuerst von Thompson daneben auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1184.    <sup>2)</sup> Pharm. Journ. Trans. (3), 13, 641.

<sup>3)</sup> Pharm. Journ. Trans. 1887, 805.

gefundene und auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Chlorhydrate davon getrennte Gelseminin der Prüfung unterlag. Dasselbe hat sich bisher auf die Darstellung von Salzen und die Auffindung von Farbreactionen beschränkt, Versuche, die Constitution zu ermitteln, scheinen nicht unternommen worden zu sein.

Ich habe für die vorliegende Untersuchung hauptsächlich ein von der Trommsdorff'schen Fabrik hergestelltes Präparat benutzt. Dasselbe stellt ein hellgraubraunes, sehr leichtes Pulver von intensiv bitterem Geschmack dar, in welchem ich keine krystallinische Structur zu erkennen vermochte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser. Wird die nicht zu verdünnte alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet es sich zunächst ölig ab und erhärtet allmählich, ohne zu krystallisiren; wird nur so viel Wasser zugefügt, dass es eben noch gelöst bleibt, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so hinterbleibt es, ebenso wie beim Verdunsten der Lösung in absolutem Alkohol oder Chloroform, als klarer farbloser oder etwas gelblicher Syrup, der bald erhärtet und nur geringe Andeutungen von Krystallisation zeigt. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt es in Form eines weissen Belages. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung auf; bringt man an den Rand einer solchen Lösung ein Kryställchen von Kaliumbichromat, so bildet sich von diesem aus ein zuerst hell rosarother bis violetter, schnell röthlichbraun und nach längerer Zeit intensiv grün werdender Streifen. In concentrirter Salpetersäure löst es sich zunächst ebenfalls farblos, die Lösung wird aber sehr bald röthlich und schliesslich, besonders beim Erwärmen, dunkelgrün.

Das aus Lösungen der gereinigten Salze gefällte Alkaloid bildet ein rein weisses, völlig amorphes Pulver, in allen sonstigen Eigenschaften mit dem obigen übereinstimmend. Nur liegt der Schmelzpunkt etwas höher. Während Trommsdorff's Präparat gegen  $100^{\circ}$  sintert und bei  $110$ — $112^{\circ}$  schmilzt, tritt bei dem aus reinen Salzen gefällten das Sintern bei  $105^{\circ}$ , das Schmelzen gegen  $120^{\circ}$  ein. Eine gleichzeitig eintretende theilweise Zersetzung lässt den Schmelzpunkt nicht mit voller Schärfe erkennen.

Die Fällung kann durch freie oder kohlensaure Alkalien, wie auch durch Ammoniak geschehen; hierbei ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels möglichst zu vermeiden, da die Base darin löslich ist. Es empfiehlt sich, Natriumcarbonat zur Fällung zu verwenden, da auch ein Ueberschuss desselben erst bei längerer Digestion erhebliche Mengen aufzulösen vermag. Während, wie erwähnt, beim Erhitzen des Gelseminins für sich schon wenig oberhalb  $100^{\circ}$  Zersetzung eintritt, scheint es beim Schmelzen mit Aetzkali keine Veränderung zu erleiden.

Das Chlorhydrat ist leicht krystallisirt zu erhalten. Es scheidet sich nahezu quantitativ ab, wenn die concentrirte alkoholische Lösung

des Gelseminins mit concentrirter Salzsäure versetzt wird. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol in der Kälte fast gar nicht und auch bei Siedehitze erst in 125 Theilen. Das Salz wird zur Reinigung am besten in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, mit dem vierfachen Volum absoluten Alkohols versetzt, das Ganze nötigenfalls filtrirt und dann mit dem gleichen Volum Aether versetzt. Die anfangs entstehende Trübung macht, wenn das Gefäss verschlossen stehen bleibt, alsbald einer reichlichen Krystallisation Platz, wobei sich das Salz in wasserhellen mikroskopischen, vielfach concentrisch gruppirten Säulchen oder Prismen abscheidet. Grössere, stark glänzende Krystalle erhält man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Gelseminins. Das Salz ist bei  $330^{\circ}$  noch nicht geschmolzen, bräunt sich aber bei dieser Temperatur.

Das Bromhydrat scheidet sich beim Versetzen der Chlorhydratlösung mit Bromkaliumlösung in Form kleiner weisser Krystallschuppen aus, während das Jodhydrat als dicker, wolkiger, zu Anfang oft ölig, kaum krystallinischer Niederschlag ausfällt. Beide Salze erleiden beim Versuche, sie umzukrystallisiren, Zersetzung.

Das Sulfat ist in Wasser, wie in Alkohol sehr leicht löslich und konnte auch durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether nur in Form missfarbiger Flocken erhalten werden.

Am leichtesten und schönsten krystallisirt das Nitrat. Schwemmt man Gelseminin mit Wasser auf und fügt vorsichtig Salpetersäure hinzu, bis sich alles gelöst hat, wobei eine geringe spontane Erwärmung stattfindet, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung kleiner Krystalle. Dieselben sind in heissem Alkohol schwer löslich, scheiden sich aber nach erfolgter Lösung beim Erkalten nur langsam ab; die so erhaltenen Krystalle sind sehr schön ausgebildet, meist in Octaëder- oder Tetraëderform, stark lichtbrechend; auch aus heissem Wasser lässt sich das Salz umkrystallisiren, wobei es in Säulenform erhalten wird. Das Salz schmilzt bei  $188^{\circ}$  unter Zersetzung. Es wird auch durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Salpeter erhalten.

Durch Platinchlorid entsteht in der concentrirten Lösung des Chlorhydrats ein hellgelber bis braungelber, amorpher Niederschlag. Derselbe ist in reinem Wasser wie in Alkohol ziemlich löslich, zersetzt sich aber auch beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösungen; bei Zufügung von Salzsäure scheint das Platinsalz aus Wasser krystallisirt erhalten werden zu können.

Goldchlorid giebt einen bräunlichen amorphen Niederschlag.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden eine grössere Anzahl Analysen der freien Base (im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet), des Chlorhydrats und

des Nitrats ausgeführt. Es ist bisher für das Gelseminin als vom Gelsemin unterschiedenen Körper keine Formel ermittelt worden, dagegen waren Sonnenschein's und Gerrard's Formeln für »Gelsemin« in Betracht zu ziehen. Die des Ersteren,  $C_{22}H_{26}N_2O_4$ , stimmt mit den Analysen nicht überein, während sich Gerrard's Formel,  $C_{24}H_{28}N_2O_4$ , damit vereinbaren lässt, andererseits aber die Werthe ebenso gut und theilweise besser für die Formel  $C_{22}H_{26}N_2O_3$  passen. In der folgenden Zusammenstellung sind von den zahlreichen in Betracht kommenden Analysen nur die weitest auseinanderliegenden Werthe angeführt.

## I. Freie Base.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_4$ .			
Proc.:	C 70.58,	H 6.86,	N 6.86.
Gef. »	» 71.0 bis 71.2,	» 7.2,	» 7.24.
Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_3$ .			
Procente:	C 72.13,	H 7.10,	N 7.6.
Gef. »	» 71.0 bis 71.2,	» 7.2,	» 7.24.

II. Chlorhydrat<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot ClH$ .			
Procente:	C 64.79,	H 6.52,	N 6.29, Cl 7.98.
Gef. »	» 65.0 bis 66.08,	» 6.7 bis 7.3,	» 6.5, » 8.87.
Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot ClH$ .			
Procente:	C 65.59,	H 6.71,	N 6.95, Cl 8.82.
Gef. »	» 65.0 bis 66.08,	» 6.7 bis 7.3,	» 6.5, » 8.87.

## III. Nitrat.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot NO_3H$ .			
Procente:	C 61.14,	H 6.15,	N 8.92.
Gef. »	» 61.5 bis 62.0,	» 6.0 bis 6.7,	» 9.74.
Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot NO_3H$ .			
Procente:	C 61.54,	H 6.29,	N 9.79.
Gef. »	» 61.5 bis 62.0,	» 6.0 bis 6.7,	» 9.74.

Die definitive Entscheidung, welche der obigen Formeln als die richtige zu bezeichnen ist, kann erst die Erforschung der Constitution bringen. Ich habe in dieser Richtung einige Versuche angestellt, welche einerseits in Folge der geringen, vorläufig zur Anwendung ge-

<sup>1)</sup> Es wurden die verschiedensten Fractionen der Krystallisation, ferner ein von der Firma Merck bezogenes krystallisiertes Präparat, das sich im Aeussern, der Analyse sowie der Beschaffenheit aller daraus dargestellten Verbindungen identisch erwies, analysirt. Bei sehr langem Trocknen zeigten alle diese Präparate einen noch etwas höheren Kohlenstoffgehalt (bis zu 67 pCt.), während der Wassergehalt kaum verändert erschien: wahrscheinlich war dann eine geringe, äusserlich nicht wahrnehmbare Zersetzung unter Verlust von Salzsäure vor sich gegangen.

langten Substanzmengen, andererseits in Folge der schwierigen Reinigung eines Theils der erhaltenen Producte noch keinen Aufschluss zu geben vermögen, immerhin aber andeuten, in welcher Richtung ein solcher zu erwarten ist; ich möchte deshalb heute schon Einiges darüber mittheilen.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Gelseminin.

Dieselbe wurde behufs Prüfung auf das Vorhandensein von Methoxylgruppen nach Zeisel's Verfahren vorgenommen und ergab das vollständige Fehlen solcher Gruppen.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Gelseminin.

Eine Anflösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat reagirt mit Gelseminin selbst bei mehrstündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf 100° nur ausserordentlich schwach; es bildet sich neben unverändertem Alkaloïd in geringer Menge ein undeutlich krystallisirender Körper, der für die Analyse in genügender Reinheit bisher nicht erhalten wurde. Jedenfalls scheint die hier vorliegende Reaction nicht durch eine COH- oder Carbonyl-Gruppe bedingt zu sein, sondern eher durch eine Säureanhydridgruppe CO . O . CO. Hierfür spricht, dass die Reaction leichter bei Einwirkung von freiem Phenylhydrazin zu verlaufen scheint, ferner die Löslichkeit des Alkaloïds in Alkalien, und, wie vorher erwähnt, auch bei längerer Digestion mit Alkalicarbonaten.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Gelseminin.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Gelseminin etwa 1 Mol. Jodmethyl und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt fast momentan Abscheidung schöner Krystallnadeln ein. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, hinterbleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe, fast ölige Masse, die beim Anreiben mit wenig absolutem Alkohol krystallisirt. Sie lassen sich schwer aus Alkohol, in welchem sie auch in der Hitze wenig löslich sind, umkrystallisiren und scheiden sich am schönsten aus heissgesättigter wässriger Lösung aus. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 285°, doch tritt bei dieser Temperatur gleichzeitig Zersetzung ein.

Die Analysen der bei 110—120° getrockneten Substanz ergeben Zahlen, welche für den Eintritt von 1 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Constitutionswasser in das Molekül  $C_{24}H_{28}N_2O_4$  resp.  $C_{22}H_{26}N_2O_3$  sprechen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot CH_3J + 2 H_2O$ .			
	Procente: C	51.09,	H 5.97.
Gef.	»	» 50.84 bis 51.23,	» 5.8 bis 6.2.
Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot CH_3J + 2 H_2O$ .			
	Procente: C	50.73,	H 6.06.
Gef.	»	» 50.85 bis 51.23,	» 5.8 bis 6.2.

Bei höherem Erhitzen, über 135° hinaus, findet weitere Gewichtsabnahme statt und stellen sich hierbei noch zwei Punkte heraus, an denen das Gewicht auch nach mehrstündigem Erhitzen constant bleibt. Der erste liegt bei 140—145°, nach Verlust von etwa 1 Mol. Wasser (gef. 3.54 pCt., ber. 3.07 resp. 3.31 pCt. Abnahme), der zweite bei 160° nach Verlust von etwa 1½ Mol. (gef. 5.32, ber. 4.61 resp. 4.96 pCt. Verlust). Es findet dann bei höherem Erhitzen noch weitere Gewichtsabnahme statt (nach 2 Stunden bei 175° insgesamt 5.87 pCt.), doch wurde eine von 160° an sich bemerkbar machende Bräunung der Substanz so stark, dass weiteres Erhitzen nicht rathsam erschien. Dass bis 160° wenigstens keine weitergehende Zersetzung stattgefunden hatte, bewies die Analyse.

Analyse: Bor. für Jodmethylat + ½ H<sub>2</sub>O.

Procente: C 53.67 bzw. 53.38, H 5.72 bzw. 5.80.

Gef. » 53.32, » 6.0.

Das Jodmethylat zeigt das Verhalten eines Ammoniumjodides. Es reagirt neutral und wird weder durch Alkalicarbonat noch durch freies Alkali zersetzt. Die Lösung in Natronlauge giebt zwar nach genügender Concentration eine ölige Ausscheidung, allein diese geht nach kurzem Stehen, schneller beim Reiben, in die Krystalle des unveränderten Salzes über. Dagegen wird die wässrige Lösung durch feuchtes Silberoxyd zersetzt. Aus dem durch Schwefelwasserstoff entsilberten Filtrat hinterbleibt beim vorsichtigen Verdunsten, gleichviel ob im Exsiccator über Schwefelsäure oder im Vacuum oder auch an freier Luft ein heller Syrup mit etwas Tendenz zur Krystallisation, die aber durch das vollständige Erhärten der Masse unterdrückt wird.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird das Jodmethylat gespalten in eine flüchtige ölige Base von fischartigem Geruch, welche ein in Wasser leicht lösliches, beim Verdunsten der Lösung über Aetzkali in weissen harten Krystallwarzen hinterbleibendes Chlorhydrat liefert, und in einen dunkel gefärbten, gleichfalls stickstoffhaltigen Körper. Beide sind noch näher zu untersuchen.

#### Oxydationsversuche.

Durch Kaliumpermanganat wird das Gelseminin sehr leicht angegriffen. Es wurde bisher neben einem amorphen gelbbraunen Product eine geringe Menge einer fast oder ganz farblosen Säure erhalten, deren Reindarstellung und Analyse erfolgen soll, sobald ich mit grösseren Mengen des Ausgangsmaterials vorgehen kann.

Verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Wärme neben einer Anzahl gelber, rother und brauner Producte von wenig charakteristischen Eigenschaften stets eine hellgelbe, in heissem Alkohol, allerdings schwer, lösliche, beim Erkalten sich undeutlich krystallinisch ab-

scheidende Säure, die beim Erhitzen sich dunkler färbt, aber bei 350° noch nicht schmilzt. Ihre Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel  $C_{17}H_{20}N_3O_8$ .

Analyse: Ber. Procente: C 51.77, H 5.07, N 10.66.  
Gef. » » 51.42, » 5.05, » 12.31.

Gegen concentrirte Salpetersäure scheint diese Säure sehr beständig zu sein.

Dagegen erleiden die dunkleren Oxydationsproducte durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure eine weitere Veränderung unter Bildung einer nahezu rein weissen, aus Alkohol krystallisirbaren Substanz.

Ich hoffe, über die hier skizzirte Arbeit bald Näheres mittheilen zu können und bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

## 210. A. Ladenburg: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen.

[III. Mittheilung.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 24. April.)

Ehe ich auf die Beschreibung der Fortsetzung meiner Versuche eingehe, muss ich hier über eine Wiederholung der Darstellung des Hydrotropins berichten, die ich aus, durch das Quecksilbersalz gereinigtem,  $\alpha$ -Picolin ausführte, um die früher angegebenen Eigenschaften desselben zu controliren. Inzwischen hat nämlich Lipp das  $\nu$ -Methyl-pipecolylalkin auf einem etwas anderen Weg dargestellt, und dabei für dasselbe einen anderen Siedepunkt und wesentlich andere Schmelzpunkte der Salze gefunden und vermuthet, dass meine Base nicht rein gewesen sei.<sup>2)</sup>

Ich habe aber bei der Darstellung mit chemisch reinem Picolin meine früheren Angaben durchaus bestätigt gefunden. Den Siedepunkt des Hydrotropins fand ich wieder bei 225°–226°, also 10° höher als Lipp. Der Schmelzpunkt des Quecksilberdoppelsalzes wurde bei 207°–210° gefunden (früher bei 214°), die Analyse desselben lieferte eine neue Bestätigung der früher angegebenen Formel  $C_8H_{17}NOHCl, 5 HgCl_2$

Analyse: Ber. Procente: Hg 65.21,  
Gef. » » 65.15,

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 22, 2583 und 24, 1619.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2199.

während die von Lipp für sein Quecksilbersalz, dessen Schmelzpunkt bei 165°—166° liegt, angenommene Formel,  $C_8H_{17}NOHCl, 6HgCl_2$ , 66,51 pCt. verlangt.

Daraus geht hervor, dass entweder die Lipp'sche Base nicht rein war, oder dass dieselbe mit dem Hydrotropin nicht identisch, sondern isomer ist. Im letzteren Fall könnte man an Stereoisomerie denken, und müsste diese in ähnlicher Weise auffassen, wie ich die Isomerie zwischen Coniin und Isoconiin gedeutet habe.

#### $\nu$ -Methylvinylpiperidin. $C_8H_{15}N$ .

Schon in meiner letzten Mittheilung habe ich auf die grosse Aehnlichkeit des Hydrotropins mit dem Tropin hingewiesen. Zur Vervollständigung der dort mitgetheilten Thatsachen habe ich jetzt die Einwirkung wasserentziehender Mittel, besonders der conc. Schwefelsäure auf das Hydrotropin studirt, welche mich bei dem Tropin zur Entdeckung des Tropicidins geführt hat.

Auch bei dem Hydrotropin verläuft die Reaction durchaus ähnlich, und man erhält das  $\nu$ -Methylvinylpyridin, eine Base, die dem Tropicidin in ihren Eigenschaften wieder sehr nahe steht. Man hat:



Zur Darstellung des  $\nu$ -Methylvinylpyridins,  $C_5H_9(C_2H_5)NCH_3$ , wird Hydrotropin mit dem halben Gewicht Eisessig verdünnt, dann langsam und unter Kühlung die zweifache Menge conc. Schwefelsäure zugesetzt und mehrere Stunden auf 190° erhitzt. Das Product wird nach dem Erkalten in Wasser eingetragen und mit überschüssiger Natronlauge destillirt, wobei die entstandene Base als in Wasser nicht leicht lösliches Oel überging. Da die weiteren Versuche ergaben, dass durch Abspaltung der Methylgruppe kleine Mengen einer sekundären Base gebildet worden waren, so wurde das Destillat mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumnitrit behandelt. Das gebildete Nitrosamin wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung, nach Entfernung des Aethers, die Base durch Destillation mit Kali übergetrieben, aus dem Destillat durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet.

Das  $\nu$ -Methyl- $\alpha$ -Vinylpyridin ist eine farblose, flüssige Base, die etwa im gleichen Volum Wasser löslich ist und bei 159°—162° siedet. (Tropicidin siedet bei 162°). Ihr Geruch ist dem des Coniins und Tropicidins sehr ähnlich, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8H_{15}N$ .

Analyse: Ber. Procente: C 76.80, H 12.0, N 11.20.  
Gef. » » 77.01, 76.74 » 12.39, 12.17 » 11.06.



Das Platinsalz bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser octaëdrisch aussehende Krystalle, welche bei 197°—198° wie Tropidinplatin schmelzen und der Formel  $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$  entsprechen:

Analyse: Ber. Procente: C 14.57, H 2.42, Pt 29.52.  
Gef. » 14.39, » 2.59, Pt 29.73.

Das Goldsalz fiel ölig, erstarrte aber bald.

#### Oxydation des Hydrotropins durch Chloranil.

Schon in der letzten Mittheilung habe ich das aus dem Hydrotropin durch Ferricyankalium entstehende Oxydationsproduct beschrieben. Seit jener Zeit habe ich eine ganze Reihe anderer Oxydationsmittel auf Hydrotropin einwirken lassen, wie Chlorkalk, Brom und Natron, Kaliumpermanganat, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chromsäure, Goldchlorid, Chloranil u. s. w. Da bei allen diesen Versuchen das gewünschte Ziel, die Darstellung des Tropins, nicht erreicht wurde, so wird es hier genügen, wenn ich auf die Resultate eines solchen Versuches etwas näher eingehe, und die Oxydation durch Chloranil beschreibe.

8 g Hydrotropin wurden in wässriger Lösung mit 12.6 g Chloranil unter Rückflusskühlung so lange gekocht, bis das Oxydationsmittel fast vollständig verschwunden war. Dann wurde vom zurückgebliebenen Chloranil und gebildeten Chlorhydrochinon filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde mit Natron stark übersättigt und wiederholt mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt. Nach der Destillation des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel, das in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser bildete das Goldsalz grobkörnige Krystalle vom Schmelzpunkt 186 bis 188° (Tropingold schmilzt bei 202°). Die Zusammensetzung stimmt annähernd auf die Formel  $C_8H_{15}NOHClAuCl_3$ .

Analyse: Ber. Procente: C 19.98, H 3.33, Au 40.96.  
Gef. » » 20.18, » 3.94, » 40.67.

Da alle Versuche, aus dem Goldsalz ein krystallisirtes Platinsalz darzustellen, scheiterten, so wurde es in ein Quecksilbersalz verwandelt. Dies fällt als schwer löslicher, gut krystallisirter Niederschlag aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 207 bis 208° und das Aussehen und die Zusammensetzung von Tropinquecksilber hatte, dessen Schmelzpunkt aber bei 246° liegt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}NOHCl, 6HgCl_2$ .  
Procente: C 5.32, H 0.88, Hg 66.58.  
Gef. » » 5.06, » 1.17, » 66.40.

Oxydation von Benzoylhydrotropin durch Wasserstoffsuperoxyd.

Die ungenügenden Resultate, welche mir die Oxydation des Hydrotropins geliefert haben, führten mich zu der Ansicht, dass sich die Reaction nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich auf die Wasserstoffatome des Piperidinkerns beschränke, sondern dass auch Wasserstoffatome der Seitenkette dem Molekül entzogen würden, so dass also die Oxydationsproducte Gemenge seien, unter denen sich der dem Alkin entsprechende Aldehyd finde. Um die Bildung des letzteren womöglich zu verhindern, habe ich daher in der Folge nur noch den Benzylester des Hydrotropins der Oxydation unterworfen.

Dieser Benzylester, der bisher noch nicht beschrieben wurde, wird erhalten, wenn man das  $\nu$ -Methyl- $\alpha$ -pipercolylalkin, in viel Wasser gelöst, nach und nach und unter fortwährendem starken Schütteln mit der 3fachen Menge Benzoylchlorid versetzt, und so lange Erwärmung eintritt mit Eiswasser kühlt. Sobald das Chlorid vollständig zerlegt ist, wird durch wiederholtes Schütteln mit Aether die gebildete Benzoesäure entfernt, und dann aus alkalischer Lösung das in Wasser sehr schwer lösliche Benzoylalkin durch Aether entzogen. Aus dem Rückstand kann man durch Zusatz von viel Natron und Ausschütteln mit Chloroform das nicht in Reaction getretene Hydrotropin wieder gewinnen. Das Benzoylhydrotropin ist ein dicker, in Wasser fast unlöslicher Syrup.

Zur Oxydation wurde u. A. die von R. Wolfenstein in meinem Institut ausgearbeitete und von so schönem Erfolg beim Piperidin verwerthete Methode benutzt<sup>1)</sup>.

Benzoylhydrotropin wurde mit der berechneten Menge 3procentigem Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz eines Stückchens Platinschwamm 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Wasserstoffsuperoxyd war dann vollständig verschwunden, und es war eine in der Kälte Kupferacetat reducirende Substanz entstanden. Die Lösung wurde nun mit viel festem Kali versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses abdestillirt. Der Rückstand ist eine in Wasser leicht lösliche syrupöse Base.

Dieselbe liefert ein schwer lösliches krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe ward aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildet dann gut ausgebildete wasserhelle Würfel mit abgestumpften Ecken, ganz ähnlich wie Tropinquecksilber. Doch liegt ihr Schmelzpunkt bei 210°, während das Tropinsalz bei 246° schmilzt. Sie besitzen auch die Zusammensetzung des Tropinquecksilbers  $C_8H_{15}NOHCl$ ,  $6 Hg Cl_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2777.

Analyse: Ber. Procente: Hg 66.58.  
Gef. » » 66.51.

Das aus dem Quecksilbersalz gewonnene Platinsalz war nicht zur Krystallisation zu bringen, dagegen lieferte es ein schwer lösliches krystallinisches Goldsalz, das nach 2maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 180° schmolz, aber schon bei 166° zu sintern begann. Die Analyse stimmt zur Formel des Tropingolds  $C_8H_{15}NOHClAuCl_3$ .

Analyse: Ber. Procente: C 19.98, H 3.33.  
Gef. » » 20.16, » 3.74.

Wird die durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd erhaltene Base, die ich  $\alpha$ -Tropin nennen will, durch Erwärmen mit Jodmethyl in wässriger Lösung in Methylammoniumjodür verwandelt, dann mit Chlorsilber geschüttelt, und das so erhaltene Chlorür mit Sublimatlösung gefällt, der krystallinische Niederschlag umkrystallisirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man wie beim Tropin ein krystallinisches Chlormethylat, während das des Hydrotropins ölig ist<sup>1)</sup>.

Wird das  $\alpha$ -Tropin auf dem Wasserbad mit Mandelsäure und Salzsäure einige Tage erwärmt, so erhält man das  $\alpha$ -Homatropin, welches wie das Homatropin eine kurze mydriatische Wirkung auf das Auge ausübt, während Hydrotropin bei derselben Behandlung keine mydriatische Wirkung ausübende Base lieferte. Leider ist es mir aber nicht möglich gewesen, krystallinische Salze dieses  $\alpha$ -Homatropins darzustellen.

Aus der Gesamtheit meiner synthetischen Versuche zur Darstellung des Tropins geht hervor, dass es mir noch nicht gelungen ist, dieses selbst in reinem Zustand zu erhalten. Dagegen glaube ich ebenso bestimmt behaupten zu können, dass die von mir gewonnenen synthetischen Basen, namentlich das  $\alpha$ -Tropin, alle wesentlichen Eigenschaften des Tropins besitzen und sich namentlich von ihm durch Schmelzpunktdifferenzen und Krystallisationsfähigkeit etc. der Salze unterscheiden. Ich glaube daraus schliessen zu sollen, dass die von mir synthetisch erhaltenen Verbindungen dem Tropin chemisch sehr nahe stehende Körper sind, oder auch Gemenge von Tropin selbst mit Hydrotropin oder mit isomeren Tropinen darstellen.

Jedenfalls glaube ich die Gesamtheit dieser synthetischen Versuche, wenn sie auch zu dem gewünschten Ziel nicht geführt haben und die ich deshalb noch fortsetzen werde, als wesentliche Bestätigung meiner früher geäußerten Ansichten über die Constitution des Tropins betrachten zu dürfen, und ich kann nur bedauern, dass nicht alle Fachgenossen diese Auffassung theilen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1625.

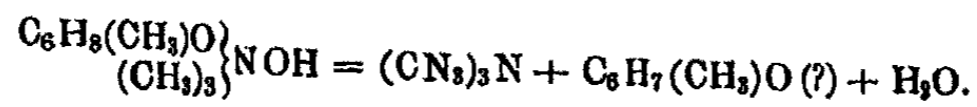
Etwas näher eingehen aber muss ich auf eine Veröffentlichung Merling's, der seine entgegenstehenden Ansichten in sehr entschiedener Weise zum Ausdruck brachte.

Zunächst hatte ich nicht die Absicht, mich auf eine Kritik seiner theoretischen Auseinandersetzungen einzulassen; nachdem aber Chemiker wie Liebermann, Einhorn u. A. seinen Ansichten zugestimmt haben, muss ich meine Zurückhaltung aufgeben, da sie falsch gedeutet werden könnte.

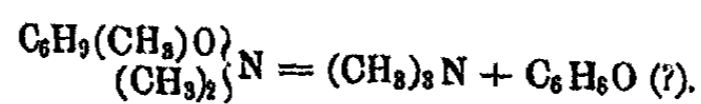
Da möchte ich zunächst Verwahrung einlegen in Bezug auf die wenig objective Auffassung, die Merling hinsichtlich unserer früheren Arbeiten über Tropin geltend macht.

Er sagt nämlich<sup>1)</sup>, dass er zuerst die Spaltungsproducte des Tropins, Tropilen,  $C_7H_{10}O$ , und Tropiliden,  $C_7H_8$ , erhalten habe und kann sich dabei nur auf folgende Angaben stützen<sup>2)</sup>:

Bei der Destillation des Dimethyltropinoxyhydrats erhält er ein in Säuren unlösliches Oel, das sich mit Brom verbindet, aber zu einer näheren Untersuchung nicht ausreicht. Er schliesst daraus, dass die von anderer Seite ausgesprochene Ansicht, wonach das Tropin ein Derivat des Pyridins sei, irrig ist und formulirt die Spaltung des Dimethyltropinoxyhydrats:



Die Zersetzung des Methyltropins soll dagegen nach folgender Gleichung verlaufen:



Und darauf allein gründet Merling seine Prioritätsansprüche bezüglich der Entdeckung jener Spaltungsproducte<sup>3)</sup>. Dabei erwähnt er den Kohlenwasserstoff gar nicht, und für den sauerstoffhaltigen Körper giebt er zwei Formeln, die offenbar nicht auf Analysen beruhen. Auch ist die letzte Gleichung ganz unrichtig.

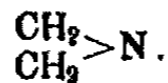
Was nun aber seine Ansichten über die Constitution des Tropins betrifft, so beruhen diese namentlich auf einer von ihm ausgeführten Untersuchung über das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff. Darin weist er nach, dass *ν*-Methylpiperidin bei weiterer Methylierung und Spaltung durch Salzsäure, entgegen den Angaben Hofmann's nicht Methylpiperidin regenerirt, sondern eine damit isomere Base, das *ν*-Methyl- $\alpha$ -Pyrrolidin erzeugt, während das homologe *ν*-Methyl- $\alpha$ -Pipicolin bei derselben Behandlung regenerirt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3110.

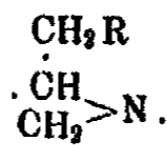
<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 1832.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 264, 320.

Deshalb glaubt Merling annehmen zu dürfen <sup>1)</sup>, dass Basen mit dem Atomcomplex



der gleichen Umwandlung wie  $\nu$ -Methylpiperidin in Pyrrolidinbasen fähig sind, dass aber von Ammoniumoxyhydraten, welche wie  $\alpha$ -Pipicolin den Complex



enthalten, zu erwarten sei, dass sie sich ähnlich wie  $\nu$ -Methyl- $\alpha$ -Pipicolin verhalten und bei der analogen Spaltung regeneriert werden.

Dieser Schluss, der am Ende der erwähnten Abhandlung noch in einer hypothetischen Form ausgesprochen wird, geht offenbar weit über die Thatsachen hinaus. Er würde erst eine Berechtigung erhalten haben, wenn er auf Piperidinderivate mit ungesättigten Alkylen ausgedehnt worden wäre.

Merling hält denselben aber schon wenige Monate später, ohne auch nur eine einzige Thatsache zu seiner weiteren Begründung beigebracht zu haben, für eine unumstößliche Thatsache.

Nach ihm ist »durch die Rückbildung von Tropidin aus Hydrochlor- $\alpha$ -Methyltropidin der Nachweis geführt, dass im Tropidin die

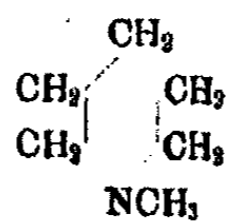
Atomgruppe  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{R} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{C} > \text{NCH}_3 \end{array}$  enthalten ist.«

In der That aber lässt sich leicht zeigen, dass Merling's Ansicht nur eine der möglichen Auffassungen, aber keineswegs bewiesen ist. Er hat doch nur festgestellt, dass  $\alpha$ -Pipicolin bei der erwähnten Reaction regeneriert wird, aber keineswegs nachgewiesen, dass solches bei  $\alpha$ -substituirten Piperidinen mit ungesättigten Radicalem nicht der Fall ist. Aus seinem Versuch kann also höchstens der Schluss gezogen werden, dass 1  $\alpha$ -Wasserstoff des Piperidins ersetzt sein muss, wenn bei der Methylierung und darauffolgenden Spaltung durch Salzsäure, die Base regeneriert werden soll. Diese Bedingung ist aber für das Tropidin bei der von mir gegebenen Auffassung für dasselbe durchaus der Fall, und es liegt somit in Merling's Versuchen kein Grund vor, die Formel des Tropidins zu verändern.

Ich will darauf noch etwas näher eingehen. Die Spaltung des  $\nu$ -Methylpiperidins fasse ich noch ebenso auf wie früher <sup>2)</sup>. Ich nehme also an, dass das  $\nu$ -Methylpiperidin,

<sup>1)</sup> Die bei dem Butallylmethylcarbinamin und bei dem Butallylmethylcarbindimethylamin gefundenen Thatsachen kommen bei der Schlussfolgerung nicht in Betracht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2038.

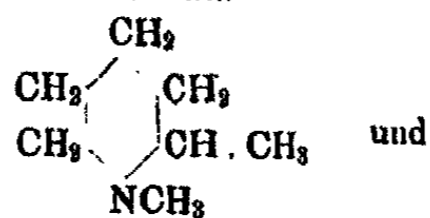


dadurch in Dimethylpiperidin verwandelt wird, dass 1  $\beta$ -Wasserstoff austritt, während der Stickstoff noch 1 Methyl aufnimmt:

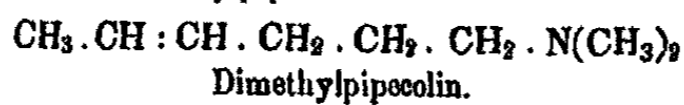


Dieser Auffassung schliesst sich jetzt Merling an<sup>1)</sup>.

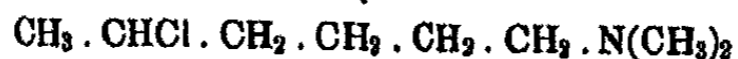
Ganz ebenso fasse ich die Umwandlung des  $\nu$ -Methylpipercolins in Dimethylpipercolin auf. Man hat



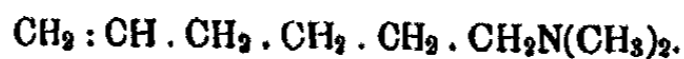
$\nu$ -Methylpipercolin.



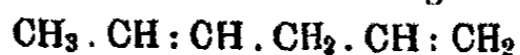
Das Chlorwasserstoffadditionsproduct erhält dann die Formel:



und daraus wird  $\nu$ -Methylpipercolin regeneriert. Hier hat Merling eine andere Auffassung gewählt, die schon, weil sie sich nicht an den analogen Vorgang im Piperidin anlehnt, weniger plausibel erscheint. Nach ihm tritt beim Pipercolin 1 Wasserstoff aus dem in  $\alpha$ -Stellung befindlichen Methyl aus, und er kommt so zu folgender Formel für das Dimethylpipercolin:

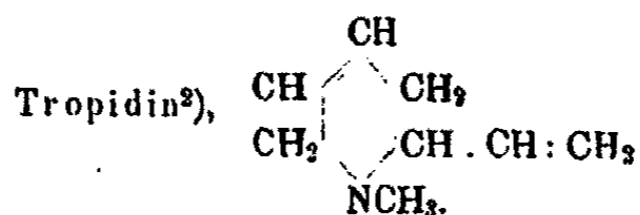


Was die von Merling bei der weiteren Spaltung des Dimethylpipercolins beobachteten isomeren Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  betrifft, so glaube ich, dass zunächst eine Verbindung von der Formel:



entsteht, die sich dann theilweise in Diallyl umlagert.

Bei dem Tropidin nehme ich einen ganz analogen Vorgang an, wie beim  $\nu$ -Methylpipercolin und erhalte folgende Formel:

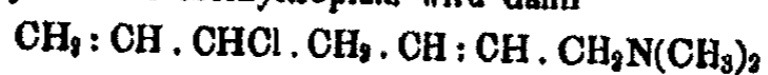


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 310.

<sup>2)</sup> Diese Formel weicht nur unwesentlich von der früher von mir vorgechlagenen ab.

Methyltropidin,  $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH} . \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

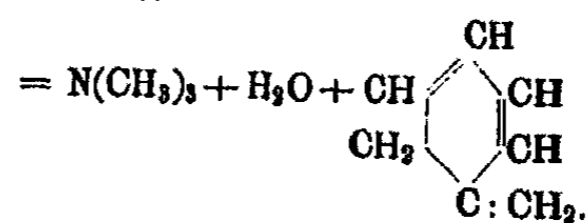
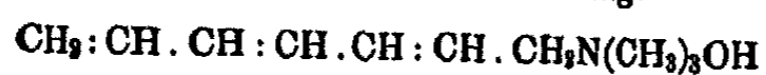
Das Hydrochlor-Methyltropidin wird dann



und daraus wird Tropidin regeneriert.

Dass das Methyltropidin nur 1 Mol. Salzsäure addirt, ist allerdings auffallend, doch kennt man viele ähnliche Thatsachen. So addiren z. B. einige Dihydroterephthalsäuren 2 At. Brom, andere 4 Atome.

Das Methyltropidin geht durch Aufnahme von Jodmethyl und Behandlung mit Silberoxyd in das Dimethyltropidinimoxyhydrat über, das durch Kochen mit Wasser in Trimethylamin, Wasser und Tropiliden zerfällt nach der Gleichung:



Ich komme also für das Tropiliden zu derselben Formel wie Merling, aus der sich ebenso wie dort die von ihm beobachteten interessanten Umwandlungen dieses Kohlenwasserstoffes in Benzylbromid und Bittermandelöl erklären.

So erhält man also eine einfache Erklärung aller bei dem Tropin beobachteten Thatsachen, indem man diesem die von mir schon lange vorgeschlagene Constitutionsformel beilegt, wonach dasselbe mit dem Coniin, den Conhydrin und namentlich den vom Piperidin ableitbaren Alkinen verwandt erscheint, mit denen es doch auch eine ausserordentliche Aehnlichkeit zeigt.

Die Merling'sche Tropinformel dagegen giebt diesem Körper eine Ausnahmstellung. Er erscheint als Derivat eines Doppelrings, der bisher in keiner anderen Verbindung angenommen worden ist<sup>1)</sup> und für dessen Existenz auch nicht eine Thatsache angeführt werden kann.

Die ohne jede Analogie dastehende Formel beruht auf Vorstellungen, die sich bisher nicht haben realisiren lassen.

Wenn man die Kekulé'sche Chinonformel als dem widersprechend hier anführen wollte, so kann ich diese Analogie doch nur als sehr entfernt anerkennen und muss hervorheben, dass ihr die Ketonformel für das Chinon als mindest gleichberechtigte Concurrentin gegenübersteht. Worauf ich aber namentlich Gewicht lege, ist, dass es bisher

<sup>1)</sup> Dass auch im Ecgonin derselbe Ring angenommen wird, widerlegt diese Behauptung nicht, da dasselbe als Tropinderivat betrachtet wird.

niemals gelingen wollte, zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffketten, oder eine Kohlenstoffkette mit einer Stickstoffkette zu verbinden.

Solange alle derartigen Versuche erfolglos bleiben, halte ich Merling's Formel für eine Fiction, jeder realen Basis baar und nicht discutirbar.

#### 211. A. Ladenburg: Berichtigung.

(Eingegangen am 24. April.)

Ich habe in meiner letzten Mittheilung (Berichte 26, 854) angegeben, dass es nicht gelungen sei, durch Weinsäure das  $\beta$ -Pipecolin zu spalten.

Nun habe ich aber unter wenig veränderten Verhältnissen den Versuch wiederholt, und fand die Base aus dem zuerst auskrystallisirenden Salz schwach linksdrehend, während die Base der Mutterlange sich als schwach rechtsdrehend erwies<sup>1)</sup>. Da das  $\alpha$ -Pipecolin nach einer früher angegebenen Methode möglichst vollständig entfernt war, dieses ausserdem eine Drehung nach der entgegengesetzten Richtung veranlassen würde, so glaube ich annehmen zu sollen, dass das  $\beta$ -Pipecolin wirklich gespalten ist, doch werden die Versuche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. — Auch habe ich in Folge dessen die Versuche zur Spaltung des Tetrahydrochinolins und ähnlicher Körper wieder aufgenommen, in der Hoffnung auch hier zu einem positiven Resultat zu gelangen.

Gleichzeitig bemerke ich, dass die (l. c.) von Wolff angegebenen Thatsachen doch kaum zu Gunsten der zweiten von mir aufgestellten Hypothese herangezogen werden können; sie finden vielmehr die einfachste Erklärung durch das Vorhandensein der 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Tetramethylpiperazin.

#### 212. Joseph Klein: Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 15. April.)

Die unter obigem Titel in dem mir gestern zugegangenen Hefte 6 (S. 786) der Berichte befindliche Aeusserung des Herrn Prof. Cannizzaro zu meinen Untersuchungen über das Santonin enthält das von mir Gewünschte keineswegs. Darum muss ich die in Aus-

<sup>1)</sup> Drehungswinkel für das Decimeterrohr 0.52°.



sicht gestellte Discussion Grassi-Cristaldi's erst abwarten. Einige irrige Auffassungen des Herrn Cannizzaro sowie seine neue Constitutionsformel des Santonins möchte ich aber nicht unberührt lassen.

Sowohl in der citirten Mittheilung in den Berichten wie in dem vorgestern Herrn Cannizzaro zugesendeten Sonderabdruck meiner dritten Abhandlung im Archiv der Pharmacie<sup>1)</sup> heisst es nur: »Nach Fertigstellung meiner (diesbezüglichen [Archiv]) Untersuchungen« und nicht nach Veröffentlichung meiner Untersuchungen. Meine Untersuchungen waren thatsächlich fertig gestellt, ehe die Veröffentlichung Grassi-Cristaldi's erfolgte, und wegen gewisser Schwierigkeiten am hiesigen Orte wurde ich durch die freundliche Zusendung der italienischen Literatur von Herrn Cannizzaro mit den letzten Untersuchungen Grassi-Cristaldi's zuerst bekannt gemacht. Ich werde sehr dankbar sein, wenn ich auch später die betreffende Literatur erhalten kann. Da die Gazzetta chimica erst nach dem 21. Juni 1892 erschienen ist und die Veröffentlichung über denselben Gegenstand in den Rend. d. R. Accad. d. L. am 17. Juli 1892 erfolgte, so wird wohl Niemand bezweifeln, dass es sich um eine Gleichzeitigkeit und nicht um eine Priorität gegenüber meiner unter dem 8. August 1892 datirten Abhandlung handelt. Dass erst jetzt von mir der Untersuchungen Grassi-Cristaldi's Erwähnung geschah, hat einfach darin seinen Grund, dass sich mir sonst noch keine Gelegenheit geboten hatte. —

Eine irrige Auffassung ist es, dass ich das Santonin auf den citirten Kohlenwasserstoff bezogen habe. Der aufmerksame Leser wird in der citirten Formel nur die Veranschaulichung des Uebergangs vom Kohlenwasserstoff  $C_6H_6$  in einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  gefunden haben mit der ausdrücklichen Bemerkung, dass der Kohlenwasserstoff auch eine isomere Formel haben kann. Dass es sich hier nicht um etwas Dictatorisches handelt, hat offenbar auch der Herr Referent der Berichte (Heft 6, Ref. 243) herausgelesen.

Was ich über die Photosantoninsäure und die santonige Säure denke, habe ich theilweise in meinen Abhandlungen »Ueber das Santonin I«, »Ueber das Santonin II« und »Ueber das Santonin III« ausgesprochen. Auf Versuche, die Photosantoninsäure darzustellen, muss ich nach der Eigenartigkeit der Vorschrift verzichten, und bei der Reduction des Santonins mit Jodwasserstoffsäure erhalte ich anstatt der santonigen Säure,  $C_{15}H_{20}O_3$ , die Oxysantonogensäure,  $C_{15}H_{22}O_3$ .

Meine Annahme, dass das Santonin das Lacton einer Oxy- $\alpha$ -ketonsäure ist, ist keineswegs eine beständige Idee, sondern eine Schlussfolgerung, zu welcher auf Grund der Bildung des Trichlor-subdihydrosantonigenlactons,  $C_{15}H_{13}Cl_3O_2$ <sup>2)</sup> (aus 2  $PCl_5$  + 1 Mol. San-

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1893, Heft 3. <sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1893, Heft 3, 215.

tonin) noch die Wahrscheinlichkeit kommt, dass das Santonin zu den  $\delta$ -Lactonen gehört.

Die zuletzt von Herrn Cannizzaro (diese Berichte 26, 787) gegebene Santoninformel ist ganz neu.<sup>1)</sup> Eine Diagonalbindung findet sich weder in der alten Formel Cannizzaro's noch in der Formel von Gucci und Grassi-Cristaldi. Diagonalbindung im Santonin ist vorher nur allein von mir auf Grund des Sättigungsgrades der Kohlenstoffatome angenommen worden. Die diesbezügliche Abhandlung »Ueber das Santonin II.« hat Herr Cannizzaro im Januar von mir zugeschickt erhalten. Diese Diagonalbindung ist für Herrn Cannizzaro aber auch sehr vortheilhaft; denn sie erklärt die Bildung der Dimethylphthalidcarbonsäure ohne den Zwang, den sich Cannizzaro und Gucci bei Benutzung der Formel Gucci's und Grassi-Cristaldi's auferlegt haben.

Die ganze Frage nach der Chemie des Santonins steht heute so, dass es am besten ist, wenn einerseits die italienischen Forscher und andererseits ich auf dem betretenen Gebiete ruhig weiterarbeiten. Die Schlussfolgerungen sind so grundverschieden, dass entweder die italienischen Forscher trotz ihrer zwanzigjährigen Mühe oder ich das Feld räumen müssen. Mir bleibt es immerhin auffallend, dass in der kaum  $\frac{3}{4}$ jährigen Zeit, während welcher ich veröffentliche, so grundverschiedene Schlussfolgerungen möglich waren, und zwar z. Th. auf Grund von Experimenten, welche die Herren Cannizzaro u. s. w. unter den Versuchsbedingungen nicht ausführen konnten, von mir aber glatt ausgeführt wurden. Auffallend ist auch, dass sowohl in dem Handbuch der org. Chem. von Beilstein II. Aufl., wie in dem Handwörterbuch von Ladenburg (Artikel Naphtalin) sämtliche von den italienischen Forschern aufgestellten Constitutionsformeln mit einem Fragezeichen versehen sind. Den Wunsch des Herrn Cannizzaro, verschiedene Abbauprodukte zu erklären, kann ich vorläufig nicht erfüllen, da ich mir nur die consequente Durchführung meiner eigenen Arbeit als Ziel gestellt habe. Anhaltspunkte aber bietet namentlich meine dritte Abhandlung im Archiv.

Darmstadt, den 13. April 1893.

<sup>1)</sup> Der Setzer hat in der Santoninformel den Diagonalstrich ausgelassen, in der Formel des Kohlenwasserstoffs dagegen angebracht. Durch die Diagonalbindung ist eine Aethylenbindung verschwunden und die andere verschoben.

218. Otto N. Witt und Friedrich Mayer: Ueber Azoderivate des Brenzcatechins.

(Eingegangen am 27. April.)

Wenn auch die früher vielfach gemachte Annahme, dass aus aromatischen Aminen und Phenolen durch die Einwirkung von Diazoverbindungen nur dann Azofarbstoffe erhalten werden können, wenn die Parastellung zur Amid- oder Hydroxylgruppe frei ist, seit längerer Zeit als unhaltbar erkannt worden ist, so hat man doch bisher an der Ansicht festgehalten, dass wenigstens von den Diaminen und Dioxy-Kohlenwasserstoffen nur diejenigen sich mit Diazoverbindungen vereinigen, welche die substituierenden Gruppen in der Metastellung enthalten. Da diese Annahme sich auf Angaben von P. Griess<sup>1)</sup> stützt, so ist sie wohl auch gelegentlich als »Griess'sche Regel« bezeichnet worden. Der erste Zweifel an der Richtigkeit dieser Regel entstand durch die Beobachtung des einen von uns<sup>2)</sup>, dass das Naphthohydrochinon (Naphthobrenzcatechin) sich mit Diazoverbindungen in normaler Weise zu schönen Azofarbstoffen vereinigt, welche, wie zu erwarten war, zu den sogenannten beizenfärbenden gehören, wodurch gleichzeitig auch bewiesen wird, dass die beiden Hydroxylgruppen intact in dem Farbstoff enthalten sind. Diese Beobachtungen legten es nahe, die Griess'schen Angaben einer erneuten Prüfung auf ihre Richtigkeit zu unterziehen und zu untersuchen, ob nicht bei Einhaltung geeigneter Vorsichtmaassregeln auch das typische Brenzcatechin und vielleicht sogar das Hydrochinon im Stande wären, Azoderivate zu erzeugen.

Wir haben diese Untersuchung vorgenommen und in sofern ein überraschendes Resultat erhalten, als es sich herausstellte, dass wenigstens das Brenzcatechin mit Diazoverbindungen unter allen Umständen sehr energisch reagirt und dabei stets die entsprechenden Azofarbstoffe liefert; allerdings aber werden von diesen letzteren gute Ausbeuten nur unter ganz bestimmten, in jedem Falle erst festzustellenden Bedingungen erhalten, während bei weniger vorsichtiger Arbeit unlösliche, theerige Producte in grossen Mengen entstehen.

Das für unsere Untersuchung erforderliche, noch immer ziemlich schwierig in grösseren Mengen zu beschaffende Brenzcatechin war auf synthetischem Wege dargestellt und uns im Zustande grösster Reinheit zum Theil von der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik in Ludwigshafen, zum Theil von der Firma F. v. Heyden Nachf. in Dresden zur Verfügung gestellt worden, wofür wir den genannten Firmen auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

<sup>1)</sup> P. Griess, diese Berichte 17, 339 u. a. s. O.

<sup>2)</sup> Otto N. Witt, D. R.-P. 49979, D. R.-P. 49872, 1869.

Die Gewinnung von Azofarbstoffen aus dem Brenzcatechin ist uns, wie schon erwähnt, auf directem, sowie auch auf einem, weiter unten zu beschreibenden indirecten Wege gelungen.

#### 1. Directes Verfahren.

Die glatte Bildung von Azokörpern aus Brenzcatechin und Diazoverbindungen ist abhängig von der Wahl des Lösungsmittels, von den Concentrationsverhältnissen und von dem Zusatz passender Substanzen zur Bindung der bei der Reaction freiwerdenden Säure. Im Allgemeinen empfiehlt es sich, diese Verhältnisse so zu wählen, dass die Reaction eher verlangsamt als befördert wird.

Anilin-azo-Brenzcatechin<sup>1)</sup>,  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

Diese schöne Verbindung bildet sich nur in geringer Menge, wenn man in wässriger Lösung arbeitet, desto reichlicher aber in alkoholischer Lösung. Eine alkoholische Lösung von Brenzcatechin wird mit einer sehr concentrirten Lösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid vermischt und einige Zeit sich selbst überlassen; dann giesst man die entstandene, tief orangerothe Lösung auf Eis. Der gebildete Farbstoff scheidet sich als granatrother Niederschlag ab. Dieser wird mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumacetat ausgekocht, wobei etwas Theer ungelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich der gereinigte Farbstoff beim Erkalten aus, diese Reinigung wird zweckmässig ein zweites Mal wiederholt und der nunmehr ganz reine Farbstoff aus Alkohol umkrystallisirt.

Dieser Farbstoff tritt in drei verschiedenen Modificationen auf, welche sich nach Belieben in einander umwandeln lassen. Beim langsamen Erkalten sowohl seiner alkoholischen Lösung als auch der mit Hilfe von Acetaten hergestellten wässrigen Lösungen scheidet er sich in Form tief granatrother langer Nadeln oder Prismen und Drusen aus, welche einen eigenthümlichen blauen Oberflächenschimmer zeigen. Werden dagegen die Lösungen rasch abgekühlt, so entstehen prächtig goldglänzende Blätter einer labilen Modification, welche sich sowohl beim Stehen in der Mutterlauge, als auch nach dem Abfiltriren und Trocknen allmählich in die stabile rothe Modification verwandeln. Bringt man einige Krystalle der letzteren in einen Brei der goldgelben Blättchen, so sieht man wie diese verzehrt und in der rothen Form wieder abgeschieden werden. Ausserdem haben wir einmal eine stabile gelbe Modification in Form undeutlicher Krystalle erhalten, welche weder beim Stehen noch beim Erwärmen in die rothe überging, wohl aber durch Umlösen in diese übergeführt werden konnte.

<sup>1)</sup> Wir bedienen uns der von G. Schultz für die Azofarbstoffe vorgeschlagenen Nomenclatur, welche zwar nicht streng correct ist, dafür aber den Vorzug hat, leicht verständlich und durchführbar zu sein.

Die beiden stabilen Modificationen schmelzen bei 165° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die rothe Modification verwendet, nachdem festgestellt worden war, dass alle drei Formen frei von Krystallwasser oder Alkohol sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_7$ .

Procente: C 67.29, H 4.67, N 13.09.

Gef. » » 67.40, » 5.03, » 13.17.

Dieser Farbstoff ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in den meisten andren Lösungsmitteln. Kaustische Alkalien lösen ihn mit Carminfarbe, Ammoniak und Carbonate orange, concentrirte Schwefelsäure gelb, beim Verdünnen orange werdend. Baumwolle, welche mit Thonerde gebeizt ist, wird aus kochendem Bade goldgelb, mit Eisen oder Chrom gebeizte graubraun gefärbt.

Paratoluidin-azo-Brenzcatechin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

Dieser Farbstoff kann in genau derselben Weise bereitet werden, wie der vorhergehende. Er entsteht auch mit erträglicher Ausbente, wenn man gleiche Moleküle Brenzcatechin und Diazoamidotoluol in Alkohol löst, etwas Essigsäure zusetzt und über Nacht stehen lässt. Er ist bedeutend leichter in siedendem Wasser löslich, als das Anilinderivat und wird daher auch am besten einfach aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet tief kupferrothe, stark metallglänzende Krystallblättchen, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen und für die Analyse ebenso wie die vorhergehende Verbindung bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O_2$

Procente: C 68.42, H 5.26, N 12.28.

Gef. » » 68.45, » 5.87.

Das Verhalten dieses Körpers zu Lösungsmitteln und Reagentien ist dem des Anilinderivates vollkommen analog.

Paranitranilin-azo-Brenzcatechin,

$C_6H_4NO_2 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

13.8 g Paranitranilin werden in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 20 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Diese Lösung lässt sich auf 0° abkühlen, ohne etwas abzuscheiden. Sie wird durch Eintragen der nöthigen Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung diazotirt und zu der mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzten concentrirten wässrigen Brenzcatechinelösung hinzugegossen. Der Farbstoff entsteht in sehr glatter Weise und scheidet sich sofort als blutrothes Krystallmehl ab. Dagegen sind alle Versuche, ein zur Krystallisation geeignetes Lösungsmittel zu finden, an dem Umstande gescheitert, dass alle Lösungsmittel in der Wärme kaum mehr aufnehmen als in der Kälte. Durch Verdunsten alkoholischer Lösungen wurden nur undeutlich krystallinische Krusten erhalten. Es wurde

daher von einer Analyse dieses Körpers abgesehen und vorgezogen, seine Zusammensetzung durch die Analyse des weiter unten zu beschreibenden Diacetats zu ermitteln.

Der Farbstoff löst sich in Alkalien mit himmelblauer, in Ammoniak und Carbonaten mit violetter, in Schwefelsäure mit ponceaurother, beim Verdünnen gelber Farbe. Er färbt Thonerdebeize roth, Eisen- und Chrombeize tiefbraun. Versetzt man seine violette ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium, so wird, entsprechend der von Meldola erkannten Gesetzmässigkeit, die Nitrogruppe reducirt, ohne dass eine Spaltung der Azogruppe erfolgt. Die erhaltene orange-farbige Lösung enthält einen Farbstoff, der offenbar nichts andres ist, als Orthodioxiamidoazobenzol.

Diacetat,  $C_6H_4NO_2 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OC_2H_5O)_2$ .

Entsteht aus dem oben beschriebenen Farbstoff durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Zur Krystallisation bedient man sich am besten des Methylalkohols. Das reine Product bildet prächtige orangerothe Nadeln oder tief granatrothe Drusen vom Schmelzpunkt  $126-127^\circ$ . Für die Analyse wurde dasselbe bei  $105^\circ$  getrocknet und gab dann die erwarteten Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_3O_6$

Procente: C 55.98, H 3.79, N 12.24.

Gef. » » 55.78, » 4.06, » 12.59.

Schon durch wässrige Kalilauge wird dieses Diacetat in der Kälte fast augenblicklich gespalten; fügt man dann rasch überflüssige Säure hinzu, so scheidet sich der oben beschriebene Farbstoff aus.

Sulfanilsäure - azo - brenzcatechin,

$C_6H_4SO_3Na \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

Dieser Farbstoff entsteht leicht, wenn man in eine concentrirte wässrige Lösung von Brenzcatechin reine, aus der Flüssigkeit, in der sie entstanden ist, abgeschiedene und ausgewaschene Diazobenzolsulfosäure einträgt und dann eine Lösung von Natriumacetat hinzufügt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Umlösen in Natronlange und rasches Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt und in Form graugelber Krystallschuppen erhalten. Bei  $105^\circ$  getrocknet erweist er sich der obigen Formel entsprechend zusammengesetzt.

Annalyse: Ber. für  $C_{12}H_9SO_3N_2Na$ .

Procente: Na 7.28.

Gef. » » 7.11, 7.27.

Der Farbstoff ist in Wasser mit gelber Farbe ziemlich leicht löslich; die Lösung giebt schwer lösliche krystallinische Fällungen

mit Ba- und Ca-Salzen. Die Salze der Eisengruppe erzeugen verschiedenartige intensive Färbungen; mit Thonerde gebeizte Wolle wird goldgelb, gechromte feurig rothbraun angefärbt. Alkalien färben die wässrige Lösung des Farbstoffs fuchsinroth.

2. Indirecte Methode zur Darstellung der Azoderivate des Brenzcatechins.

Ausgehend von der Thatsache, dass Guajacol sich mit Diazoverbindungen vereinigt, haben wir nach einem Mono-Aether des Brenzcatechins gesucht, welcher die gleiche Eigenschaft und dabei die Fähigkeit besäße, das in ihm enthaltene Radical leicht wieder abzuspalten. Ein solches haben wir in dem Monobenzoat des Brenzcatechins gefunden. Dasselbe entsteht leicht, wenn man eine wässrige Brenzcatechinlösung mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid sehr innig verrührt und dann Sodalösung zufließen lässt. Das ausgeschiedene Product wird gesammelt, mit etwas Methylalkohol befeuchtet und getrocknet, dann aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt.

Dieses Monobenzoat  $C_6H_4OH \cdot O(C_2H_5CO)$ , bildet weisse perlglänzende flache Nadelchen, welche bei  $130-131^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_3$

Procante: C 72.90, H 4.67.

Gef. » » 72.81, » 4.67.

Dieser Körper vereinigt sich leicht mit Diazoverbindungen. So werden z. B. mit Diazobenzolchlorid blassgelbe Blättchen erhalten, welche sich in verdünnten Alkalien mit goldgelber Farbe lösen. Beim Erwärmen tritt sofort Verseifung ein, unter Abspaltung der Benzoylgruppe wird das vorhin beschriebene Anilin-azo-Brenzcatechin gebildet, dessen Entstehung durch die Carminfarbe der Flüssigkeit angezeigt wird.

In einer späteren Abhandlung soll gezeigt werden, dass auch das Hydrochinon zur Bildung von Azofarbstoffen befähigt ist und dass somit die sogenannte Griess'sche Regel wenigstens für die Dioxyderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe keine Gültigkeit besitzt.

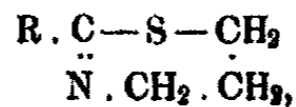
Charlottenburg, April 1893. Technische Hochschule.

## 214. Georg Pinkus: Zur Kenntniss der Penthiazoline.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

(Eingegangen am 27. April.)

Im Anschluss an die Untersuchung von Gabriel und Heymann<sup>1)</sup> über die Darstellung von Thiazolinderivaten aus Aethylenbromid und Thiamiden versuchte ich aus Trimethylenbromid und Thiamiden zu  $\mu$ -Substitutionsproducten des sechsgliedrigen Penthiazolins,



zu gelangen, von dessen Abkömmlingen bisher nur zwei bekannt geworden sind, nämlich das  $\mu$ -Mercaptopenthiazolin<sup>2)</sup> und das  $\mu$ -Imidopenthiazolin, der sogen. Trimethylen- $\psi$ -thioharnstoff<sup>3)</sup>.

Der Beschreibung der Einzelheiten möchte ich voranschicken, dass die Umwandlung der Thiamide in Penthiazoline viel glatter verläuft, wenn man statt des Trimethylenbromides das Chlorbromid verwendet.

Das bei 164° siedende Bromid bildete nämlich stets grosse Menge harziger Nebenproducte, während mit dem Chlorbromide vom Siedepunkte 141° oft quantitative Ausbeuten an Penthiazolinen erzielt wurden.

Die günstigere Wirkung des Chlorbromides ist wohl in seinem niedrigeren Siedepunkte zu suchen.

Für die Ausführung der Versuche ist ferner zu beachten, dass die Berührung des siedenden Bromides mit Kautschuk- oder gar Korkpfropfen möglichst zu vermeiden ist.

Es wurden deshalb für die folgenden Operationen Fractionirkolben benutzt, deren seitliches Ansatzrohr, dicht neben der Einmündung senkrecht in die Höhe gebogen, sich in ein längeres Steigrohr fortsetzt. Der den Hals des Kolbens verschliessende Gummipfropfen wird trotz lebhaften Siedens des Inhalts von den Dämpfen fast völlig intact gelassen. Trotzdem empfiehlt es sich noch mehr, Gefässe mit eingeschliffenem Stopfen zu verwenden.

## I. Trimethylenchlorbromid und Thiobenzamid

( $\mu$ -Phenylpenthiazolin).

10 g Thiobenzamid wurden mit der zehnfachen Menge Trimethylenchlorbromid am aufsteigenden Luftkühler erhitzt. Die durchsichtig-gelbe Lösung trübt sich vorübergehend, wahrscheinlich durch Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 157; 24, 783.

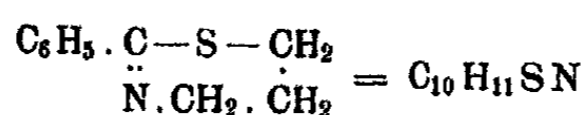
<sup>2)</sup> Gabriel und Lauer, diese Berichte 23, 87.

<sup>3)</sup> Gabriel und Coblentz, diese Berichte 24, 1123.



scheidung eines Additionsproductes, um kurz vor beginnendem Sieden wiederum klar zu werden. Jetzt beginnt die Flüssigkeit, Halogenwasserstoff auszustossen, welcher an dem zweckmässig abwärts gerichteten oberen Ende des Steigrohrs den Apparat verlässt. Hat nach zwei bis zwei und einer halben Stunde gelinden Siedens die Gasentwicklung fast vollkommen aufgehört, so lässt man erkalten. Der schmutzig braun gefärbte Kolbeninhalt ist von Krystallen durchsetzt, die das bromwasserstoffsäure Salz des  $\mu$ -Phenylpenthiazolins darstellen. Sie werden durch Ausschütteln mit Wasser der Flüssigkeit entzogen. Nachdem der wässrige Auszug durch Aether von Trimethylenchlorbromid befreit ist, wird er alkalisch gemacht und die abgeschiedene gelbliche Oelschicht mit Aether abgehoben. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben 12 g eines unreinen, doch schon fast völlig erstarrenden Productes, welches durch Uebertreiben mittels Wasserdampf gereinigt wird. Man erhält etwa 9 g reines  $\mu$ -Phenylpenthiazolin in feinen, schneeweissen Nadelchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt  $44-45^{\circ}$ .

Die Analysen ergaben auf die Formel



passende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}$ .

Procente: C 67.78, H 6.22, N 7.91.

Gef. » » 67.98, 67.54, » 6.45, 6.38, » 8.09.

Die Base ist in Wasser wenig, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen, auch bei anderen Thiazolinen und Penthiazolinen wiederkehrenden Geruch. Sie lässt sich nicht unzersetzt destilliren, selbst nicht bei einem Drucke von nur 50 mm.

Ihre Salze krystallisiren durchweg gut, das Pikrat, grosse flache Säulen, das Chromat, Ferrocyanat, Platinsalz zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. Das letztere wurde analysirt. Sein Schmelzpunkt ist  $185^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 25.78.

Gef. » » 25.66.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung der Base in Salzsäure ein Anlagerungsproduct von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}, \text{HCl}, \text{HgCl}_2$ , welches in weissen, kleinen Nadeln sich abscheidet und bei  $140$  bis  $142^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NSHgCl}_3$ .

Procente: Hg 41.28.

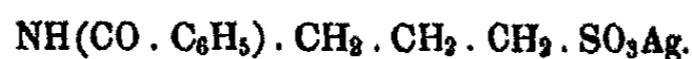
Gef. » » 40.08, 40.02, 42.3.

*Das Verhalten der Penthiazoline*

wurde an dem am leichtesten zugänglichen, dem  $\mu$ -Phenylpenthiazolin, geprüft.

1. Verhalten gegen Salzsäure. Beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $200-210^{\circ}$  zerfällt das Penthiazolin allmählich in Benzoesäure, die durch den Schmelzpunkt, und in Amidopropylmercaptan, welches durch seinen prägnanten Geschmack nach öligen Nüssen identificirt wurde. Doch war nach dreistündigem Erhitzen noch ein Theil der Base unzersetzt, ein anderer Theil hatte, wie das Auftreten von Schwefelwasserstoff bewies, eine tiefergehende Spaltung erfahren.

2. Oxydation durch Bromwasser. Man versetzt die salzsaure Lösung des Penthiazolins mit Bromwasser, solange noch ein Niederschlag entsteht. Beim Schütteln ballt sich derselbe zu einem röthlich-gelben Oele zusammen, welches auf dem Wasserbade vollkommen in Lösung geht. Man dampft nun das überschüssige Brom und die gebildete Bromwasserstoffsäure ab und erhält als Rückstand eine braun gefärbte Krystallmasse. Der grösste Theil derselben löste sich in absolutem heissen Alkohol. Die stark saure Lösung wurde zur Trockniss gedampft, die zurückbleibenden weissen Krystalle in wenig Wasser gelöst und mit Silbercarbonat versetzt. Nach Beendigung der starken Kohlensäureentwicklung wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und aus 70—80 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die schönen weissen Krystalle, die im Lichte schnell dunkeln, erwiesen sich durch ihren Silbergehalt als das Silbersalz des Benzoylhomotaurins:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_4\text{AgN}$ .

Procente: Ag 30.86.  
Gef. » » 30.70.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil des Oxydationsproductes krystallisirte aus 80procentigem Alkohol in feinen weissen Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt über  $280^{\circ}$ . Der Analyse zufolge ist es Homotaurin



Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_9\text{SO}_3\text{N}$ .

Procente: C 25.89, H 6.48.  
Gef. » » 25.76, » 6.66.

3. Verhalten gegen Jodmethyl. Die Penthiazoline bilden mit Halogenalkylen schön krystallisirende Anlagerungsproducte. Eine Lösung von  $\mu$ -Phenylpenthiazolin in etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl erstarrt nach Verlauf einiger Stunden zu einem festen Kuchen, der in Alkohol und Wasser löslich, durch Ausfällen

mit Aether aus alkoholischer Lösung sich leicht reinigen lässt. Die Analysen der bei 184° schmelzenden Substanz, die bei 100° sich mit einer schwach gelben Kruste überzieht, ergaben die Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NSJ}$ .

Procente: C 41.38, H 4.39, J 39.72.

Gef. » » 41.81, » 4.91, » 39.87.

Durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber und Versetzen des Filtrats mit Platinchlorid erhält man ein Platinsalz in gelbrothen Krystallen, die bei 191° sich bräunen und schmelzen.

Die Platinbestimmungen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NSCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 24.58,

Gef. » » 24.92, 24.71.

Analog dem freien Penthiazolin zerfällt das Jodmethylat mit Salzsäure im Rohre in Benzoësäure und wahrscheinlich Methylamido-propylmercaptan:  $\text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ . Doch waren die Quantitäten zu gering, um eine Reindarstellung des Mercaptans zu ermöglichen.

Bromwasser greift das Chlormethylat nicht an. Erst durch stundenlanges Einleiten von Chlor in die siedende Lösung gelingt es, das Chlormethylat vollständig zu oxydiren. Das Ende der Einwirkung ist erreicht, wenn Brom in der Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorruft. Nach dem Abdampfen hinterbleibt eine Kruste von Krystallen, welche mit absolutem siedenden Weingeist erschöpft wurden. Der alkoholische Auszug, zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst und mit Silbercarbonat versetzt, liefert ein Silbersalz, welches schon beim Erwärmen sich schwärzt und deshalb nicht isolirt wurde.

Der Rückstand, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt unter Bräunung bei 210 — 212° und erwies sich durch die Analyse als:

$\nu$ -Methyl-homotaurin,  $(\text{CH}_3)\text{HN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NSO}_3$ .

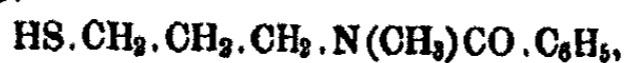
Procente: C 31.37, H 7.19.

Gef. » » 31.37, » 7.23.

Bemerkenswerth ist der Zerfall des Jodmethylates durch Alkali.

Uebergiesst man das feste Jodmethylat mit 33 proc. Kalilauge, so verwandeln sich die Krystalle in kurzer Zeit in ein gelbliches Oel, welches mit Aether oder Benzol der ferneren Wirkung des Kaliumhydroxydes entzogen wurde.

Die Verbindung kann wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser keine Ammoniumbase und wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali keine Mercaptoverbindung,



sein; vielleicht ist sie aus letzterer durch Oxydation hervorgegangen und besteht demnach aus dem Disulfid:



Mit dieser Annahme stimmen auch die analytischen Daten am besten überein:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ .

	Procente: C 63.46,	H 6.78,
Gef.	» » 63.60, 62.89,	» 7.15, 7.38.

Lässt man das Öl mit dem Kali länger in Berührung, so verschwindet es nach wenigen Minuten, besonders bei gelindem Erwärmen, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei von benzoësaurem Kalium.

## II. Trimethylenchlorbromid und *o*-Thiotoluamid ( $\mu$ -*o*-Tolylpenthiazolin).

Die Aufarbeitung dieser, aus einem Gemisch von 10 g *o*-Tolylthiamid und 100 g Trimethylenchlorbromid erhaltenen Base geschah in derselben Weise, wie beim Phenylderivat angegeben worden ist. Die Ausbeute betrug 1.7 g aus 2 g Thiamid, d. h. zwei Drittel der theoretischen Ausbeute. Die Base stellt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit dar, welche mit Wasserdampf übergetrieben werden kann, aber bei der Destillation für sich, auch unter vermindertem Druck, zerfällt. Mit Quecksilberchlorid bildet das Chlorhydrat ein weisses, aus Wasser in Nadeln krystallisirendes Anlagerungsproduct; auch Pikrinsäure und Platinchlorid geben schwerlösliche Salze.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}$ .

	Procente: C 69.15,	H 6.81,	N 7.33.
Gef.	» » 68.95,	» 7.06,	» 7.29.

## III. Trimethylenchlorbromid und *p*-Thiotoluamid.

Das  $\mu$ -*p*-Tolylpenthiazolin

wurde als ein bei 52—53° schmelzender weisser Körper erhalten; es besitzt fast den gleichen Geruch, wie die vorerwähnten beiden Repräsentanten der Gruppe.

Mit Wasserdämpfen ist es schwerer flüchtig, als das Phenyl- und *o*-Tolylderivat.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}$ .

	Procente: C 69.15,	H 6.81.
Gef.	» » 68.96,	» 6.87.

VI. *Trimethylenchlorbromid und  $\alpha$ -Toluylsäurethiamid.*  
( $\mu$ -Benzylpenthiazolin.)

10 g des Thiamides der Phenyllessigsäure und 100 g Trimethylenchlorbromid gaben, in der Weise behandelt, wie es beim Phenylpenthiazolin angegeben worden ist, etwa 3 g  $\mu$ -Benzylpenthiazolin: vom spezifischen Gewichte 1.113 bei 15° C. Die Base besitzt einen schierlingsartigen Geruch; sie ist flüssig; nach mehrmonatlichem Stehen scheidet sie Krystalle aus, welche in Salzsäure nicht mehr löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NS$ .

Procente: N 7.33, S 16.75.

Gef. » » 7.39, » 17.33.

V. *Trimethylenchlorbromid und Thiacetamid.*  
( $\mu$ -Methylpenthiazolin.)

Weit weniger glatt, als bei den aromatischen Thiamiden, verläuft die Reaction zwischen Thiacetamid und Trimethylenchlorbromid. 5 g Thiacetamid lösen sich leicht in der zehnfachen Menge Chlorbromid. Es scheidet sich zunächst bei gelindem Sieden ein rotbraunes schweres Oel ab, welches allmählich verschwindet, während die Flüssigkeit eine schmutzig-braune Färbung annimmt und reichlich Halogenwasserstoff ausstösst; man unterbricht die Reaction, sobald die Entwicklung nachzulassen beginnt.

Der grösste Teil der gefärbten Producte geht mit der salzsauren Base in den wässrigen Auszug über und wird ihm auch durch Aether nicht entzogen. Beim Uebertreiben mit Dampf erhält man aus der mit Alkali übersättigten Flüssigkeit ein wasserklares Destillat, aus dessen ersten 20–30 ccm die Base durch Ausfällen mit festem Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Die später folgenden Anthoile des Destillats enthalten, wie ihr durchdringender Geruch verräth, noch erhebliche Mengen Base, die sich jedoch nicht mehr aussalzen lassen.

Die Ausbeute beträgt daher nur etwa 10 pCt. der theoretischen; es beruht dies auch auf der Bildung schmieriger Nebenproducte, welche neben Ammoniak in reichlicher Menge entstehen.

Die Basis siedet bei 173° unter 757 mm Druck ohne Zersetzung; eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_6H_9SN$ .

Procente: 57.5.

Gef. » » 60.75.

Die Base ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und bildet mit Salzsäure Nebel. Die salzsaure Lösng lässt sich ohne Zersetzung eindampfen, während

Methylthiazolin beim Erwärmen mit Salzsäure in Aethylamidomerkaptan und Essigsäure sich spaltet.<sup>1)</sup> Mit Pikrinsäure giebt eine Lösung des salzsauren Salzes ein nicht sehr schwer in Wasser lösliches Pikrat vom Schmelzpunkt 138°. Das Chloroplatinat ist leicht in Wasser löslich und fällt nur in alkoholischer Lösung aus.

Analyse; Ber. für  $C_6H_9SN$ .

Procente: C 52.17, H 7.82.  
Gef. » » 51.57; 61.99, « 7.84; 8.01.

VI. *Aethylenbromid und Thiacetamid.*  
( $\mu$ -Methylthiazolin.)

Der eben beschriebene Versuch hatte die Verhältnisse kennen gelehrt, unter welchen die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Thiacetamid zum Methylpenthiazolin führt und somit den Beweis der Anwendbarkeit des Verfahrens auch auf fette Thiamide erbracht. Ich durfte deshalb mit einiger Aussicht auf Erfolg die Versuche wiederholen, welche von Schatzmann<sup>2)</sup>, sowie Gabriel und Heymann<sup>3)</sup> vergeblich angestellt worden sind, um das entsprechende Derivat des Thiazolins aus Aethylenbromid und Thiacetamid darzustellen. Ferner ist inzwischen das  $\mu$ -Methylthiazolin<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die Acetylverbindung des Dithioäthylamins erhalten worden, und so gelang es mir denn in der That, gestützt auf die Kenntniss der Eigenschaften der Base, aus 9 g Thiacetamid und 50 ccm siedendem Aethylenbromid neben viel Ammoniak 1.5 g reines  $\mu$ -Methylthiazolin vom Siedepunkt 144° zu gewinnen, welches mit dem von Gabriel erhaltenen sich als identisch erwies.

VII. *Trimethylenchlorid und Rubeanwasserstoff.*

Die Rubeanwasserstoffsäure, das Dithiamid, reagirt lebhaft mit Trimethylenchlorbromid; die Halogenwasserstoff-Entwicklung ist sehr reichlich, aber es gelang mir nicht, aus dem Reactionsproducte eine Base zu isoliren. Nur der Geruch der alkalisch gemachten Flüssigkeit erinnerte an die Thiazoline.

VIII. *Trimethylenchlorbromid und Xanthogenamid.*

Beim Erhitzen von 4.5 g Xanthogenamid  $S = C. (NH_2) O C_2 H_5$  und 35 ccm Trimethylenchlorbromid entwich im Anfang Aethylbromid. Nach achtstündigem Erhitzen — der Kolbeninhalt war nur mässig durch pulverige Ausscheidungen getrübt, wurde die Reaction unterbrochen, ohne dass Halogenwasserstoff ausgeschieden worden wäre. Nach dem Erkalten hatte sich ein Brei von Krystallen gebildet, welche,

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 24, 1118.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 261, 5. <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 787.

<sup>4)</sup> Gabriel, diese Berichte 24, 1117.

aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt, bei 102—103° schmolzen. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Körpers mit alkoholischem Kali fällt Bromkalium aus, und gleichzeitig verbreitet sich ein höchst penetranter, süßlich-widerwärtiger Geruch.

Die Analysen stimmten auf die Bruttoformel  $C_4H_8NOS \frac{Br + Cl}{2}$ .

Analyse: Ber. für  $C_4H_8NOS \frac{1}{2}(BrCl)$ .

Procente: C 27.31, H 4.55, S 18.21, N 7.97, Br 22.76, Cl 10.10.  
Gef. » » 27.38, » 4.73, » 19.33, » 7.92, » 22.49, » 10.25.

### 215. Martin Freund und Charles Fauvet: Zur Kenntniss des Geissospermins.

[Vorläufige Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 24. April.)

Vor einigen Jahren hat Hesse<sup>1)</sup> aus der Pereirorinde, welche von Geissospermum Vellosii stammt, zwei Alkaloide, das krystallisirte Geissospermin,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ , und das amorphe Pereirin,  $C_{19}H_{24}N_2O$ , isolirt.

Seit einiger Zeit bringt die Fabrik von Trommsdorff in Erfurt unter dem Namen »Geissospermin« ein prachtvoll krystallisirtes Alkaloid in den Handel, welches wir eingehend zu studiren beabsichtigen. Die Analysen, welche wir mit der bei 189° schmelzenden Base ausgeführt haben, führen zu der Formel:  $C_{23}H_{28}N_2O_4$ .

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{28}N_2O_4$ .

Procente: C 69.69, H 7.07, N 7.07.

Gef. » » 69.55, » 7.22, » 7.15.

Bestätigt wird diese Formel durch die Untersuchung der gut krystallisirten Salze, von welchen das Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat, Sulfat und das Jodmethylat analysirt worden ist. Die Base verbindet sich, obwohl sie zwei Stickstoffatome enthält, mit nur einem Aequivalent der Säuren zu Salzen und erinnert hierdurch sowohl wie durch ihre Zusammensetzung an das um zwei Wasserstoffatome ärmere Brucin. Wenn auch in chemischer Beziehung bisher keine weiteren Anhaltspunkte für eine Verwandtschaft der beiden Alkaloide vorhanden sind, so ist es doch bemerkenswerth, dass das Geissospermin »Trommsdorff« eine an das Strychnin resp. Brucin erinnernde physiologische Wirkung zeigt. Wir verdanken diese Mittheilung Hrn. Privatdocent Dr. Langgaard, der mit den weiteren Versuchen zur Zeit noch beschäftigt ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 202, 141.

Das Geissospermin, welches wir in Händen haben, geht sehr leicht in eine amorphe, zwischen 60—70° schmelzende Base über, die die Formel:



zu besitzen scheint. Die Base verbindet sich mit vier Äquivalenten der Säuren zu Salzen, von denen das gut krystallisierende Bromhydrat und Jodhydrat analysirt worden sind. Das Jodmethylat schmilzt bei 265°.

Bei der Kalischmelze entsteht aus der amorphen Verbindung eine prachtvoll krystallisirte, bei 151° schmelzende Base, mit deren näherer Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Wir haben auch den Abbau des Geissospermins durch Oxydation in Angriff genommen und bitten das weitere Studium dieses Alkaloids uns für einige Zeit überlassen zu wollen.

**216. E. Knoevenagel: Ueber die Bildung cyclischer Verbindungen aus 1,5-Diketonen. Synthese eines stellungs-isomeren Camphers.**

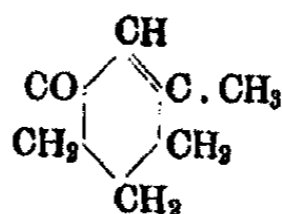
(Eingegangen am 29. April.)

In diesem Jahrgange der Berichte S. 876 wurden durch J. Wislicenus äusserst interessante Versuche von Hagemann über die Einwirkung von Methyljodid auf Acetessigester mitgetheilt, welche in der Hoffnung unternommen wurden, auf diesem Wege zu dem einfachsten Gliede der bisher noch kaum untersuchten 1,5-( $\delta$ )-Diketone, dem Diacetylpropan,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , zu gelangen. Statt dieser Verbindung erhielt Hagemann jedoch ein Anhydrid, welches er als 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-hexenylen bezeichnete<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Nomenclatur dieser Verbindungen möchte ich vorschlagen, bis die Nomenclaturcommission mit endgültigen Vorschlägen hervorgetreten ist, nach Möglichkeit Uebereinstimmung mit der schon bestehenden, von Zincke (diese Berichte 21, 2720) eingeführten, herzustellen. Zincke bezeichnet das Tetrahydrobenzol als R-Hexen. Der obige Körper würde danach 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen genannt werden müssen, wenn man ausserdem die Bezeichnungsweise der Ketone und der Doppelbindungen von A. v. Baeyer anwendet, und wenn man mit der Ketogruppe beginnend die Kohlenstoffatome des Ringes mit 1—6 bezeichnet.

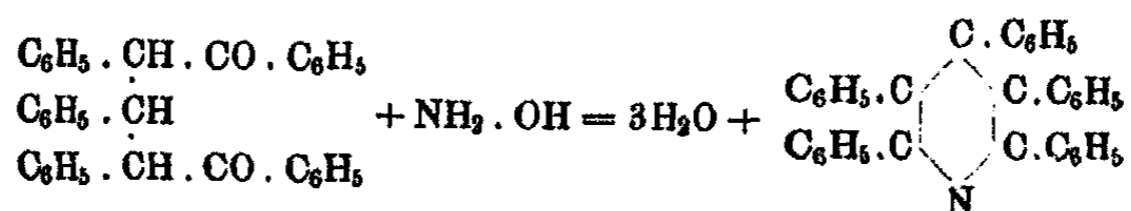
Die Bezeichnung des Ringsystemes durch ein vorgesetztes R auch für später beizubehalten erscheint mir aus dem Grunde unzweckmässig, weil sie nicht international durchführbar ist. An Stelle des R = Ring würde ich das Zeichen eines Kreises:  $\bigcirc$ , welches als Cyclo zu lesen wäre, für zweckmässiger halten. Um aber vor den definitiven Beschlüssen der Nomenclaturcommission die Zahl der Bezeichnungsweisen nicht noch zu häufen, schliesse ich mich auch in diesem Punkte vorläufig dem bereits Bestehenden an.





Seit geraumer Zeit schon beschäftigt mich gemeinschaftlich mit meinen Schülern das eingehende Studium der 1,5-Diketone. Auch ist von mir bereits gelegentlich einer Abhandlung über raumisomere Benzamarone<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass ich das Studium der 1,5-Diketone, insbesondere ihr Verhalten gegen Hydroxylamin, aufgenommen habe.\*

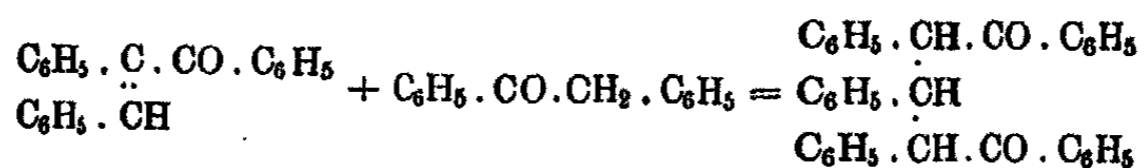
Auf die Untersuchung des Verhaltens der 1,5-Diketone gegen Hydroxylamin war meine Aufmerksamkeit gelenkt durch die ausserordentlich glatt verlaufende Bildung von Pentaphenylpyridin aus Benzamaron:



Bei diesen Versuchen über die Bildung von Pyridinderivaten aus 1,5-Diketonen wurde ich indessen bald in Bahnen gelenkt, in denen sich auch J. Wislicenus und Hagemann bewegen, und das ist der Grund, weshalb ich über die theils beendigten, theils in Angriff genommenen Versuche schon jetzt berichte. Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich jedoch auf später folgende ausführliche Mittheilungen verweisen.

Mein nächstes Ziel war es, möglichst viele verschiedenartige 1,5-Diketone darzustellen. Dazu schienen mir besonders zwei Wege geeignet.

Der eine von Michaël<sup>2)</sup>, Auwers<sup>3)</sup> und von Weissgerber und mir<sup>4)</sup> bei der Bildung des Benzamarons aus Benzylidendesoxybenzoin bei Gegenwart von Natriumalkoholat:



betretende Weg gestattet, wie sich bald herausstellte, ziemlich allgemein, Körper vom Typus des Acetessigesters bei Gegenwart von Alkali an ungesättigte Körper anzulagern, besonders dann, wenn im ungesättigten Körper das eine der doppelt gebundenen Kohlenstoff-

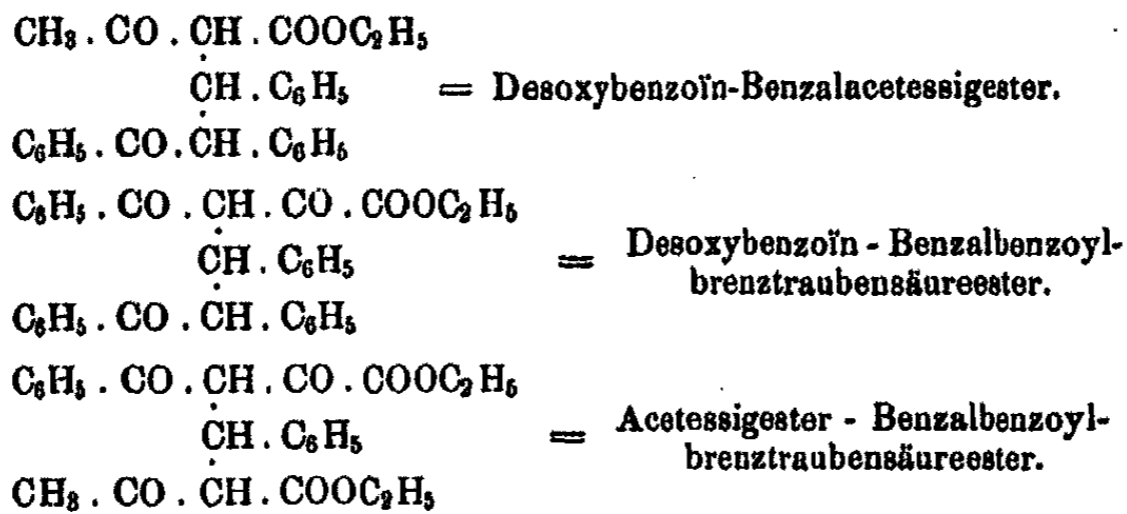
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 446.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 35, 349, 37, 522.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 307.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 444.

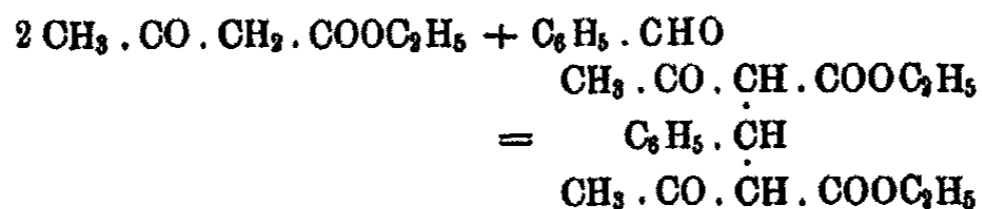
atome gleichfalls zwischen zwei negativen Atomgruppen sich befindet. Auf diese Weise wurden z. B. folgende 1,5-Diketone erhalten, welche nach ihrer Bildungsweise benannt sein mögen:



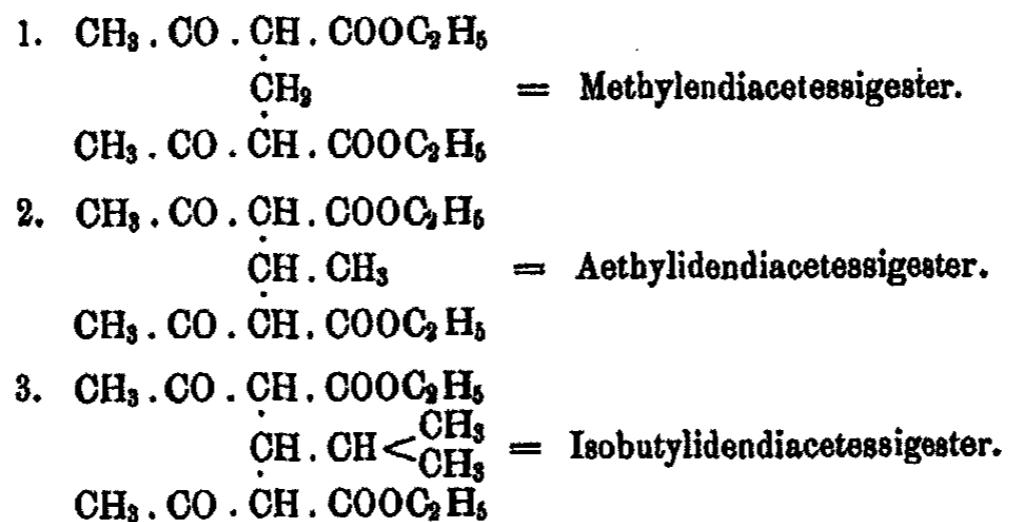
Die Darstellung vieler anderer 1,5-Diketone auf demselben Wege ist theils bereits begonnen, theils in Aussicht genommen.

Der zweite Weg, den ich zur Gewinnung symmetrischer 1,5-Diketone einschlug, wurde von Hantzsch bei der Synthese der Dihydropyridinderivate gefunden.

Hantzsch<sup>1)</sup> erhielt bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzaldehyd bei Gegenwart irgend eines primärenamins der Fettreihe nur in ganz untergeordneter Menge hydrirte Pyridinderivate, in erheblicher Menge dagegen ein stickstoffreies Product, den Benzalacetessigester, nach der Gleichung:



Ich gewann auf ähnliche Weise noch die folgenden Körper:

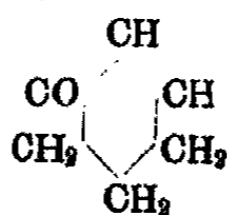


<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2583.

An Stelle des Acetessigesters sind auch andere analoge Körper in den Kreis der Untersuchung gezogen worden.

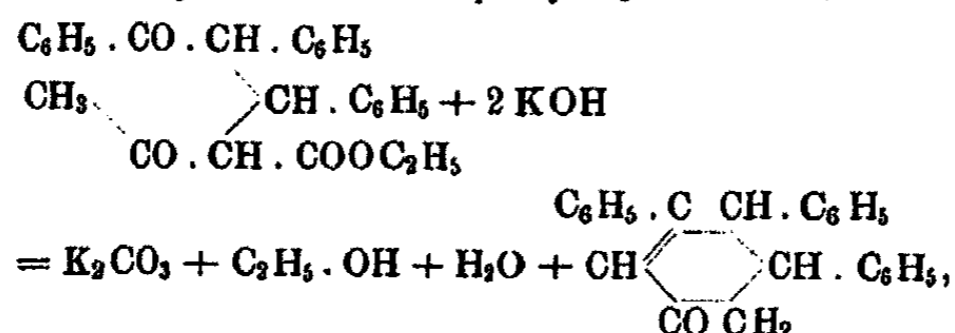
Die Versuche nun, alle diese 1,5-Diketone durch Einwirkung von Hydroxylamin in Pyridinderivate überzuführen, begegneten unerwarteten Schwierigkeiten. Nur in einem Falle, bei dem Desoxybenzoïn-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester, konnte bisher durch Hydroxylamin, mit derselben Leichtigkeit wie beim Benzamaron, Bildung eines Tetraphenylpyridins erzielt werden.

Bei allen anderen oben angeführten 1,5-Diketonen, in denen sich eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe an sechster Stelle einer  $\text{CO}$ -Gruppe gegenüber befand, trat hingegen schon unter dem Einfluss ganz milde wirkender Condensationsmittel Wasserabspaltung zwischen diesen beiden Gruppen ein, und es bildeten sich Derivate eines Tetrahydroketobenzols, des  $\Delta_2$ -Keto-R-hexens:



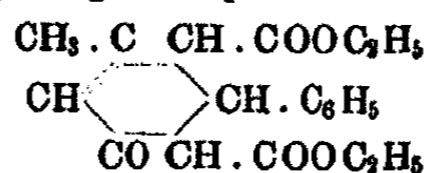
genau wie dies Hagemann beim Methylendiacetessigester beobachtete.

So entstand z. B. aus dem Desoxybenzoïn-Benzalacetessigester bei Gegenwart von Alkalien unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxäthyls ein 3, 4, 5-Triphenyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen:



welches in zwei Formen vom Schmelzpunkt  $138^\circ$  und  $180^\circ$  auftritt, die entweder stereoisomer sind, oder — wie aus Gründen, die in einer späteren Abhandlung erörtert werden sollen, wahrscheinlicher erscheint — von denen das eine aus dem andern durch Verschiebung der Doppelbindung hervorgegangen ist.

Auch aus dem von Hantzsch dargestellten Benzylidendiacetessigester konnte ein ringförmiger Körper von der Formel:

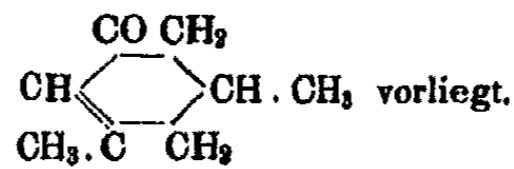


erhalten werden. Löst oder suspendirt man nämlich Benzylidendiacetessigester in Alkohol und leitet gasförmige Salzsäure ein, so



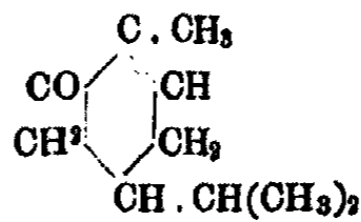
darzustellen. Indessen hat er Versuche zur Aufklärung seiner Constitution nicht angestellt.

Da die von mir angeführte Bildungsweise den oben erwähnten genau untersuchten Fällen ganz analog verläuft, so hege ich keinen Zweifel, dass in ihm das 3,5-Dimethyl- $\Delta^2$ -keto-R-hexen:



Die Einwirkung des Formaldehyds auf Acetessigester wurde von mir ebenfalls bereits studirt, wobei ich im Wesentlichen dieselben Resultate erhielt, zu denen Hagemann bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Acetessigester gelangte.

Ich habe auch Versuche in Angriff genommen, um auf analogem Wege zu einem Campher der Parareihe von der Formel:



zu gelangen, der vielleicht mit dem gewöhnlichen Laurineencampher identisch ist, obwohl bei diesem jetzt meist eine Parabindung angenommen wird. Es steht ja keineswegs fest, dass sich bei dieser Synthese der Derivate des  $\Delta^2$ -Keto-R-hexens unbedingt eine Doppelbindung herstellt; man könnte, wenngleich umständlicher, auch die Entstehung einer Parabindung herleiten. Auch hier muss, wie beim Campher ein eingehendes experimentelles Studium diese Frage entscheiden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

217. C. F. Cross, E. T. Bevan und C. Beadle: Thiokohlen-  
säureester der Cellulose.

(Eingegangen am 24. April.)

Ogleich die Chemie der Cellulose oder vielmehr der Cellulosen während des letzten Jahrzehnts beträchtliche Fortschritte gemacht hat — und zwar durch die Untersuchungen von Hönig und Schubert, Schulze, Tollens, W. Will und anderen — so kann man doch nicht sagen, dass irgend welche Aufklärung bezüglich der molecularen Constitution dieser Gruppe von colloidalen Kohlehydraten erzielt worden sei.

Ein Vergleich der typischen Cellulose mit der Stärke, von welcher man annimmt, dass sie mit ihr nahe verwandt sei, zeigt sogleich einen Hauptunterschied in der Molecularstruktur beider Körper, welcher auch den verhältnissmässig langsamen Fortschritt in unserer Kenntniss der ersteren Gruppe hinlänglich erklärt, dass nämlich bis jetzt keine einfache Hydrolyse des Cellulosemoleküls bekannt geworden ist, während die Stärke durch den einfachsten aller hydrolytischen Vorgänge glatt gespalten wird und die Producte in aufeinanderfolgenden Stufen eingehend studirt worden sind.

Es ist allerdings wahr, dass die Aufspaltung der Cellulose unter der Einwirkung von Schwefelsäure — welche von Schlossberger<sup>1)</sup> und später erschöpfender von Hönig und Schubert<sup>2)</sup> studirt worden ist — uns eine Reihe von Producten geliefert hat, welche den bei der hydrolytischen Spaltung der Stärke entstehenden analog sind, und es ist hieraus von Franchimont<sup>3)</sup> speciell der Schluss gezogen worden, die Cellulose bestände ähnlich der Stärke aus einem Aggregat einfacher Kohlehydrate, wie das auch durch die vervielfältigte Formel zum Ausdruck gebracht wird.

Es muss jedoch zugegeben werden, dass diese Ansicht mit der Thatsache der ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit der Cellulose gegen Hydrolyse nicht im Einklang steht, und eine Durchsicht des Beweismaterials, welches wir besitzen, führt unzweifelhaft zu den folgenden Schlussfolgerungen: 1. Wenn Cellulose in irgend welchem Sinne ein Aggregat einfacherer Moleküle darstellt, so muss die Art der Bindung zwischen diesen gänzlich verschieden sein von derjenigen, welche in der Stärke vorhanden ist; und 2. wenn Cellulose als aus solchen Gruppen zusammengesetzt betrachtet werden muss, so haben wir kein Kriterium irgend welcher Art betreffs der Natur des vereinigten Moleküls und in Folge dessen auch keinen Beweis für die endgültige Lösung des Constitutionsproblems.

Wie die Cellulose ausserordentlich widerstandsfähig gegen Hydrolyse ist, so ist sie auch der Oxydation keineswegs leicht zugänglich. Es scheint in der That äusserst schwer zu sein, irgend eine Oxydation der Cellulose derart zu leiten, dass man Producte von niedrigerem Moleculargewicht erhält, welche in einer definirbaren Beziehung zu dem Muttermolekül stehen. Die neuerlichen Untersuchungen von W. Will scheinen den ersten erfolgreichen Versuch nach dieser Richtung hin darzustellen. Er erhielt als Hauptproduct bei der alkalischen Hydrolyse der Cellulosenitrate<sup>4)</sup> Oxybrenztraubensäure, hat jedoch weiter keine Vermuthungen betreffs der Beziehungen dieses Products zum Muttermolekül ausgesprochen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 41, 193.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 6, 7.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. 2, 241.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 400.

Wir selbst haben vor Kurzem die Zersetzung der Cellulose durch Alkalihydrate in der »Schmelze« bei 200—300° studirt und dabei beträchtliche Mengen (25—35 pCt.) Essigsäure erhalten. Ausser der Annahme, welche diese Thatsache nahelegt, dass nämlich ein Rest  $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$  in der Molecularstructure der Cellulose eine wichtige Rolle spielt, können wir natürlich keine Schlüsse aus dieser Beobachtung ziehen<sup>1)</sup>.

Es muss zugegeben werden, dass thatsächlich bis jetzt keine einfachen Zersetzungen der Cellulose entdeckt worden sind, und bis eine solche gefunden wird, ist ein systematisches Studium ihrer Constitution ausgeschlossen.

Es scheint also, dass wir uns fürs Erste noch dem Studium der Verbindungen der Cellulose zum Zweck der Entwicklung des Constitutionsproblems widmen müssen, und von diesem Gesichtspunkt aus ist es uns gelungen, in einer gänzlich neuen Richtung Beweismaterial zu sammeln.

Wir finden, dass Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff reagirt unter Bildung einer wohldefinierten Reihe von Thio carbonaten, deren Natronsalze lösliche Körper sind; ihre Lösungen besitzen charakteristische und bemerkenswerthe Eigenschaften, welche die Verschiedenheiten zwischen Cellulose und anderen colloidalen Kohlehydraten wie Stärke noch näher illustriren.

Der Beschreibung dieser Verbindungen sei noch eine kurze Bemerkung über die Bedingungen vorausgeschickt, unter denen sich diejenigen Körper bilden, welche man allgemein mit dem Namen Alkalicellulose bezeichnen kann.

Die Reaction zwischen der Cellulose und den Alkalihydraten in concentrirter Lösung (12 pCt.  $\text{Na}_2\text{O}$ ) wurde von Mercer im Jahre 1859 und später von Crum<sup>2)</sup> sorgfältig studirt.

Nach diesen Forschern findet eine Vereinigung statt in dem Molecularverhältniss  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot 2\text{NaOH}$ , welches Verhältniss beim erschöpfenden Auswaschen der Substanz mit Alkohol sich reducirt auf  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH}$ .

Wir haben kürzlich eine Reihe dieser Alkalicellulosen untersucht, welche dargestellt waren a) aus Faserzellulosen, wie Baumwolle, Leinen u. s. w. und b) aus denjenigen Cellulosen, welche als gelatinöse Hydrate aus der Lösung in Schweizer's Reagens ( $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) oder in dem kürzlich beschriebenen Reagens  $\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$  gefällt werden.

Beim Behandeln dieser Alkalicellulosen mit Benzoylchlorid nach der Vorschrift von Baumann<sup>3)</sup> erhält man Cellulosebenzoate, und

<sup>1)</sup> T. Soc. Chem. Ind. 11, 966.    <sup>2)</sup> Chem. Soc. Trans. 16, 406.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 3218.

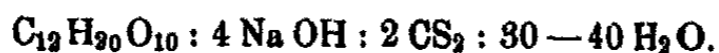
das Verhältniss der aufgenommenen Benzoylgruppen kann als ein Kriterium für die Anzahl von Hydroxylgruppen der Cellulose betrachtet werden, welche endgültig mit dem Alkalihydrat in Reaction getreten sind.

Die Cellulosen der Form b. lösen sich vollständig in Alkali auf und liefern Benzoate von definirter und constanter Zusammensetzung. Die Analyse derselben und die Bestimmung der Ausbeuten giebt Zahlen, welche mit der Formel eines Tetrabenzoats übereinstimmen, wenn man die Cellulose durch die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  ausdrückt.<sup>1)</sup>

Die nach Mercer behandelte und darauf mit Benzoylchlorid zur Reaction gebrachte Faser-cellulose liefert Producte, welche Gemenge verschiedener Benzoate zu sein scheinen, da die analytischen Daten zwischen den auf die Di-, Tri- und Tetrabenzoyleverbindung stimmenden Zahlen schwanken.

Es ist nicht unsere Absicht, an dieser Stelle auf eine specielle Beschreibung dieser Gruppe von Cellulosederivaten einzugehen. Wir führen dieselben nur an als einen Beweis für die Art und Weise, in welcher Cellulose und Alkali sich in der Alkalicellulose mit einander vereinigen, welche wir zur Darstellung der Thiocarbonate verwenden. Diese Reaction wollen wir nun in Kürze beschreiben.

Die Alkalicellulose wird dargestellt durch Behandeln von gebleichter Baumwolle oder anderer Cellulose in Form von Fäden oder Ganzzeug mit einer 15procentigen Lösung von Natronhydrat. Man lässt zur Vollendung der Mercer'schen Reaction einige Zeit stehen und befreit darauf die Alkalicellulose durch Abpressen von der überschüssigen alkalischen Lösung, von welcher sie das 3- bis 4fache ihres Gewichtes zurückhält. Man bringt dann das Product in einer zugestöpselten Flasche mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff zusammen. Die Reagentien werden in folgenden Verhältnissen angewandt:



Es findet sehr rasch eine Reaction statt, und nach 3—5 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein Product, welches bei der Behandlung mit Wasser ausserordentlich anschwillt und schliesslich vollständig in Lösung geht. Aus dieser Lösung erhält man das reine Product, d. h. das Natriumsalz einer Cellulose-thiosulfocarbonsäure nach verschiedenen Fällungsmethoden, von denen die folgenden die einfachsten sind: a) Behandlung mit Alkohol, b) mit Kochsalzlösung. Die Verbindung wird durch Alkohol in Massen von lederartiger Consistenz, durch gewöhnliches Salz in einem flockigen und aufgeschwemmten Zustande ausgefällt.

<sup>1)</sup> Chem. News. 67, 39.



Beim Wiederauflösen des Niederschlages in Wasser erhält man eine Lösung von ausserordentlicher Zähigkeit, welche die folgenden Eigenschaften besitzt.

a) *Freiwillige Coagulation.* Nachdem die Lösung während eines Zeitraumes, welcher von der angewandten Darstellungs- und Reinigungsmethode abhängig ist, gestanden hat, geseht sie zu einer festen Coagulationsmasse, welche aus einer Cellulose (wasserhaltig) besteht und dasselbe Volum einnimmt, wie die ursprüngliche Lösung; diese coagulierte Masse schrumpft dann allmählich zusammen und umgibt sich mit einer gelben alkalischen Lösung (Trithiocarbonat). Bei diesem Zusammenschrumpfen behält die Cellulose vollkommen die Gestalt des sie enthaltenden Gefässes.

b) *Durch Hitze bewirkte Coagulation.* Die Lösung kann in dünnen Schichten bei Temperaturen, welche  $50^{\circ}\text{C}$ . nicht übersteigen, ohne merkliche Zersetzung eingedampft werden; die trockene Substanz ist alsdann noch vollkommen löslich.

Bei  $70-80^{\circ}$  verdickt sich die Lösung jedoch rasch und bei  $80-90^{\circ}$  ist die Coagulation eine fast momentane.

Diese Erscheinungen bringen die Thatsache zum Ausdruck, dass die Verbindung ein Product der Association von Cellulose, Alkali und Schwefelkohlenstoff darstellt, und die oben beschriebene Coagulation besteht in der Dissociation der Verbindung in ihre Bestandtheile.

c) *Durch Reagentien hervorgerufene Coagulation.* Aus dem Vorhergehenden wird es ersichtlich sein, dass die Regenerirung der Cellulose durch Reagentien bewirkt werden muss, welche entweder mit dem Alkali oder mit der schwefelhaltigen Gruppe reagiren; daher erhöhen Säuren und Säuresalze, Sulfit und Metalloxyde sämmtlich die Geschwindigkeit der Zersetzung.

d) *Eigenschaften der regenerirten Cellulose.*

Wir haben angenommen, die Cellulose werde unverändert aus den Lösungen wie oben beschrieben, regenerirt und das ist auch im Allgemeinen richtig.

Das Product gleicht sehr der normalen Cellulose in Beziehung auf ihre wesentlich negativen Eigenschaften wie die Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse und Oxydation, und aus dem Gesagten geht hervor, dass sie sich auch in Bezug auf Hydratation und im Allgemeinen auch in ihren physikalischen Eigenschaften ähnlich verhält.

Die Producte differiren jedoch etwas unter einander und auch von der normalen Cellulose in ihrer endgültigen Zusammensetzung, wie die unten folgenden Analysen zeigen:

a) Ist ein Product, welches durch freiwillige Coagulation hergestellt war und nach der gewöhnlichen Methode analysirt wurde.

b) Durch Coagulation bei 90°—100° hergestelltes Product, analysirt nach der Verbrennungsmethode mit Chromsäure.

Analyse: Ber. für  $2 C_{13} H_{20} O_{10} + H_2 O$ .

Procente: C 43.2, H 6.3.

a) Gef. » » 43.80, » 6.46.

b) » » » 42.9, 42.9.

Nach Obigem scheint es, dass der Kohlenstoffgehalt sich etwas verringert hat, und es muss auch bemerkt werden, dass die Anziehungsfähigkeit dieser Cellulose für Feuchtigkeit gestiegen ist, denn der normale Procentgehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit ist 10 gegen 7 in der ursprünglichen Faser-cellulose. Die letztere scheint daher im Verlaufe der Behandlung einer Hydratation zu unterliegen und in die Verbindung  $2 C_{13} H_{20} O_{10} + H_2 O$  überzugehen, und wir haben gefunden, dass dieselbe, wie das auch bei anderen Hydraten der normalen Cellulose der Fall ist, mit Jod unter Bildung einer blauen Färbung reagirt.

#### Zusammensetzung und Constitution des Products.

Die Constitution dieses Cellulosederivats lässt sich voraussagen 1) aus den Bedingungen, unter denen es sich bildet, und 2) aus den Umständen sowohl wie aus den Producten seiner Zersetzung, welche unter regulären Bedingungen mit den ursprünglich zur Reaction gebrachten Körpern identisch sind, d. h., welche in Alkali und Schwefelkohlenstoff und in einer Art von Cellulose bestehen, welche alle charakteristischen Eigenschaften der ursprünglichen Cellulose beibehalten hat.

Bei der ursprünglichen Reaction haben wir die folgenden Verhältnisse:

Cellulose	$Na_2 O$	$C. S_2 = S_2$
100	38	39

In dem durch Alkohol gereinigten Product gestaltet sich dies Verhältniss folgendermaassen (Durchschnitt mehrerer Analysen):

100	19	30
-----	----	----

Durch nochmaliges Auflösen und Wiederfällen mit Alkohol oder Kochsalzlösung schreitet die Dissociation weiter fort und die Verhältnisszahlen werden:

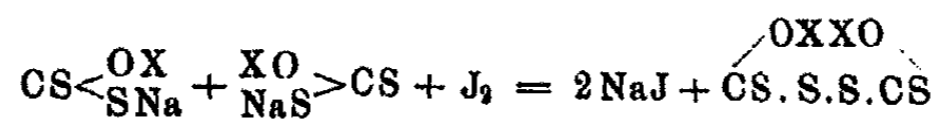
100	4.5	4.5.
-----	-----	------

Mit andern Worten, das Verhältniss  $Na_2 O : S_2$  scheint constant zu bleiben in einem zu der Menge der Cellulose beständig abnehmenden Verhältniss. Die Thatsache, dass dieses Derivat eine Reihe von Zersetzungsformen aufweist und mit diesem Verhältniss bis zu der niedrigen oben angegebenen Grenze löslich bleibt, zeigt, dass die in Reaction tretende Einheit der Cellulose nicht constant ist und bis zu einem Molekül von sehr beträchtlicher Grösse anwachsen kann, mindestens bis zu  $4 \times C_{13} H_{20} O_{11}$ .

Die Constitution des Derivats kann durch die allgemeine Formel  $CS \begin{smallmatrix} OX \\ SNa \end{smallmatrix}$  ausgedrückt werden, in welcher X die veränderliche Celluloseeinheit, d. h. den in Reaction tretenden Rest bezeichnet. Dies ist jedoch nicht ein reiner und einfacher Celluloseest, sondern eine Alkalicellulose, eine Thatsache, welche man a priori erwarten kann und welche durch das Ergebniss der Behandlung der Lösung mit Benzoylchlorid bewiesen wird. Hierbei wird nämlich die Cellulose als Cellulosebenzoat ausgefällt. Die Formel kann daher auch geschrieben werden  $CS \begin{smallmatrix} O(X \cdot ONa) \\ SNa \end{smallmatrix}$ , was, wie man sieht, in Uebereinstimmung mit den oben mitgetheilten analytischen Daten steht.

Die Verbindung kann mithin bezeichnet werden als das Natriumsalz der Alkalicellulose-Xanthogensäure. Die Lösung der Verbindung giebt glänzende gelbe Niederschläge mit Quecksilber- und Zinksalzen und einen orangegelben mit Bleisalzen. — Wie oben angegeben, dissociirt sich die gereinigte Verbindung spontan in Gegenwart einer beschränkten Menge Wasser in eine Cellulose, Alkali und Schwefelkohlenstoff, wodurch diese Ansicht über ihre Constitution bestätigt wird.

Die Lösungen werden durch Jodlösungen gefällt, der Niederschlag besteht aus einem jodfreien Thioderivat, welches leicht unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung wieder in Lösung gebracht werden kann. Diese Reaction liefert bei quantitativer Ausführung ziemlich constante Zahlen. Die allgemeine Reaction von Abkömmlingen dieser Gruppe findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



mit dem Verhältniss  $J_2 : S_2$ , wo  $S_2$  die Hälfte des Gesamtschwefels des xanthogensauren Salzes darstellt. Das Verhältniss, welches wir in unserm Falle erhalten, beträgt genau noch ein halbes Mal so viel, wie das angegebene, es ist  $3 J_2 : 4 S_2$ , wo  $4 S_2$  den Gesamtschwefel des Cellulose-Xanthogenats darstellt.

Es scheint daher, dass die Natriumatome in dem Alkalicelluloseest gleichfalls in Reaction treten, während der Sauerstoff fixirt wird, und die gefällte Verbindung ist in der That natriumfrei und löst sich leicht in verdünnten alkalischen Lösungen, ohne dass die Anwesenheit eines Reductionsmittels erforderlich ist.

Bei Molekülen von solcher Complicirtheit giebt jedoch die Bestimmung der empirischen Zusammensetzung nur wenig Aufschluss über ihre chemische Natur.

Andererseits haben wir Reactionen beobachtet, welche auf constitutionelle Unterschiede von den normalen Cellulosen hinweisen,

so in Bezug auf die Wirkung von Lösungsmitteln und die Bildung ätherartiger Derivate.

Ueber diese Punkte behalten wir uns specielle Angaben für spätere Mittheilungen vor.

Die einzige Schlussfolgerung, welche sich aus dieser Reihe von Beobachtungen ziehen lässt, ist die, welcher wir schon vorweg Ausdruck gegeben haben, dass nämlich das in Rede stehende Derivat der Thiosulfocarbonsäureester einer Alkalicellulose ist.

Die gleichfalls mögliche Voraussetzung, dass sich bei der ursprünglichen Reaction ein Mono- oder Trithiocarbonat bilde, ist nicht im Einklang mit den Beobachtungen und auch von vornherein unwahrscheinlich. Diese Annahmen werden noch unwahrscheinlicher: 1. durch die Beobachtung, dass keine solche Reaction, wie die beschriebene, mit Alkalicellulose und Kohlenoxysulfid eintritt und 2. dadurch, dass es kein Anzeichen irgend welcher Art dafür giebt, dass ein Schwefelatom mit dem Celluloseest in Bindung steht.

Andererseits legt die Bildung von Cellulosethiocarbonaten die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Kohlensäureestern der Cellulose oder Cellulosecarbolsäure nahe, und der Beweis von der Bildung derselben würde neue Ansichten über die Thätigkeit der Cellulose in der Pflanze und die allgemeine Physiologie der Pflanzenzelle eröffnen.

Die obigen Zeilen sind als eine vorläufige Mittheilung anzusehen; es leuchtet ein, dass eine Reihe weiterer Entwicklungen aus diesen Untersuchungen hervorgehen, und wir sind damit beschäftigt, das neue erschlossene Gebiet weiter zu erforschen.

#### 218. J. W. Brühl: Die Ester der Camphersäure.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Unlängst theilte ich gemeinsam mit Hrn. R. Braunschweig Versuche über die Ester der Camphersäure mit<sup>1)</sup>, welche eine Fortsetzung der vor Jahresfrist von uns veröffentlichten Arbeiten über den gleichen Gegenstand<sup>2)</sup> bildeten. In unserer letzten Mittheilung wurde eine Methode zur directen Darstellung der sogenannten Ortho-Estersäuren angegeben, bestehend in der Einwirkung von Camphersäurehydrid auf die Alkohole oder ihre Natriumverbindungen und es wurde gezeigt<sup>3)</sup>, dass dieses Verfahren einer allgemeinen Anwendbarkeit zur Erzeugung von sauren Estern fähig ist. Da das Campher-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 284.    <sup>2)</sup> a. a. O. 25, 1796.

<sup>3)</sup> loc. cit. 26, 284 und 337.

säureanhydrid mit der gleichen Leichtigkeit wie die Anhydride der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Phtalsäure durch Erwärmen mit Alkoholen in die sauren Ester umgewandelt wird, so zogen wir daraus den Schluss, dass dies als ein weiteres Argument zu Gunsten der Bibasicität der Camphersäure und gegen die Auffassung ihres Anhydrides als Lacton (Friedel) zu betrachten sei, um so mehr, als Ester von Oxysäuren noch nie durch Einwirkung der Lactone auf Alkohole erhalten worden sind.

Hr. James Walker hat sich nun bewogen gefunden, diesen unseren Mittheilungen einen Commentar anzuhängen.<sup>1)</sup> Er macht zunächst darauf aufmerksam, dass er die Darstellung der sauren Orthoester der Camphersäure mittels Natriumalkoholaten vor uns publicirt habe. Dies ist richtig; seine kurz vor unserer letzten Mittheilung veröffentlichte Abhandlung<sup>2)</sup> — im übrigen zum grössten Theil eine Wiederholung unserer früheren Versuche — ist uns zu spät bekannt geworden, um noch Erwähnung zu finden. Unsere Arbeiten über die Einwirkung von Alkoholaten auf die Anhydride waren übrigens längst vor dem Erscheinen der Walker'schen Abhandlung abgeschlossen. Ferner ist noch zu bemerken, dass es Hr. Walker unbekannt geblieben war, dass man dieselben Producte durch Anwendung der freien Alkohole erhält, was uns gerade als das Wesentlichste erscheint. Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Camphersäureanhydrid hat auch Hr. Cazeneuve schon beschrieben<sup>3)</sup>, und zwar viel früher als Hr. Walker, was dieser nicht erwähnt, wir aber angeführt haben.<sup>4)</sup>

Hr. James Walker fühlt sich zu der Erklärung gedrungen, dass die von uns nachgewiesene Bildungsweise der sauren Ester aus Camphersäureanhydrid und Alkoholen nicht als weiteres Argument gegen die Auffassung dieses Anhydrides als Lacton gelten darf. Er beruft sich dabei auf die von Fittig und Ström<sup>5)</sup> nachgewiesene Bildung des  $\gamma$ -äthoxybuttersauren Natriums aus Natriumäthylat und Butyrolacton<sup>6)</sup>. Hierbei übersieht er aber, dass wir anlässlich dieser Frage gar nicht von der Einwirkung von Natriumalkoholaten gesprochen haben, sondern von derjenigen der freien Alkohole. Herr

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 600.

<sup>2)</sup> Dieselbe erschien im Decemberheft 1892 des Journ. Chem. Soc., unsere Mittheilung wurde im Januar a. o. an die Redaction der »Berichte« abgesandt.

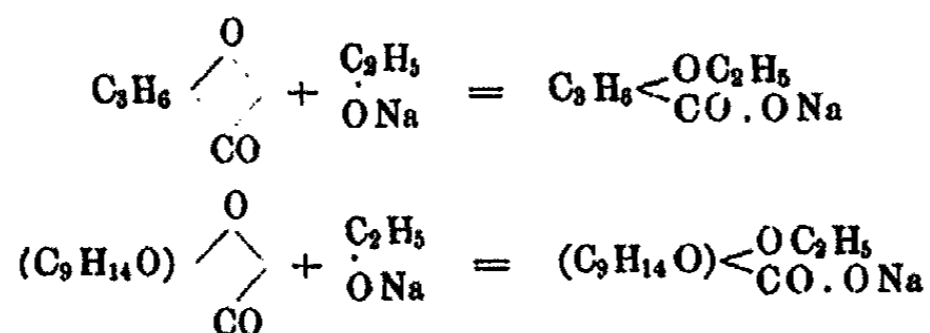
<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 7, 244.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 236.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 267, 200.

<sup>6)</sup> Das äthoxybuttersaure Natrium verdankt hier seine Entstehung einer Nebenreaction, wie Fittig ausdrücklich bemerkt (S. 186); als Hauptproduct wird das Dibutolacton gebildet. Andere Lactone geben gar keine äthoxysauren Salze. Das Camphersäureanhydrid verhält sich insofern anders, als es mit Natriumalkoholaten ausschliesslich und quantitativ die Estersalze liefert.

James Walker sagt zwar zum Schluss: »Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass durch Erhitzen des Lactons auf genügend hohe Temperatur mit Alkohol eine ähnliche Sprengung des Lactonringes stattfinden würde.« Derartige beweislose Behauptungen haben aber in der Chemie keinen Curs. Ein der Autorität des Hrn. James Walker in diesen Dingen mindestens Ebenbürtiger schrieb mir vor einigen Monaten auf meine Anfrage, ob ihm bekannt sei, dass irgend ein Lacton durch Erwärmen mit freien Alkoholen esterificirbar sei, dass ihm kein Fall dieser Art bekannt geworden wäre — es war dies Hr. Fittig.

Uebrigens kann auch die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Butyrolacton hier nicht als Gegenargument gelten, sonst müsste diese Reaction beim Camphersäureanhydrid in gleicher Weise verlaufen



also derjenige Ester entstehen, in welchem nach Friedel das Alkyl nicht in die Carboxylgruppe eintritt, somit der Alloester der Camphersäure. Thatsächlich erhält man aber den Orthoester. Die vermeintliche Berichtigung des Hrn. James Walker ist somit ganz irrig.

Heidelberg, im Mai 1893.

#### 219. A. Töhl und R. Eckel: Reactionen des Jodmesitylens.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen über die umlagernde Einwirkung der Schwefelsäure auf halogenisirte Benzolkohlenwasserstoffe geht hervor, dass von den Halogenen das Jod am leichtesten, das Chlor am schwersten übertragen wird. Während z. B. Bromdurol unter dem Einflusse der Schwefelsäure Dibromdurol und die durch Schwefelsäure aus Durol entstehenden Producte liefert, entstehen aus Chlordurol <sup>1)</sup> Chlorpentamethylbenzol und Chlortrimethylbenzol. Bezüglich der Einwirkung von Schwefelsäure auf jodirte aro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1527.

matische Verbindungen sind bisher Mittheilungen gemacht von Neumann <sup>1)</sup> über das Jodbenzol, das *p*- und *o*-Jodtoluol, das *p*- und *o*-Jodphenol, von Kürzel <sup>2)</sup> über das Jodpseudocumol und von Hammerich <sup>3)</sup> über das Jodmetaxylo <sup>4)</sup>. Die im folgenden aufgeführten Untersuchungen beschäftigen sich mit dem von dem Einen <sup>5)</sup> von uns kürzlich beschriebenen Jodmesitylen.

#### Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

30 g reines Jodmesitylen wurden mit der 5-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur geschüttelt. Schon nach einer Stunde war die Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers aus der dunkel gefärbten Mischung wahrnehmbar. Nach circa 12 Stunden wurde das Gemisch in Eiswasser eingetragen und filtrirt.

Da etwas Jod ausgeschieden war, wurde der Rückstand mit thiochwefelsaurem Natron gewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt. Das so erhaltene

#### Dijodmesitylen, $C_6H(CH_3)_3J_2$ ,

ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und Petroläther. Aus heissem Alkohol scheidet es sich in langen, gelblich-weissen, stark lichtbrechenden, sehr spröden Nadeln vom Schmp.  $82-83^\circ$  aus.

Analyse: Ber. Procente: Jod 68.28.  
Gef. » » 67.95.

Aus der vom rohen Dijodmesitylen abfiltrirten schwefelsauren Lösung konnte nach Sättigung mit kohlen-saurem Baryum kein Baryumsalz einer jodirten Sulfonsäure, sondern nur mesitylensulfonsaures Baryum, aus dem das bei  $142^\circ$  schmelzende Mesitylensulfamid gewonnen wurde, erhalten werden. Bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Jodmesitylen bei höherer Temperatur oder bei längerer Dauer der Einwirkung waren die Producte dieselben.

Die Umwandlung des Jodmesitylens durch concentrirte Schwefelsäure lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:



#### Einwirkung von rauchender Schwefelsäure.

10 g Jodmesitylen wurden mit 50 g rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Es entwickelte sich bald schweflige Säure aus dem dunkel gewordenen Gemisch und ein schweres Pulver schied sich ab. Nach circa 48 Stunden wurde mit Eiswasser versetzt und von dem pulverigen Product abfiltrirt. Letzteres erwies sich als

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 33.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1586.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1634.

<sup>4)</sup> Siehe auch folgende Mittheilung.

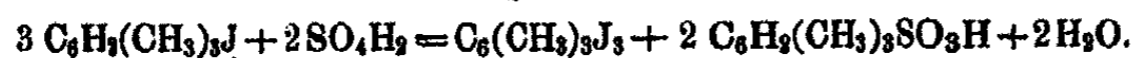
<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 1522.

**Trijodmesitylen,  $C_6(CH_3)_3J_3$ .**

Es ist in Alkohol und Aether äusserst schwer löslich, leichter in Benzol und Toluol. Aus Benzol wurde es in derben gelblichweissen Prismen erhalten, die bei  $208^\circ$  schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Jod 76.5.  
Gef. » » 76.4.

Aus der abfiltrirten Schwefelsäure-Lösung konnte reines mesitylensulfonsaures Baryum leicht erhalten werden, eine jodirte Sulfonsäure schien nicht oder nur in Spuren entstanden zu sein. Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



**Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dijodmesitylen.**

Selbst durch wochenlanges Stehen mit concentrirter Schwefelsäure wird Dijodmesitylen kaum angegriffen, dagegen durch rauchende leicht in Trijodmesitylen und Mesitylensulfonsäure umgewandelt gemäss der Gleichung:



**Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid.**

War bei der Einwirkung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure Jodmesitylensulfonsäure nicht oder doch nicht in fassbarer Menge gebildet, so führte die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, welches in ein gekühltes Kölbchen mit Jod- resp. Dijodmesitylen hinein destillirt wurde, zu dieser Säure, und zwar entstand aus dem Monojodmesitylen unter Abscheidung von Jod neben derselben die Mesitylensulfonsäure und das bei  $82^\circ$  schmelzende Dijodmesitylen (eine Jodbestimmung ergab 68 pCt. Jod) und bei der Einwirkung auf reines Dijodmesitylen ausser den erwähnten Producten noch das Trijodmesitylen. Die Jodmesitylensulfonsäure konnte in beiden Fällen leicht rein erhalten werden in Form des sehr schwer löslichen

**jodmesitylensulfonsauren Baryums,**  
 $[C_6H_3(CH_3)_3J \cdot SO_3]_2Ba + H_2O.$

Es bildet blättrige Krystalle, die bei  $130^\circ$  sich zu zersetzen beginnen und im Exsiccator allmählich 1 Mol. Wasser verlieren.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  2.24, J 31.55, Ba 17.02, S 7.95.  
Gef. » » 2.20, » 31.71, » 17.03, » 7.94.

**Jodmesitylensulfonsaures Blei**

ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich, lässt sich auch aus siedendem Alkohol krystallisiren. Wasserfrei.

Analyse: Ber. Procente: J 29.66, Pb 24.07.  
Gef. » » 29.37, » 23.96.



## Jodmesitylensulfamid

bildet kleine undeutliche Nadeln vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. Procente: J 39.08.

Gef. » » 39.43.

Vergleicht man in Bezug auf die beschriebenen Reactionen das Jodmesitylen mit dem Brommesitylen, so giebt sich eine gewisse Analogie zu erkennen. H. Rose<sup>1)</sup>, der die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das letztere beschrieb, erhielt neben nicht unbeträchtlichen Mengen in Wasser unlöslicher Nebenproducte die Brommesitylensulfonsäure. Diese Nebenproducte, die Rose übergeht, sind Dibrommesitylen, wie ein Versuch leicht zeigte; daher erklärt es sich auch, dass, wie Rose sagt, die Ausbeute an Brommesitylensulfonsäure keine sehr günstige genannt werden kann. Unter den gleichen Bedingungen konnte neben Dijodmesitylen keine Jodmesitylensulfonsäure erhalten werden. Lässt man dagegen auf das Brommesitylen gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure einwirken, so erhält man bei Zimmertemperatur nach einigen Wochen, beim Behandeln im Wasserbade schon nach mehreren Stunden nur Dibrommesitylen und Mesitylensulfonsäure. Also übt auf das Brommesitylen die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure dieselbe Wirkung aus wie auf das Jodmesitylen, nur verläuft die Reaction im ersten Falle langsamer.

## Einwirkung der Salpetersäure.

Während nach den Versuchen von Fittig und Storer<sup>2)</sup>, von Fittig und Hoogewerff<sup>3)</sup> und von Süssenguth<sup>4)</sup> die Einwirkung der Salpetersäure auf Chlor- resp. Brommesitylen sehr glatt verläuft, führten diese Reactionen bei dem Jodmesitylen nur schwierig zu einheitlichen Körpern.

Bei verschiedener Dauer der Einwirkung wurde Jodmesitylen mit concentrirter Salpetersäure, mit rauchender Salpetersäure, mit einem Gemisch beider, sowie mit Salpeterschwefelsäure behandelt. Bei allen Reactionen mit Ausnahme der ersten war stets Jodabscheidung zu constatiren. Die Reactionsproducte waren schön krystallisirende Körper, deren Schmelzpunkte jedoch trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht constant zu erhalten waren. Die gewöhnliche Salpetersäure lieferte die niedriger schmelzenden Körper (die einzelnen Fractionen schmolzen bei Temperaturen zwischen 60 und 160°), bei Anwendung von rauchender Salpetersäure hingegen wurden auch höher (bis zu 220°) schmelzende Producte erhalten.

Aus den Producten der Einwirkung eines Gemisches von 1 Theil rauchender und 2 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure wurde durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 164, 63.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 147, 7.  
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 150, 324.    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 215, 249.

Destillation mit Wasserdämpfen und fractionirte Krystallisation ein in schönen weissen Nadeln krystallisirender, bei 73—74° schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse jedoch Resultate ergab, die von der Zusammensetzung des Mononitrojodmesitylens erheblich abwichen; es wurde stets ein 3—4 pCt. zu hoher Jodgehalt und ein 1—1,5 pCt. zu niedriger Stickstoffgehalt gefunden. Vielleicht rechtfertigt sich die Annahme, dass hier ein Gemenge von Nitrojodmesitylen mit etwas Nitrodijodmesitylen vorlag, dass also danach in diesem Falle die Salpetersäure ähnlich wie die Schwefelsäure eine Uebertragung des Jods bewirkt hätte.

Aus den mit Wasserdampf nicht übergegangenen Antheilen konnten einheitliche Körper ebenfalls nicht isolirt werden, wenn auch krystallisirende, Jod und Stickstoff enthaltende Products vorlagen. Behandelt man Jodmesitylen mit rauchender Salpetersäure eine Stunde auf dem Wasserbade, so kann neben Jodabscheidung die Bildung weisser Flocken beobachtet werden. Nach dem Eintragen der Mischung in Eiswasser wurde der abfiltrirte Körper, der in Alkohol und Aether fast unlöslich ist, aus Aceton krystallisirt. Er erwies sich als

Dinitrojodmesitylen,  $C_6(CH_3)_3J(NO_2)_2$ .

Der Schmelzpunkt liegt bei 205—206°. In Benzol, ist der Körper ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: J 37.79, N 8.33.  
Gef.    "    " 37.25,    " 8.52.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dijodmesitylen.

Durch gewöhnliche Salpetersäure wird das Dijodmesitylen in der Kälte selbst nach monatelanger Einwirkung nicht verändert, dagegen bewirkt ein Gemisch von rauchender und concentrirter Salpetersäure bei eintägiger Einwirkung eine glatte Nitrirung. Das

Nitrodijodmesitylen,  $C_6(CH_3)_3J_2NO_2$ ,

ist in Benzol sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer. Aus letzterem Lösungsmittel wurde es in feinen weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 183° lag.

Analyse: Ber. Procente: J 60.91, N 3.35.  
Gef.    "    " 60.76,    " 3.19.

Die Anwendung von rauchender Salpetersäure, sowie von Salpeterschwefelsäure bewirkt die Eliminirung eines Jodatoms. In beiden Fällen wurde Dinitrojodmesitylen erhalten.

Einwirkung von Salpetersäure auf Trijodmesitylen.

Das Trijodmesitylen wird durch gewöhnliche Salpetersäure bei Zimmertemperatur nicht verändert, dagegen bewirkt rauchende Salpetersäure allmählich Jodabscheidung. Als nach 4 Wochen der Ein-

wirkung das mit Wasser gewaschene Product mit Alkohol ausgezogen wurde, resultirten aus dieser Lösung gut krystallisirende Fractionen, deren Schmelzpunkte zwischen 170 und 210° lagen. Der von Alkohol nicht aufgenommene Antheil liess sich aus Benzol krystallisiren und schmolz bei 202—204°. Es waren vermuthlich durch Eliminirung von Jod und Nitrirung Nitrodijodmesitylen und Dinitrojodmesitylen gebildet. Diese Annahme wird gestützt durch den Umstand, dass durch einstündiges Erwärmen von Trijodmesitylen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbade wesentlich Dinitrojodmesitylen, dagegen bei längerer Dauer der Einwirkung Trinitromesitylen vom Schmp. 230° erhalten wurde.

#### Jodmesitylen und Schwefelsäurechlorhydrin.

Da zur Sulfonirung vieler Körper, die mit concentrirter Schwefelsäure Umwandlungen erleiden, wie Durolo, Pentamethylbenzol, Chlordurol u. s. w. sich das Schwefelsäurechlorhydrin eignet, wurde auch dieses mit Jodmesitylen zusammengebracht. Nach mehrtägiger Einwirkung zeigte sich, dass unter Abscheidung von Jod ein pulveriger Körper entstanden war, der sich als

#### Trichlormesitylen<sup>1)</sup>

erwies. Er krystallisirt aus Alkohol in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 205° lag.

Analyse: Ber. Procente: Cl 47.65.

Gef. « « 47.75.

Es liegt also hier der seltene Fall vor, dass das Schwefelsäurechlorhydrin chlorirend wirkt.

Auch das Dijodmesitylen wird durch Schwefelsäurechlorhydrin bei genügender Dauer der Einwirkung in Trichlormesitylen übergeführt.

#### Einwirkung von Chlor auf Mono- und Dijodmesitylen.

Die eben angeführte Reaction liess es wünschenswerth erscheinen, zu versuchen, ob auch freies Chlor das Jod zu ersetzen im Stande ist. Es genügt hier zu bemerken, dass die Einwirkung der genügenden Menge von Chlor auf eine Lösung von Jodmesitylen wie von Dijodmesitylen zum Trichlormesitylen führt. Von den Zwischenproducten kann leicht durch Einleiten der richtigen Menge Chlor in die Petrolätherlösung von Dijodmesitylen das Chlordijodmesitylen als ein in Alkohol schwer lösliches, in weissen Nadelchen krystallisirendes, bei 167° schmelzender Körper gewonnen werden und ebenso erhält man aus Monojodmesitylen das Dichlorjodmesitylen als eine in Alkohol leichter lösliche, in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 183° sich ausscheidende Substanz.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 150, 323.

220. A. Töhl und E. Bauch: Ueber das aus Jodmetaxylo durch Schwefelsäure entstehende Dijodxylo und dessen Verhalten gegen Schwefelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Ueber die Bildung eines festen Dijodxylo neben einer Jodxylo-sulfonsäure und Xylo-sulfonsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodmetaxylo ist schon vor längerer Zeit in einer Mittheilung<sup>1)</sup> aus dem hiesigen Institut berichtet worden und bald darauf von dem Einen von uns die Constitution der erwähnten Jodxylo-sulfonsäure<sup>2)</sup> ermittelt worden. Die Wiederholung dieser Reaction gestattete uns, die Constitution des Dijodxylo und sein Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure festzustellen.

Constitution.

20 g trockenes, bei 72° schmelzendes Dijodxylo wurden in Benzol-lösung mit 18 g Jodmethyl und etwas mehr als der berechneten Menge Natriums versetzt und zunächst bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann längere Zeit schwach und schliesslich bis zum Sieden des Benzols am Rückflusskühler erhitzt. Von dem gebildeten Jodnatrium und dem überschüssigen Metall wurde abfiltrirt und die Benzollösung fractionirt. Ausser Benzol und einem dicken Oel, welches noch nicht bei 360° überging, wurde ein im Kühlrohr erstarrendes, bei ca. 190° übergehendes Product erhalten, welches nach dem Krystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 79° zeigte und in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom behandelt, ein bei 202° schmelzendes Bromderivat lieferte. Es war also durch die Fittig'sche Synthese Durol erhalten und kommt danach dem Dijodmetaxylo die symmetrische Constitution  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{J} \cdot \overset{6}{J}$  zu.

Es ist bemerkenswerth, dass gerade symmetrisches Dijodxylo aus dem Jodxylo durch Schwefelsäure gebildet wird, da ja Durol und andere symmetrische Tetrasubstitutionsproducte des Benzols durch Schwefelsäure umgelagert werden.

Da bei der Darstellung des Dijodxylo auch die Jodxylo-sulfonsäure erhalten war, deren Constitution  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{J} \cdot \overset{6}{SO_3H}$  bereits bekannt ist, wurden zur näheren Charakterisirung noch dargestellt das

Jodxylo-sulfonsaure Natrium,  $C_6H_2(CH_3)_2JSO_3Na + 2H_2O$ .

Feine seidenglänzende Nadeln, die sich in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht lösen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1634.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3117.

## Jodxylolsulfochlorid.

Sehr leicht löslich in Aether, aus dem es in derben Krystallen vom Schmp.  $74^{\circ}$  erhalten wird.

## Jodxylolsulfamid.

Es krystallisirt aus Weingeist in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp.  $176^{\circ}$ .

## Jodxylolsulfanilid.

Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und bildet feine weisse Nadeln vom Schmp.  $153^{\circ}$ . Es färbt sich an der Luft allmählich röthlich.

## Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dijodxylol.

Auf das symmetrische Dibrommetaxylo<sup>1)</sup> und das symmetrische Dichlormetaxylo<sup>2)</sup> wirkt concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein und beim Erwärmen auf über  $200^{\circ}$  entstehen die benachbarten Verbindungen. Dagegen wird das symmetrische Dibrommetaxylo von rauchender Schwefelsäure bei ca.  $60-70^{\circ}$  zur Sulfonsäure aufgelöst<sup>3)</sup>.

In der Absicht, auf ähnliche Weise zu einer Sulfonsäure des Dijodxylols zu gelangen, wurde letzteres in fein zerriebenem Zustande mit ungefähr der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt. Allmählich schien sich das Dijodxylol aufzulösen unter starker Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure, während ein bräunliches Pulver sich dann auszuscheiden begann.

Als nach 6 Tagen die Bildung des letzteren aufhörte, wurde über Glaswolle abgesaugt und das Pulver nach dem Auswaschen mit Wasser mit Alkohol ausgekocht. Hierdurch wurden wesentlich nur die braunfärbenden Verunreinigungen entfernt, der Körper selbst ist in Alkohol sehr schwer löslich. Aus heissem Benzol oder Toluol liess er sich leicht in feinen weissen verfilzten Nadeln erhalten. Auch in Aether ist das Product fast unlöslich, krystallisirt dagegen aus heissem Eisessig in schönen seideglänzenden Nadeln. Die Analyse stimmte für

Tetraiodxylol,  $C_6(CH_3)_2J_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Jod 83.29.

Gef. » » 83.44.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $128^{\circ}$ .

Bei der leichten Uebertragbarkeit des Jods ist wohl anzunehmen, dass die Methylgruppen nicht gewandert sind und der Körper Tetraiodmetaxylo ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2827.    <sup>2)</sup> ebenda 23, 2318.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1534.

Aus der vom rohen Tetrajodxylo abgeseugten Schwefelsäure-Lösung konnte durch geeigneten Zusatz von Wasser eine Dijodxylo-sulfonsäure in feinen Blättchen abgeschieden werden. In kaltem Wasser löslich, krystallisierte die Säure aus der heissen wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen aus. Bei dem Versuch der Schmelzpunktbestimmung trat oberhalb 100° Zersetzung ein.

Durch Sättigen der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Natron wurde das

dijodxylo-sulfonsaure Natrium,  $C_6H(CH_3)_2J_2SO_3Na + 2H_2O$ , dargestellt. Es bildet schöne Nadeln mit 2 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  7.2, J 55.22.

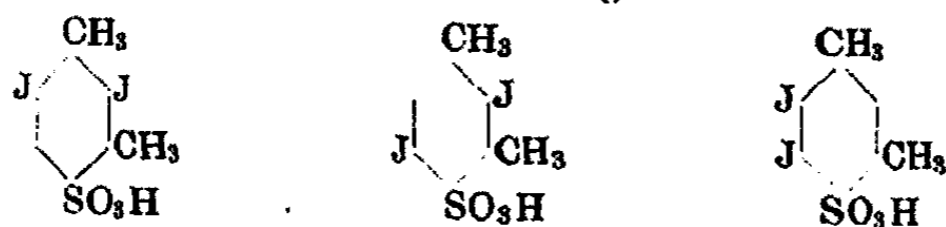
Gef. » » 6.9, » 54.97.

Das

dijodxylo-sulfonsaure Baryum,  $[C_6H(CH_3)_2J_2SO_3]_2Ba$ , wurde durch Fällen der Natriumsalzlösung mit Chlorbaryum erhalten. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten in feinen nur unter dem Mikroskop erkennbaren Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthalten.

Das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Sulfochlorid wurde aus Aether in derben bei 85—87° schmelzenden Krystallen erhalten. Das aus diesem gewonnene Sulfamid ist auch in heissem Alkohol schwer löslich und bildet beim Erkalten dieser Lösung feine verfilzte Nadeln, die unter Zersetzung bei 242—245° schmelzen.

Um die Constitution der Sulfonsäure zu ermitteln, wurde das Natriumsalz mit starkem Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Die Reduction ging leicht von Statten, so dass das Jod nach 3—4 Tagen vollständig eliminirt war. Das aus dem jodfreien Natriumsalz dargestellte Sulfamid erwies sich als das bei 137° schmelzende 1,3,4-Metaxylo-sulfamid. Es leitet sich also die Sulfonsäure nicht von dem symmetrischen Dijodxylo,  $CH_3:CH_3:J:J = 1:3:4:6$ , ab, wie die von Jacobsen<sup>1)</sup> und Weinberg aus symmetrischem Dibrommetaxylo durch rauchende Schwefelsäure erhaltene thatsächlich die Sulfonsäure des symmetrischen Dibromderivates ist, sondern es muss bei der Sulfonirung des Dijodxylos eine Verschiebung der Jodatome stattgefunden haben. Welcher von den möglichen 3 Formeln



die vorliegende Sulfonsäure entspricht, haben wir nicht ermitteln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1535.

können, denn bei dem Versuch, die Sulfogruppe durch Erhitzen der Säure mit starker Salzsäure im Rohr abzusprengen, trat immer Abscheidung von Jod ein.

Da bei der Umwandlung des Dijodxylols in Tetrajodxylol und Dijodxylolsulfonsäure noch jodärmere resp. jodfreie Producte erwartet werden mussten, so wurde die Schwefelsäurelösung, aus der die Dijodxylolsulfonsäure abgeschieden war, nach dem Verdünnen mit Baryumcarbonat gesättigt, und das im Filtrat vom schwefelsauren Baryum befindliche Salz auf bekannte Weise in das Sulfamid übergeführt. Nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol schmolz dieses bei 167°. Der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisiren des Körpers auf 173° erhöht werden, während die Mutterlauge niedriger schmelzende Producte enthielt. Es konnte danach vermuthet werden, dass hier ein Gemenge von dem bei 176° schmelzenden Monojodmetaxylolsulfamid und dem bei 137° schmelzenden Xylolsulfamid vorlag. Dieses festzustellen, war leider bei der zur Verfügung stehenden zu geringen Menge nicht möglich.

Sollte sich diese Ansicht aber bestätigen, so wäre dadurch eine Analogie zwischen der Einwirkung der Schwefelsäure auf das symmetrische Tetramethylbenzol (Duro) <sup>1)</sup> und der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das symmetrische Dijodxylol erwiesen. Dem aus dem Duro entstehenden Hexamethylbenzol würde entsprechen das Tetrajodxylol, der Prehnitolsulfonsäure die Dijodxylolsulfonsäure, der Pseudocumolsulfonsäure die Monojodxylolsulfonsäure. Letztere würde wohl zum Theil die oben erwähnte Umwandlung in Dijodxylol und Xylolsulfonsäure erfahren. Durch diesen Vergleich würde für die oben beschriebene Dijodxylolsulfonsäure sich die Ableitung von dem benachbarten Dijodxylol als wahrscheinlich ergeben.

**221. A. Töhl und A. Müller: Ueber das Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Wie Jacobsen <sup>2)</sup> nachwies, wird das symmetrische Brompseudocumol durch kalte, schwach rauchende Schwefelsäure in die beiden Sulfonsäuren des benachbarten Brompseudocumols übergeführt, während nach einer Mittheilung von Kürzel <sup>3)</sup> aus dem symmetrischen Jodpseudocumol durch conc. Schwefelsäure neben zwei isomeren Di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1209.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1581.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1586.

jodpseudocumolen die symmetrische Pseudocumolsulfosäure und eine Jodpseudocumolsulfonsäure erhalten wurde. Es ist darauf im hiesigen Laboratorium auch das Verhalten des festen symmetrischen Chlorpseudocumols<sup>1)</sup> untersucht worden, und es hat sich herausgestellt, dass dieses, allerdings erst nach wochenlanger Behandlung, mit rauchender Schwefelsäure in zwei Sulfonsäuren übergeführt wird, die sich nicht von dem angewandten festen Chlorpseudocumol ableiten, sondern beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr ein flüssiges Chlortrimethylbenzol liefern.

Da also beim Jod-, beim Brom- und beim Chlorpseudocumol durch Schwefelsäure Uebertragung der Halogenatome, resp. Umlagerung der angewandten Producte stattfindet, haben wir auch das zuerst von Wallach und Heuser<sup>2)</sup> dargestellte symmetrische Fluorpseudocumol in dieser Richtung geprüft.

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluorpseudocumol.

Die Erwartung, dass das Fluorpseudocumol durch Schwefelsäure wohl keine Umlagerung erleiden würde, da schon das entsprechende Chlorderivat nur schwierig umgewandelt wird, hat sich bestätigt.

Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure löst sich das Fluorpseudocumol leicht auf, und durch Eis kann die Sulfonsäure ausgeschieden werden. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und wird beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 115—116° erhalten. Auch bei langer Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure (die Lösung von Fluorpseudocumol in conc. Schwefelsäure wurde 3 Monate sich selbst überlassen), ebenso durch Anwendung schwach rauchender Schwefelsäure wird nur diese Sulfonsäure erhalten. Die Stellung der Sulfogruppe in derselben ist nicht ermittelt.

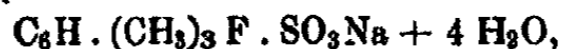
#### Fluorpseudocumolsulfonsaures Baryum,



ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich aus der heissen Lösung in warzenförmigen Gebilden ab. Bei 100° verliert es 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 3.1, Ba 23.99.  
Gef. » » 3.4, » 23.89.

#### Fluorpseudocumolsulfonsaures Natrium,



krystallisirt in Blättern, die bei 150° vier Moleküle Wasser verlieren.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 30.00, Na 9.59.  
Gef. » » 29.75, » 9.95.

<sup>1)</sup> Franke, Dissertation, Rostock.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 243, 231.



Aus dem durch Phosphorpentachlorid aus dem Natriumsalz dargestellten

Fluorpseudocumolsulfochlorid,  
welches aus Benzol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 36—37°  
krystallisirt, wurde das

Fluorpseudocumolsulfamid,  $C_6H(CH_3)_3F \cdot SO_2NH_2$ ,  
gewonnen. Es scheidet sich aus Alkohol in Nadeln ab, die bei 174°  
schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.44.  
Gef. » » 6.54.

Wenn also das Fluorpseudocumol als symmetrisches Tetraderivat  
des Benzols durch Schwefelsäure unter jeder Bedingung glatt sul-  
fonirt wurde, ohne Umwandlungen wie das Chlor-, Brom- und Jod-  
pseudocumol zu erfahren, so lag die Vermuthung nahe, dass durch  
weitere Ersetzung eines Wasserstoffatoms, etwa durch Halogene,  
Körper entstehen würden, die sich der Schwefelsäure gegenüber ähn-  
lich den Mono-Substitutionsproducten des Durols verhielten. Es  
wurden deshalb Chlor-, Brom- und Jodfluorpseudocumol dargestellt.

#### Gewinnung von Chlorfluorpseudocumol.

In reines, mit etwas Jod versetztes Fluorpseudocumol wurde  
trocknes Chlor eingeleitet, bis die Ausscheidung eines festen Körpers  
begann.

Es zeigte sich, dass das ausgeschiedene Product das

Dichlorfluorpseudocumol,  $C_6(CH_3)_3F \cdot Cl_2$ ,  
war. Es konnte nach dem Abdestilliren der Flüssigkeit durch  
Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten werden in langen,  
seideglänzenden Nadeln, die bei 150° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 34.29.  
Gef. » » 34.62.

Das flüssige, zwischen 205 und 210° destillirende Chlorproduct,  
welches bei der Analyse wegen der Verunreinigung mit festem Di-  
chlorderivat einen für Monochlorfluorpseudocumol etwas zu hohen  
Chlorgehalt ergab, wurde zur Reingewinnung mit Schwefelsäure-  
chlorhydrin sulfonirt. Aus einem Theil des öligen Sulfochlorids  
wurde das

Chlorfluorpseudocumolsulfamid,  $C_6(CH_3)_3F \cdot ClSO_2NH_2$ ,  
als eine aus Alkohol in gelblichen, bei 171° schmelzenden Nadeln  
krystallisirende Substanz erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 5.56.  
Gef. » » 5.73.

Die Hauptmenge des Sulfochlorids wurde in das  
Chlorfluorpseudocumolsulfonsäure Natrium,  
 $C_6(CH_3)_3F \cdot Cl \cdot SO_3Na + H_2O$ ,

übergeführt. Dieses ist verhältnissmässig schwer löslich in Wasser und bildet Blätter mit einem Molekül Wasser.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  6.2, Na 8.38,  
Gef. » » 6.38, » 8.53.

Aus dem reinen Natriumsalz wurde das

Chlorfluorpseudocumol,  $C_6H(CH_3)_3FCl$ ,

durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $180^\circ$  abgesprengt. Es ist eine bei  $205^\circ$  siedende beim Abkühlen erstarrende Flüssigkeit. Die Stellung des Chloratoms ist nicht ermittelt.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chlorfluorpseudocumol.

Das auf die beschriebene Art dargestellte, von Dichlorderivat freie Chlorfluorpseudocumol löst sich in conc. Schwefelsäure allmählich auf und bildet glatt die Sulfonsäure. Während auch lange dauernde Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte nicht zu anderen Umsetzungen führt, wird durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf  $100^\circ$  allmählich die Ausscheidung eines festen Körpers, wenn auch in geringer Menge bewirkt.

Lässt man aber rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so ist die Ausscheidung eine reichlichere. Nach einigen Tagen der Einwirkung wurde mit so viel Eis versetzt, dass sich auch die gebildete Sulfonsäure ausschied. Es wurde abfiltrirt und durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser neben der wässrigen Sulfonsäurelösung das feste Product erhalten, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren als das

Dichlorfluorpseudocumol

erkannt wurde. Es bildete seidglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $149^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 34.05.  
Gef. » » 32.65.

Das Deficit an Chlor erklärt sich durch Verunreinigung des Körpers mit Nebenproducten, die wegen der verhältnissmässig geringen Menge Substanz nicht vollständig entfernt werden konnten.

Die wässrige Sulfonsäurelösung wurde in das Natriumsalz, welches in Blättern krystallisirte, und dann in das Sulfamid übergeführt. Es zeigte sich, dass die

Fluorpseudocumolsulfonsäure

vorlag. Das Sulfamid schmolz bei  $174^\circ$ .

Die Reaction war also so verlaufen, dass aus 2 Molekülen Chlorfluorpseudocumol durch Schwefelsäure je 1 Molekül Dichlorfluorpseudocumol und 1 Molekül Fluorpseudocumolsulfonsäure gebildet waren.

Die

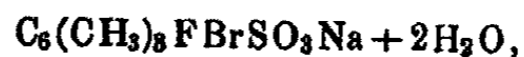
Gewinnung des Bromfluorpseudocumols geschah analog der des Chlorproductes. Neben dem

Dibromfluorpseudocumol,  $C_6(CH_3)_3FBr_2$ , welches aus Alkohol in schönen seidglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei  $143-144^\circ$  schmelzen,

Analyse: Ber. Procente: Br 54.05.  
Gef. » » 54.18.

wurde ein flüssiges, bei  $225-230^\circ$  überggehendes Product erhalten, welches zur Reinigung, wie beim Chlorfluorpseudocumol mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfonirt wurde.

Bromfluorpseudocumolsulfonsaures Natrium,



krystallisirt in Blättern, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 10.68, Na 7.21.  
Gef. » » 10.71, » 7.38.

Bromfluorpseudocumolsulfamid,  $C_6(CH_3)_3FBrSO_2NH_2$ , bildet feine verfilzte Nadeln, die bei  $149^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.73.  
Gef. » » 4.85.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bromfluorpseudocumol.

Das aus dem reinen Natriumsalz abgesprengte Bromfluorpseudocumol zeigte bei längerer Einwirkung der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure bei Zimmertemperatur dieselbe Umwandlung wie das Chlorproduct. Der von der concentrirten Schwefelsäure-Lösung getrennte Körper erwies sich als

Dibromfluorpseudocumol.

Nach dem Krystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt  $143-144^\circ$ .

Wie bei dem durch analoge Reaction erhaltenen Dichlorfluorpseudocumol wurde auch hier, da eine völlige Reindarstellung nicht gelang, der Bromgehalt etwas zu niedrig gefunden.

Analyse: Ber. Procente: Br 54.05.  
» » » 52.29.

Aus der von dem rohen Dibromderivat abgesaugten Schwefelsäure-Lösung wurde durch Eis die

#### Fluor pseudocumolsulfonsäure

in der charakteristischen, gallertartig erscheinenden Form gefällt und an ihrem Natriumsalz, sowie an dem bei 174° schmelzenden Sulfamid erkannt.

#### Die Darstellung von Jodfluor pseudocumol

wurde auf die bekannte Weise aus dem Fluor pseudocumidin versucht. Um dieses zu gewinnen, wurde das

#### Nitrofluor pseudocumol

durch langsames Eintragen von Fluor pseudocumol in ein Gemisch von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure dargestellt.

Es wurde aus der Salpetersäure-Lösung durch Wasser ausgeschieden und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Es ist ein eigenthümlich riechendes dickflüssiges Oel, welches bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirt und beim Abkühlen auf + 5° krystallinisch erstarrt.

Die Ausbeute ist nur eine geringe. Ausser harzigen Nebenproducten wurden beobachtet eine in Alkalien sich mit intensiv rother Farbe lösende Nitrosäure (?) und das

#### Dinitrofluor pseudocumol,

welches man bei Anwendung von nur rauchender Salpetersäure in überwiegender Menge als eine aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln krystallisirende zwischen 74 und 76° schmelzende Substanz erhält.

Das aus dem Mononitroproduct durch Eisen und Essigsäure gebildete

#### Fluor pseudocumidin, $C_6H(CH_3)_3FNH_2$ ,

wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt. Es bildet eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die beim Abkühlen bis unter 0° nicht erstarrte und sich leicht in verdünnten Säuren löste.

Das oxalsäure Salz ist so schwer löslich, dass es sich durch Fällung erhalten lässt. Es krystallisirt aus heissem Wasser sehr gut in Nadeln. Das Acetylderivat bildet farblose bei 118° schmelzende Nadeln.

#### Das Jodfluor pseudocumol, $C_6H(CH_3)_3F.J$

wurde durch Diazotirung des Amins in salzsaurer Lösung und Zersetzung des Diazosalzes mit Jodkalium erhalten. Es bildete ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches durch Abkühlen auf 0° nicht erstarrte. Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet es sofort unter Abscheidung von Jod Zersetzung. Die dabei gebildeten Producte konnten wegen Mangels an Material nicht isolirt werden.

222. J. Schmid: Notiz über die Constitution der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  und einiger daraus abgeleiteter Säuren.

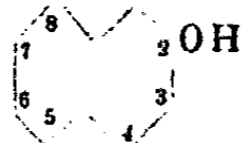
(Eingegangen am 24. April.)

In dem letzten Hefte der Berichte 26, 665 theilte H. Hosaeus die Ergebnisse seiner Untersuchung über die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  mit. Da die Reactionen, welche H. Hosaeus zur Aufklärung der Constitution der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure ausgeführt hat, mit den Beobachtungen, welche ich bereits seit Jahresfrist über denselben Gegenstand machte, im Widerspruche stehen und zu einer ganz anderen Auffassung der Constitution der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure führen, so habe ich mich entschlossen, die Resultate meiner Untersuchungen — die ursprünglich zur Veröffentlichung nicht bestimmt waren — an dieser Stelle kurz mitzuthellen.

I.  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ .

Das wichtigste Ergebniss der Abhandlung von Hosaeus, nach welchem die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure, mit Kaliumpermanganat oxydirt, eine benachbarte Benzoltricarbonsäure — die Hemimellithsäure — liefern soll, kann ich nicht bestätigen; ebenso wenig die daran geknüpfte Schlussfolgerung, dass die Carboxyl- und Hydroxylgruppe auf die beiden Benzolkerne der Oxynaphtoessäure vertheilt seien und bezüglich der Constitution nur noch die Frage, ob das Carboxyl die  $\alpha,5$ - oder  $\alpha,8$ -Stellung einnehme, offen bleibe.

Nach meiner Untersuchung liefert die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure in Form der wässrigen Lösung ihres Natronsalzes mit der Theorie einer 10procentigen Kaliumpermanganatlösung bei Wasserbadtemperatur oxydirt in glatter Reaction stets nur *o*-Phtalsäure — die sowohl als solche, als in Form ihres Anhydrides und Imids leicht zu charakterisiren ist —; eine Tricarbonsäure, welche als Hemimellithsäure hätte angesprochen werden können, wurde nie erhalten. Diese Thatsache spricht unzweifelhaft dafür, dass die Carboxylgruppe und Hydroxylgruppe der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure auf die beiden Benzolkerne des Naphtalins nicht vertheilt sein können, sondern sich in demselben Benzolkern befinden müssen. Als Ort der Carboxylgruppe im Molekül der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure können somit nur die Stellungen 1, 3 und 4, nicht dagegen 5, 6, 7 und 8 in dem nebenstehenden Schema in Frage kommen.

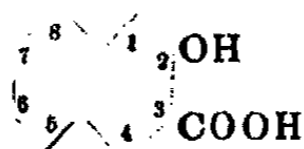


Da nun der unbeständigen  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt  $156$ — $157^{\circ}$  nach den Untersuchungen von R. Nietzki und

Guitermann (diese Ber. 20, 1274) ohne Zweifel die 2.1 - Stellung zukommt, und die 2.4-Stellung aus dem Grunde ausser Betracht fällt, weil dieselbe eine Metastellung ist und eine Besetzung der Metastelle zur Hydroxylgruppe bis jetzt weder in der Benzolreihe noch in der Naphtalinreihe, sei es durch die Carboxylgruppe bei der Kolbeschen Reaction, noch durch die Sulfogruppe bei directer Sulfürung je beobachtet worden ist. Es findet hierbei vielmehr stets nur Substitution in der Ortho- und Para-Stellung zur Hydroxylgruppe statt.

Es bleibt somit für die Carboxylgruppe der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  nur die 3- Stellung übrig, und da dieselbe zugleich eine  $\beta$ -Stelle ist, steht ihre Besetzung auch völlig im Einklang mit der hohen Bildungstemperatur ( $200 - 250^{\circ}$ ) der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure aus  $\beta$ -Naphtolnatrium und Kohlensäure, und der Thatsache, dass bei hoher Temperatur in der Naphtalinreihe vorwiegend nur Substitution in der  $\beta$ -Stellung erfolgt. Zudem wird die 3-Stelle auch bei der Sulfürung des  $\beta$ -Naphtols oder dessen Mono-sulfosäuren bei höherer Temperatur leicht durch die Sulfogruppe ersetzt. (Darstellung der  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure R,  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure,  $\beta$ -Naphtoltrisulfosäure.)

Für die Auffassung der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure als Ortho- (2.3-) Naphtolcarbonsäure



sprechen übrigens auch eine Reihe ihrer Reactionen, von denen ich hier besonders die von M. Schöpff (diese Ber. 25, 2744) beobachtete Condensation der  $\beta$ -Anilidonaphtoessäure zu Phenonaphtacridon hervorheben will.

## II. $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S und L.

Wird die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  mit 2—4 Th. concentrirter oder schwachrauchender Schwefelsäure sulfürt, so entstehen nicht, wie Hosaeus angiebt, nur eine, sondern stets 2 isomere  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäuren, deren Darstellung in dem D. R.-P. No. 69357 der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel beschrieben ist. Zur Unterscheidung wurde diejenige  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure, welche schwerer lösliche und gut krystallisirende neutrale Salze bildet und identisch ist mit der von Hosaeus (l. c.) beschriebenen als  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S und die Isomere, welche leichtlösliche und schwierig krystallisirende neutrale Salze, dagegen auch gut krystallisirende saure Salze bildet, als  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L bezeichnet.

Die Sulfirung der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  zu Monosulfosäuren vollzieht sich nun fast mit derselben Leichtigkeit, wie die Sulfirung des  $\beta$ -Naphtols selbst und wie hier entstehen der Hauptsache nach zwei isomere Monosulfosäuren — bei niederer Temperatur mehr von  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S, bei höherer Temperatur mehr von der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L, analog wie aus  $\beta$ -Naphtol bei niederer Temperatur mehr  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure von Bayer, bei höherer Temperatur mehr Schäffer'sche  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure erhalten wird —. Aus diesem Verhalten des  $\beta$ -Naphtols und der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure bei der Sulfuration ist daher die Schlussfolgerung nicht ungerechtfertigt, dass in beiden Körpern analoge Stellen zur Hydroxylgruppe durch die Sulfogruppe substituiert werden und dass die Carboxylgruppe dem Eintritt der Sulfogruppe nicht hindernd im Wege stehen kann.

Die Analogie findet zunächst ihre Bestätigung in dem Verhalten der Oxynaphtoëmonosulfosäuren gegen alkalische Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, wodurch die Salze der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäuren in warmer wässriger Auflösung mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganatlösung ebenso glatt, wie die erwähnten  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäuren in Monosulfophtalsäuren übergeführt werden. Und zwar liefert die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S dieselbe Sulfophtalsäure wie die Bayer'sche  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure, die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L dieselbe wie die Schäffer'sche  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure.

Da die Sulfophtalsäuren als solche schwer zu charakterisieren sind, so wurden sie durch die Natronschmelze in die gut charakterisierten Oxyphthalsäuren übergeführt.

Die Sulfophtalsäure, erhalten aus der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S, lieferte hierbei *o*-Oxyphthalsäure, die Sulfophtalsäure aus der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L *m*-Oxyphthalsäure. Mithin können für den Eintritt der Sulfogruppen bei der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S nur die  $\alpha$ -Stellungen  $\alpha,5$  oder  $\alpha,8$ , bei der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L nur die  $\beta$ -Stellungen  $\beta,6$  oder  $\beta,7$  in Frage kommen.

Gelingt es nun, die völlige Analogie der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S mit der Bayer'schen Säure und der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L mit der Schäffer'schen Säure nachzuweisen, so kann der Sulfogruppe in der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S nur die Stellung  $\alpha,8$ , für die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L nur die Stellung  $\beta,6$  zukommen.

Zunächst tritt eine weitere Analogie der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäuren mit den  $\beta$ -Naphtolsulfosäuren in dem Verhalten bei der Natronschmelze hervor. Währendem die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S, wie die Bayer'sche Säure die Sulfogruppe bei verhältnissmässig nie-

derer Temperatur (220 — 240°) mit 2 Theilen schmelzendem Aetzkali leicht herausnehmen und durch Hydroxyl ersetzen lässt, ist für den Austausch der Sulfogruppe in der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L eine viel höhere Temperatur (280—300°) erforderlich, ein Verhalten, wie es für die  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure von Schäffer, d. h. für die in der 2.6-Stellung zum Hydroxyl befindliche Sulfogruppe charakteristisch ist, währenddem bekanntlich die Sulfogruppe in der 2.7-Stellung zur Hydroxylgruppe in der Natronschmelze leicht ausgetauscht wird.

Ein scharfer Beweis für die Stellung der Sulfogruppen wäre nun zu erbringen, wenn es gelingen würde, die bei der eben erwähnten Kalischmelze entstehenden Dioxynaphtoësäuren durch Abspaltung der Carboxylgruppe in die der Schäffer'schen und Bayer'schen Naphtholsulfosäure entsprechenden Dioxynaphtaline überzuführen. Dies ist bis jetzt in Folge der ausserordentlich festen Bindung der Carboxylgruppe jedoch nicht gelungen.

Ich habe daher den umgekehrten Weg eingeschlagen, und die aus der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L entstehende Dioxynaphtoësäure L, welche entweder ein Derivat des 2.6- oder 2.7-Dioxynaphtalins darstellen muss, verglichen mit der aus 2.7-Dioxynaphtalinatrium und Kohlensäure bei hoher Temperatur entstehenden 2.7-Dioxynaphtoësäure, welche nach der Entstehungsweise und der ausserordentlich festen Bindung ihrer Carboxylgruppe, eine der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° analoge Constitution, somit die Carboxylgruppe in der  $\beta$ -Stellung besitzen sollte.

Diese 2.7-Dioxynaphtoësäure, welche durch die Chemische Fabrik v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, in entgegenkommender Weise dargestellt worden ist, bildet gelblich weisse, verfilzte Nadelchen, welche sich bei 240° bräunen und bei 254—56° schmelzen, und hat sich als verschieden erwiesen von der Dioxynaphtoësäure L, welche in langen feinen gelben Nadeln krystallisirt, die sich bei 200° bräunen und bei 225—228° schmelzen.

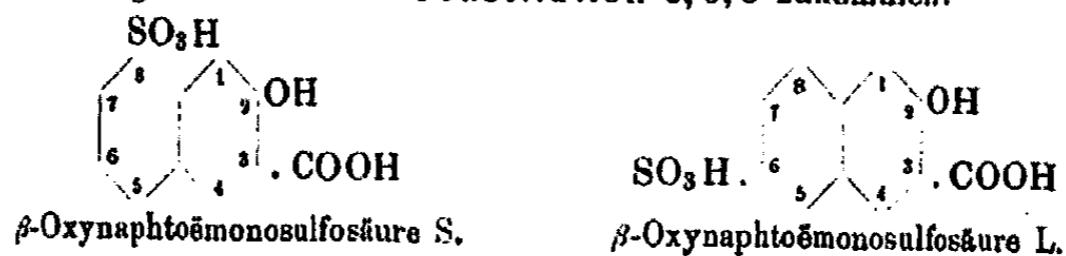
Vom 2.6- und 2.7-Dioxynaphtalin kann sich nun nicht mehr als je eine in der  $\beta$ -Stellung carboxylirte Säure ableiten, und deshalb muss in Folge der Verschiedenheit der beiden Dioxynaphtoësäuren die Dioxynaphtoësäure L höchst wahrscheinlich ein Derivat des 2.6-Dioxynaphtalins sein und der  $\beta$ -oxynaphtoëmonosulfosäure L die Constitution 2, 3, 6 zukommen.

Ein sicherer Beweis für diese Constitution ergibt sich schliesslich aus der Beobachtung, dass die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L beim Behandeln mit 2 Theilen concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit im Druckgefäss bei sehr hoher Temperatur neben der gesuchten  $\beta$ -Amidonaphtoëmonosulfosäure wiederholt auch Brönner'sche  $\beta$ -Naphtylaminmonosulfosäure geliefert hat, welche nur durch



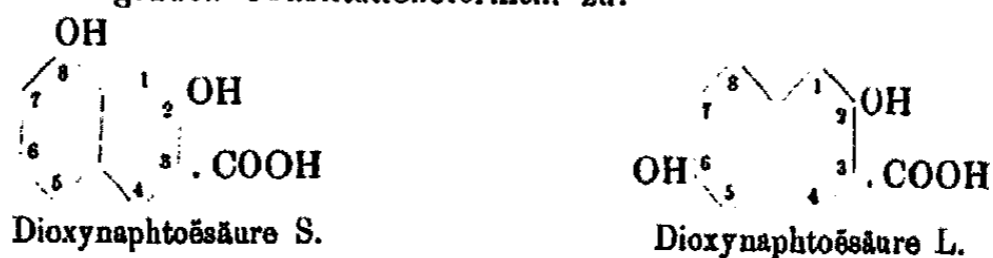
Abspaltung der Carboxylgruppe und Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe entstanden sein konnte.

Die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L besitzt demnach sicher die Constitution 2.3.6, und da sowohl diese Säure, als die isomere  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S bei der weiteren Sulfrung mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme dieselbe  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure liefert — welche wie weiter unten erwähnt wird, die beiden Sulfogruppen in der Metastellung desselben Benzolkerns enthält — so muss der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S nothwendiger Weise die Constitution 2,3,8 zukommen:



### III. Dioxynaphtoësäure S und L.

Der nach dem bereits erwähnten D. R.-P. No. 69357 aus der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S durch die Natronschmelze erhaltenen Dioxynaphtoësäure S und der aus der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L durch die Kalischmelze gewonnenen Dioxynaphtoësäure kommen somit die folgenden Constitutionsformeln zu:



Die Dioxynaphtoësäure S bildet aus Wasser krystallisirt bei 265—267° schmelzende, gelblich gefärbte Nadeln und ist mit der von Hosaeus beschriebenen identisch.

Die Dioxynaphtoësäure L bildet, wie bereits angeführt — aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt — gelbe Nadelchen, welche bei 225—228° unter Zersetzung schmelzen, und in heissem Wasser schwierig, wenn auch erheblich leichter löslich sind, als die Dioxynaphtoësäure S.

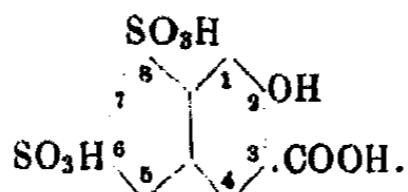
### IV. $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure.

Werden die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäuren S und L mit 2 bis 3 Theilen 24 procentiger rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht der Hauptsache nach eine  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure, welche auch direct aus der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° durch Sulfrung mit 3—4 Theilen rauchender Schwefelsäure von 24 pCt. bei 100—140° erhalten wird und deren Darstellung in D. R.-P. No. 67000 vom 1. März 1892 der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel beschrieben ist.

Die  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure bildet die höchste Sulfirungsstufe der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure und ist daher in Parallele zu stellen mit der  $\beta$ -Naphtoltrisulfosäure, welche beim  $\beta$ -Naphtol das Endproduct einer energischen Sulfirung bildet.

Beide liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Disulfo phthalsäure und es besitzt demnach auch die  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure in dem nicht hydroxylierten Benzolkern zwei in der Metastellung zu einander stehende Sulfogruppen.

Hiernach und durch ihre Entstehungsweise aus den beiden  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäuren kann der  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure nur die folgende Constitution zukommen:



#### V. Dioxynaphtoëmonosulfosäure.

Beim Verschmelzen der  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure mit 2–3 Thl. Aetznatron oder Aetzkali, wird leicht und glatt eine Sulfogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht unter Bildung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Dieselbe bildet Gegenstand des bereits erwähnten D. R.-P. No. 67000, worin auch Darstellung und Eigenschaften dieser Säure beschrieben sind. Die Salze derselben, besonders die in Wasser schwer löslichen sauren Salze können leicht rein und gut krystallisirt erhalten werden. Das saure Baryumsalz krystallisirt aus Wasser — indem es in der Kälte schwer löslich ist — in langen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Aus dem Baryumsalz wird durch Zusatz von Schwefelsäure die freie Dioxynaphtoësäure dargestellt, welche aus verdünnter Salzsäure in feinen, blassegelben, in Wasser sehr löslichen Nadeln erhalten wird.

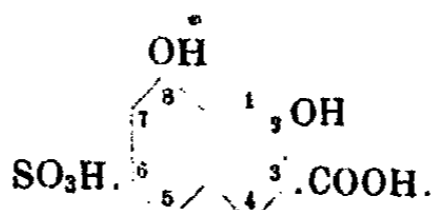
Die Dioxynaphtoëmonosulfosäure ist gegen die weitere Einwirkung von schmelzendem Aetznatron sehr beständig; und es wird die Sulfogruppe auch bei sehr intensiver Einwirkung nicht durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

Erst beim Verschmelzen mit 3 Thln. Aetzkali bei 310–320° wurde unter Abspaltung der Sulfogruppe eine aus Toluol in gelben Nadeln krystallisirende und bei 255–257° schmelzende Säure erhalten.

Nach der Bildungsweise der  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure aus der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S und L, setzt sie sich gleichsam zusammen, aus einer Monosulfosäure, die ihre Sulfogruppe durch schmelzendes Natron verhältnissmässig leicht gegen Hydroxyl austauscht und einer Monosulfosäure, die ihre Sulfogruppe durch schmelzendes Natron nicht, mit Aetz-

kali nur bei hoher Temperatur abgibt. Da nun die beiden Sulfogruppen der  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäuren ein entsprechendes Verhalten zeigen, so muss folgerichtig diejenige Sulfogruppe, welche leicht durch Hydroxyl umgetauscht wird, der Stellung in der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S entsprechen, diejenige Sulfogruppe, welche der Natronschmelze widersteht, dagegen der Stellung in der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L.

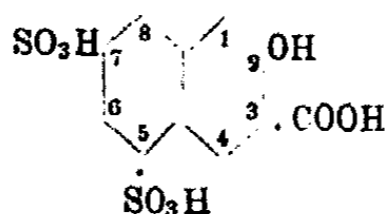
Mithin kommt der Dioxynaphtoëmonosulfosäure die folgende Constitution zu<sup>1)</sup>:



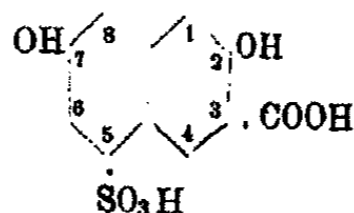
#### VI. $\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure.

Wird die  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure in Form ihrer sauren Alkalisalze mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit im Druckgefäss auf 240—280° erhitzt, so findet Ersetzung der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe statt, und es fällt die neue Säure beim Versetzen des Reactionsproductes mit Salzsäure in Form weisser, in Wasser leicht löslicher Nadelchen aus. Dieselben lösen sich in wässrigen Alkalien mit stark gelbgrüner

<sup>1)</sup> Eine isomere Dioxynaphtoëmonosulfosäure, welche in untergeordneter Menge in der technischen Dioxynaphtoësäure enthalten ist und erheblich röthere Azofarbstoffe liefert, verdankt ihre Entstehung einer isomeren  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure und lässt sich von der oben beschriebenen Dioxynaphtoëmonosulfosäure durch Ausziehen der sauren Baryumsalze mit heissem Wasser, und Zersetzen des hierbei zurückbleibenden sehr schwerlöslichen Baryumsalzes mit Schwefelsäure leicht trennen. Sie krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in centimeterlangen, breiten, weissen Nadeln. Ihre Constitution ist mit Sicherheit nicht nachgewiesen, dagegen dürften die folgenden Constitutionsformeln in erster Linie in Frage kommen:

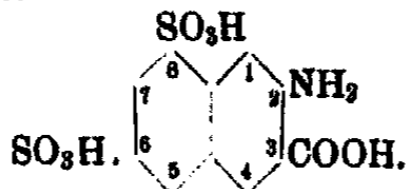


für isomere  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure und



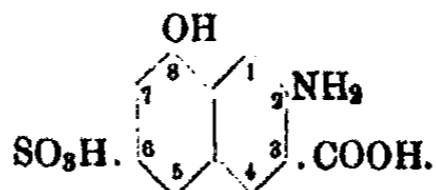
für isomere Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Ich hoffe in einer späteren Mittheilung auf diese Säuren zurückzukommen.

Fluorescenz auf. Ihrer Entstehung nach besitzt die  $\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure die Formel:



VII.  $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure.

Die  $\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure geht durch ca. 1—2 stündiges Schmelzen mit 2 Thln. Aetznatron bei 200—240° unter Austausch von einer Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe glatt in eine neue Säure, eine  $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure über. Dieselbe findet sich im Französ. Patent No. 224260 beschrieben und bildet weisse, in Wasser sehr schwer lösliche, zu Rosetten gruppirte Prismen. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Mit salpetriger Säure behandelt geht sie in eine beständige Diazoverbindung über, welche beim Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung in die oben beschriebene Dioxynaphtoëmonosulfosäure zerfällt. Nach diesem Verhalten und ihrer Entstehungsweise kann der  $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure nur die beistehende Constitution zukommen:



Die in der vorstehenden Arbeit angeführten Alkalischmelzen wurden auf meine Veranlassung von Hrn. Dr. R. Paganini ausgeführt.

Basel, den 16. April 1893.

Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

223. M. Schöpff: Beitrag zur Constitution der bei 216° schmelzenden  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. April vom Verf.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> stellt Hosaeus die Behauptung auf, dass die bei 216° schmelzende  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure die Hydroxyl- und Carboxylgruppe nicht in demselben Kern enthalte,

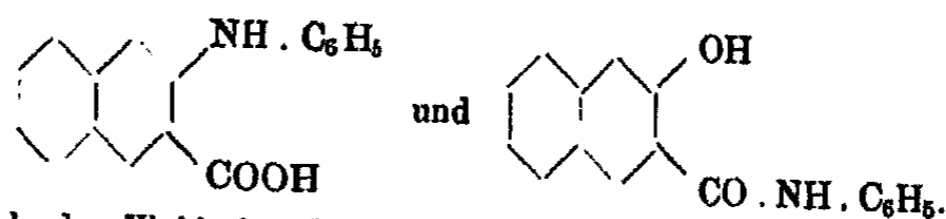
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 666.

weil bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Hemimellithsäure und nicht Phtalsäure gebildet würde.

Diese Auffassung steht im Gegensatz zu der Ansicht, welche St. von Kostanecki<sup>1)</sup> schon früher ausgesprochen hat. Nach seiner Ansicht gehört diese Säure zur Salicylsäurereihe, da sie Xanthone zu bilden vermag, und zwar muss sie, da vom  $\beta$ -Naphthol nur zwei Salicylsäuren abgeleitet werden können, die Stellung 2,1 aber für die bei 157° schmelzende  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure anzunehmen ist, als 2,3-Oxynaphtoessäure bezeichnet werden, was inzwischen von A. Kernbaum<sup>2)</sup> durch eine Reihe weiterer Versuche bestätigt worden ist.

Durch die von Hosaeus mitgetheilten Thatsachen erscheint die von v. Kostanecki und Kernbaum angenommene Constitution wieder zweifelhaft, und es dürften daher einige Versuche, welche die Richtigkeit der von letzteren vertretenen Ansicht darthun, willkommen sein.

Ausgehend von der Annahme, dass die vorher genannte Säure zur Salicylsäurereihe gehörte, hatte ich sie der Einwirkung von Anilin unterworfen<sup>3)</sup>, um so zu einer in der Amidogruppe substituirten *o*-Amidonaphtoessäure zu gelangen. Es waren dabei hauptsächlich zwei Verbindungen,  $\beta$ -Anilidonaphtoessäure und  $\beta$ -Oxynaphtoessäure-anilid, erhalten worden, deren Constitution nach dem Vorgange von Kostanecki und Kernbaum durch die folgenden Formeln auszudrücken wäre:



Je nach der Wahl des Condensationsmittels — Chlorzink oder verdünnte Salzsäure — erhält man nun aus der ersteren Verbindung zwei isomere, um ein Molekül Wasser ärmere Verbindungen, denen höchst wahrscheinlich folgende Formeln zukommen:



Mit Chlorzink entsteht ein bei 242—244° schmelzendes, in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Product, mit verdünnter Salzsäure bei 180° im Einschlussrohr ein ebenfalls in Blättchen mit grünlichem Reflex krystallisirendes Product, dessen Schmelzpunkt aber noch nicht bei 290° erreicht ist. Obgleich beide Verbindungen in wässrigen Alkalien unlöslich sind, dürfte doch in der einen die Hydroxylgruppe anzunehmen

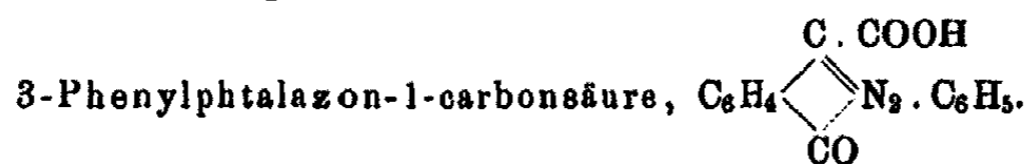
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1642.  
<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2740.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Bern 1892.

sein. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf  $180^{\circ}$  oder durch Destillation im luftverdünnten Raum kann die bei  $242-244^{\circ}$  schmelzende Verbindung in die hochschmelzende umgewandelt werden, die auch durch Schmelzen von  $\beta$ -Oxynaphtoësäureanilid mit Chlorzink bei  $230-250^{\circ}$  erhalten wird. Dieser Vorgang kann nur durch eine eigenthümliche Umlagerung erklärt werden und ist der Bildung der Xanthone aus den Salolen zu vergleichen. In einer demnächst erscheinenden Mittheilung werde ich die hier angedeuteten Versuche eingehender beschreiben. Erwähnen will ich hier nur noch, dass durch Destillation des aus der Anilidonaphtoësäure mit Chlorzink erhaltenen Condensationsproductes über Zinkstaub im Wasserstoffstrom ein Dihydrophenonaphtacridin, das bei  $167-168^{\circ}$  schmilzt und in fast farblosen Nadeln krystallisirt, erhalten worden ist.

Diese Bildung von Acridonderivaten und ihre Ueberführung in solche des Acridins ist ebenso wie die Bildung von Xanthonen aus der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure nur dann erklärlich, wenn diese Säure die Substituenten in *o*-Stellung enthält. Dadurch ist aber die Annahme, dass die Hydroxyl- und Carboxylgruppe auf beide Kerne vertheilt seien, vollkommen ausgeschlossen; die von Hosaeus angegebene Bildung von Hemimellithsäure bei der Oxydation jener Säure mit Kaliumpermanganat muss daher auf ungenaue Beobachtung zurückgeführt werden. Dies lässt sich auch leicht durch den Versuch bestätigen.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat ein Derivat der Phtalsäure, *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure,  $C_6H_4(COOH)CO \cdot COOH$ , entsteht<sup>1)</sup>, legte die Vermuthung nahe, dass auch aus der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure die gleiche Säure entstehen würde. Es gelingt nun in der That ausserordentlich leicht, unter den Oxydationsproducten der Naphtolcarbonsäure die genannte Säure nachzuweisen, da sie an ihrem charakteristischen Verhalten zu Phenylhydrazin unschwer zu erkennen ist. Mit diesem Agens bildet sie



50 g  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure und 30 g Kalihydrat wurden in  $2\frac{1}{2}$  L Wasser gelöst und aus einem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in der erforderlichen Menge Wasser, ca. 3 L, einfließen gelassen, so dass keine Erwärmung eintrat. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels ist zu vermeiden oder durch Zusatz einer verdünnten alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1609.

unwirksam zu machen. Nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds wird die rothbraun gefärbte Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure übersättigt, wobei sich eine Säure in gelblichen Flocken ausscheidet, die Henriques auch bei der Oxydation von Naphtol beobachtet hat. Ich habe sie nicht näher untersucht. Nach der Entfernung dieser Säure wird zu der nun hellgelb gefärbten Flüssigkeit ca. 40 g salzsaures Phenylhydrazin hinzugesetzt und unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald beginnt die Abscheidung des Phtalazons in röthlich gelben Flocken, die sich sehr bald braun färben, wenn die Temperatur der Flüssigkeit fast 100° erreicht. Es ist daher zweckmässig, sie nur auf etwa 80° zu erwärmen. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich die Verbindung in Flocken am Boden abgesetzt. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und dann wiederholt aus Toluol, worin sie ziemlich schwierig löslich ist. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in farblosen Nadeln ab, die bei 221—222° schmelzen. (Henriques fand 214 bis 215°.) Als Säure ist sie leicht in fixen und kohlen-sauren Alkalien löslich und fällt auf Zusatz von Mineralsäure wieder aus.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 67.67, H 3.76, N 10.53.

Gef. » » 67.73, » 3.94, » 10.65.

Die Carboxyphenylglyoxylsäure selbst kann aus der mit Salzsäure versetzten Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel, das allmählich im Exsiccator in Nadeln erstarrt.

224. E. Baumann und G. Walter: Ueber verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinsäuren und Sulfinsäurelactone.

(Eingegangen am 27. April.)

Nachdem durch neuere Untersuchungen von R. Otto<sup>1)</sup> der Beweis der Existenz derjenigen Sulfinsäureester, welche von einer Säure  $R \cdot SO \cdot (OH)$  sich ableiten, geführt und die Eigenschaften dieser Körper und ihre Unterschiede von den isomeren Sulfonen genauer festgestellt wurden, sind die Bedenken<sup>2)</sup>, welche gegen die Existenz dieser Körper, so lange sie noch nicht genügend definirt und im reinem Zustande noch nicht dargestellt waren, geltend gemacht wurden,

<sup>1)</sup> R. Otto und Rössing, diese Berichte 25, 230; 26, 308. Otto und Zuschlag, diese Berichte 26, 430. Journ. f. prakt. Chem. 47, 152.

<sup>2)</sup> E. Baumann, diese Berichte 24, 2272.

erledigt worden. Die Discussion dieser Frage ist seiner Zeit durch die Widersprüche und Bedenken veranlasst worden, welche R. Otto<sup>1)</sup> gegen Ergebnisse der hier ausgeführten Arbeiten über verseifbare Sulfone von Stuffer<sup>2)</sup>, Autenrieth<sup>3)</sup> u. A. erhoben hat. Ein wesentliches Ergebniss dieser Untersuchungen war die Aufindung einer Gesetzmässigkeit, durch welche die Verseifbarkeit der Sulfone bedingt wird. Otto hat die Aufstellung dieser Gesetzmässigkeit für einen Irrthum erklärt<sup>4)</sup>. Neuerdings hat Otto<sup>4)</sup>, ohne Thatsachen gegen sie vorzubringen, die Schlüsse, welche Stuffer und Baumann aus den Arbeiten über die verseifbaren Sulfone gezogen haben, als verfrüht bezeichnet.

Zweck der folgenden Mittheilungen ist, darzuthun, dass die von Otto vorgebrachten Bedenken unbegründet sind, und dass die von Stuffer zuerst formulirte Regel, welche der Verseifbarkeit der Sulfone zu Grunde liegt, bei Sulfonen von sehr ungleicher Zusammensetzung, bei Sulfonen mit offenen Kohlenstoffketten ebenso allgemein gilt wie bei Sulfonen mit ringförmiger Bindung.

Die Stuffer'sche Regel lautet: 1) Alle diejenigen Sulfone sind verseifbar, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen Sulfongruppen sich befinden. 2) Verseifbar sind ferner solche Sulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen an dem einen ein, beziehungsweise zwei Sulfonreste, an dem anderen eine stark negative Gruppe (Carboxyl oder Chlor) gebunden sind.

Dass diejenigen Sulfone, in welchen 2 oder 3 Sulfongruppen mit demselben Kohlenstoffatome verknüpft sind, unverseifbar sind, haben Fromm<sup>5)</sup> und Laves<sup>6)</sup> gezeigt.

Thatsachen, welche mit der Stuffer'schen Regel nicht im Einklange stünden, sind zur Zeit nicht bekannt. Ob Ausnahmen bei derselben vorkommen, muss die Zukunft lehren.

Nachdem die Giltigkeit der Stuffer'schen Regel für mehrere Reihen von Sulfonen mit offenen Ketten an einer hinreichend grossen Zahl von Beispielen in den früher genannten Arbeiten festgestellt war, war es von besonderer Bedeutung, zu ermitteln, ob diese Regel bei den ringförmig gebundenen Sulfonen eine ebenso allgemeine Geltung besitzt wie bei den früher untersuchten Körpern. Dass diejenigen ringförmig gebundenen Sulfone, bei welchen je 2 Sulfongruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, ebenso wenig verseifbar sind, als die Di- und Trisulfone ähnlicher Constitution mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1832.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1408 u. 3226.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 166 u. 1512; Ann. d. Chem., 259, 332.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 47, 156.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 253, 135.

<sup>6)</sup> Arch. Pharm. 29, Heft 6. Diese Berichte 25, 347 u. 361.

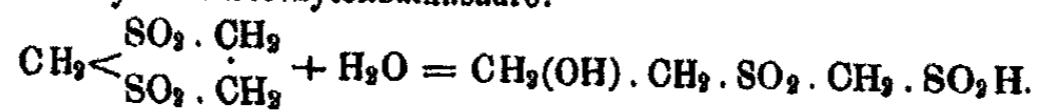


offenen Ketten, haben die Untersuchungen von Baumann, Fromm und Camps<sup>1)</sup> schon gezeigt,

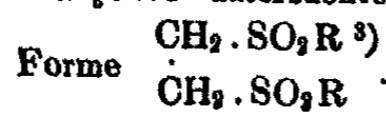
Als Ausgangsmaterial bei den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen dienten: das bisher nicht bekannte Trimethyldisulfon,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ , und Abkömmlinge desselben, und das schon lange

bekanntes Diäthylendisulfon,  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ . Beiderlei Körper müssen nach der Stuffer'schen Regel verseifbar sein, was der Versuch bestätigte.

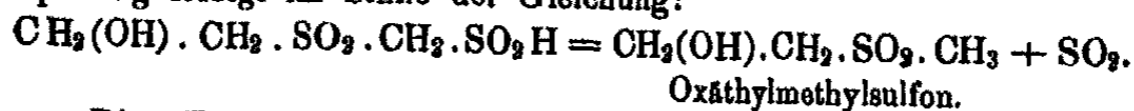
Aus dem Trimethyldisulfon entsteht bei der Verseifung zunächst die Oxäthylsulfonmethylsulfinsäure:



In dieser Säure ist die zweite Sulfonbindung, entsprechend der Stuffer'schen Regel, unverseifbar, wie es auch der Fall ist bei den von Otto untersuchten verseifbaren Sulfonen von der allgemeinen



Forme nach einer anderen Richtung zeigt die Oxäthylsulfonmethylsulfinsäure ein sehr bemerkenswerthes Verhalten. Erhitzt man die freie Säure in wässriger Lösung, so wird Schwefeldioxyd, welches in Strömen entweicht, abgespalten. Die gleiche Zersetzung erfolgt beim Kochen der Salze mit wässrigem Alkali. In beiden Fällen entsteht ein neutrales, unverseifbares Sulfon, das Oxäthylmethylsulfon. Die Spaltung erfolgt im Sinne der Gleichung:



Diese Zersetzung ist ganz analog der von Lovén<sup>4)</sup> beobachteten Spaltung der Sulfondiessigsäure, welche beim Erhitzen ganz glatt in Dimethylsulfon und Kohlendioxyd zerfällt:



Ein gleiches Verhalten haben R. und W. Otto<sup>5)</sup> bei der Phenyl- und Aethylsulfon-Essigsäure gefunden, welche gleichfalls sehr leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Sulfone übergehen.

Dass das Diäthylendisulfon durch Alkalien leicht gespalten wird, hat Crafts schon vor längerer Zeit gefunden<sup>6)</sup>; Otto<sup>7)</sup> hat diese

<sup>1)</sup> Baumann und Fromm, diese Berichte 22, 1041, 2598 u. 2607.

<sup>2)</sup> Baumann und Camps, diese Berichte 23, 69; Camps, diese Berichte 25, 233.

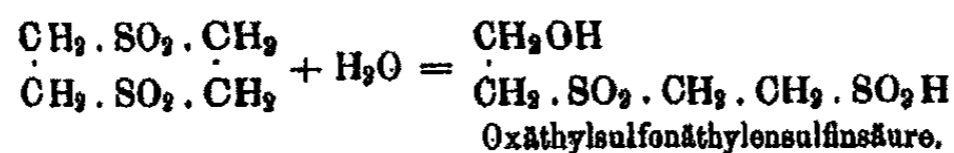
<sup>3)</sup> Otto und Danköhlner, Journ. für prakt. Chem. (2) 30, 171 u. 321.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 2819. <sup>5)</sup> Diese Berichte 21, 993.

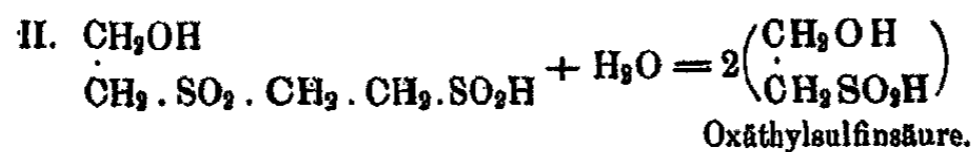
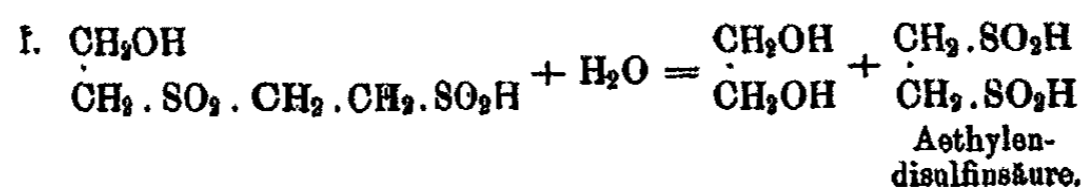
<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 125, 123. <sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 36, 444.

Beobachtung bestätigt. Die dabei gebildeten Producte sind aber noch nicht genauer untersucht worden.

Löst man Diäthylendisulfon in Natronlauge oder in Barytwasser unter Erwärmen auf, so wird zunächst eine Sprengung des Ringes bewirkt wie beim Trimethylendisulfon:



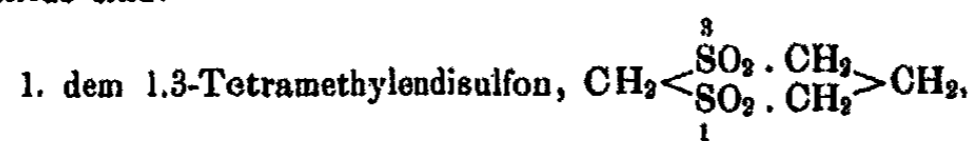
Die hierbei gebildete Sulfonsulfinsäure enthält eine Sulfongruppe und einen Sulfinsäurerest an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen. Nach der Staffer'schen Regel muss also auch die zweite Sulfongruppe verseifbar sein. Dieser Schluss wird durch den Versuch völlig bestätigt. Die weitere Verseifung kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:



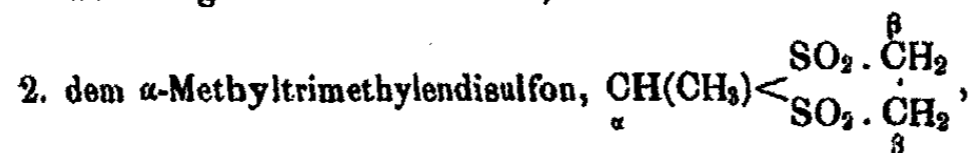
Beide Spaltungen erfolgen neben einander, vorwiegend aber die erstere.

Im ersten Stadium der Verseifung verhalten sich somit das Trimethylendisulfon und das Diäthylendisulfon gleich. Die Producte dieses Processes zeigen aber weiterhin ein ungleiches Verhalten und zwar genau in der Art, wie sich aus der Staffer'schen Regel ergeben muss, wenn dieselbe eine allgemeinere Bedeutung besitzt.

Wir haben die Richtigkeit dieser Regel noch an folgenden Körpern erprobt gefunden, welche sämtlich isomere des Diäthylendisulfons sind:



welches ganz unverseifbar ist,



Die beiden letzteren Sulfone sind wieder im Einklange mit der Staffer'schen Regel leicht verseifbar. Ueber die Versuche mit diesen drei zuletzt genannten Sulfonen wird in einer folgenden Mittheilung berichtet werden.

Die beiden Oxysulfonsulfinsäuren, welche als die ersten Producte der Verseifung des Trimethyldisulfons und des Diäthylendisulfons erhalten werden, zeigen, wie gewisse Oxycarbonsäuren, die Eigenschaft, unter Wasserabspaltung in Lactone überzugehen.

Aus der Oxäthylsulfonmethylen-sulfinsäure entsteht dabei ein Lacton, welches nicht identisch, sondern isomer mit dem Trimethyldisulfon ist und von diesem besonders durch seine leichte Oxydirbarkeit sich unterscheidet.

Aus der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure wird in gleicher Weise oder noch leichter ein mit dem Diäthylendisulfon isomeres Lacton gebildet.

Beide Sulfinsäurelactone können leicht zu Sulfosäurelactonen oxydirt werden.

Das Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelacton kann leicht in das isomere Diäthylendisulfon verwandelt werden, wenn es mit verdünnter Sodaauslösung erwärmt wird. Die Salze der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure zeigen beim Kochen ihrer Lösungen gleichfalls die Neigung, sich zu condensiren. Das Product ist aber in diesem Falle kein Sulfinsäurelacton, sondern das ursprüngliche Diäthylendisulfon. Man kann also hier das Sulfinsäurelacton leicht aus dem isomeren Sulfon erhalten und kann es umgekehrt wieder in das Sulfon zurückverwandeln, wodurch die Beziehungen der beiden Körper zu einander ersichtlich werden.

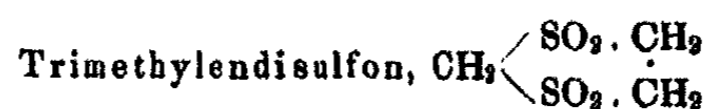
Die Bildung von Sulfinsäurelactonen führt also, wenn aus der freien Säure Wasser abgespalten wird, zu dem Sulfinsäureester, während die Salze unter Abspaltung von Metallhydroxyd in das mit dem Lacton isomere Sulfon übergeführt werden.

Die Bildung der Sulfinsäurelactone steht im Einklange mit der von Otto über die Constitution der Sulfinsäuren aufgestellten Theorie, nach welcher die freien Säuren die Constitution  $R \cdot SO \cdot OH$  besitzen.

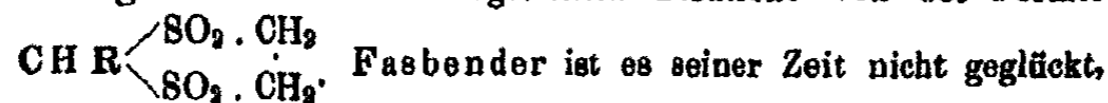
Die Reactionen der Salze der Sulfinsäuren, die Verwandlung des sulfinsauren Salzes in das Sulfon, sprechen dagegen dafür, dass die Salze der Sulfinsäuren sich von einer Säure  $R \cdot SO_2 \cdot H$  ableiten. Mit dieser Annahme steht im Einklange die Otto'sche Methode der Synthese von Sulfonen aus sulfinsauren Salzen und Halogenalkylen, und ferner die grosse Beständigkeit<sup>1)</sup> der sulfinsauren Salze gegenüber der Unbeständigkeit der freien Sulfinsäuren.

<sup>1)</sup> Vergl. Autenrieth, Ann. d. Chem. 259, 262.

Die Darstellung von Sulfinäurelactonen liefert endlich eine Bestätigung der Existenz der von Otto entdeckten Sulfinäureester, gegen welche E. Baumann früher (l. c.), bevor sie durch die Reindarstellung der Körper erwiesen war, Bedenken geäußert hat.



Dieser Körper ist die Stammsubstanz der von Fasbender<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium dargestellten Disulfone von der Formel



ihn durch Einwirkung von Methylchlorid auf Aethylenmercaptan und Oxydation des hierbei gebildeten Mercaptales zu gewinnen. Man erhält ihn leicht, wenn man nicht völlig gereinigtes Aethylenmercaptan, wie es nach der Methode von V. Meyer<sup>2)</sup> gewonnen wird, mit Formaldehyd und alkoholischer Salzsäure condensirt, und das hierbei gebildete Condensationsproduct, welches aus dem Aethylenmercaptal des Formaldehyds besteht, mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Nach Beendigung der Oxydation erhitzt man die Flüssigkeit und filtrirt vom Braunstein ab. Beim Erkalten krystallisirt das neue Sulfon. Es schmilzt bei 204—205°, ist in kaltem Wasser, Weingeist und Aether schwer löslich; in heissem Wasser löst es sich leicht; die Krystalle bilden rhombische Tafeln, welche abgeschnittene Ecken zeigen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen farblos auf, beim Verdünnen mit Wasser wird es unverändert gefällt. In saurer Flüssigkeit wird es von Permanganat nicht verändert.

Analyse: Ber. Procente: C 21.17, H 3.53, S 37.65;

Gef. » » 21.57, » 3.58, » 37.28.

Es enthält zwei leicht bewegliche Wasserstoffatome in der Methylengruppe, welche an beide Sulfonreste gebunden ist<sup>3)</sup>. Diese können leicht durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Beim Einleiten von Chlor in die erwärmte wässrige Lösung scheiden sich bald farb-

lose, breite, spiessige Krystalle der Verbindung:  $\text{CCl}_2 \begin{cases} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{cases}$

ab, welche in Wasser unlöslich sind und bei 222—223° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist die Chlorverbindung besonders in der Wärme leicht löslich. In Aether, Benzol und Chloroform löst sie sich gleichfalls.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 460 und 21, 1473.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 3263.

<sup>3)</sup> Vgl. Fromm, Ueber Di- und Trisulfone. Ann. 258, 135.

Analyse: Ber. Procents: Cl 29.71, S 26.78;  
 Gef. » » 29.85, » 26.71

Die Bromverbindung  $\text{CBr}_3 \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  scheidet sich als voluminöse krystallinische Fällung ab, wenn man zur wässrigen Lösung des Disulfons Bromwasser hinzufügt. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind wie die der Chlorverbindung. Sie schmilzt bei  $271^\circ$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procents: Br 48.78, S 19.51;  
 Gef. » » 49.05, » 19.49.

Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure,  
 $\text{CH}_2 \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{H}$ .

Das Baryumsalz dieser Säure erhält man durch Auflösen des Trimethyldisulfons in überschüssigem Barytwasser bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade. Nach einstündiger Digestion ist die Verseifung beendet. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure entfernt, die abfiltrirte Lösung des Barytsalzes wird bei ca.  $40^\circ$  eingeeengt und mit absolutem Alkohol gefällt. Der syrupöse Niederschlag wird bald krystallinisch. An feuchter Luft zerfließt es unter Wasseraufnahme. Bei der Analyse wurden 26.30 pCt. Baryum gefunden. Die Formel  $(\text{C}_3 \text{H}_7 \text{S}_2 \text{O}_5)_2 \text{Ba}$  verlangt 26.81 pCt. Baryum.

Das Kaliumsalz  $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{S}_2 \text{O}_5 \text{K}$  wurde durch Sättigen der wässrigen Lösung der freien Sulfinsäure, welche durch Zersetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, gewonnen. Aus der vorsichtig eingedampften Lösung wurde es als sehr leicht lösliche Krystallmasse erhalten, welche in absolutem Alkohol unlöslich ist. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet für:  $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{S}_2 \text{O}_5 \text{K}$ .

Procents: C 15.93, H 3.10, K 17.25;

Gef. » » 15.40, » 3.21, » 17.14.

Die freie Säure wurde aus dem Baryumsalz durch verdünnte Schwefelsäure und Eindunsten der Lösung bei ca.  $40^\circ$  in Form eines Syrups erhalten. Wird diese oder die wässrige Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt alsbald eine reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd ein. Dieselbe Zersetzung erleidet das Barytsalz beim Kochen der Lösung für sich oder mit überschüssigem Baryt. Dabei wird Baryumsulfid reichlich abgeschieden. Kocht man das Barytsalz mit Aetzbaryt etwa 3 Stunden lang, so ist die Zersetzung beendet, und in der Lösung ist dann kein Barytsalz mehr enthalten, sondern das Oxäthylmethylsulfon, welches beim Verdunsten der durch Kohlensäure vom Baryt befreiten Lösung als ein Syrup erhalten wird, welcher bei niedriger Temperatur zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Zur Abscheidung von Spuren von unverändertem Barytsalz wird der syrupöse Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, in welchem nur das Sulfon sich löst.

Oxäthylmethylsulfon,  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Das Oxäthylsulfon wird in der geschilderten Weise als kaum gefärbter Syrup erhalten, welcher in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse sich löst. In der Kälte erstarrt es zu einer farblosen strahligen Krystallmasse, welche auch in Aether und Chloroform sich löst. Es schmilzt bei  $20.5^\circ$ . Die Lösung besitzt einen scharfen Geschmack. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 29.08, H 6.45, S 25.81.  
Gef. » » 29.04, » 6.49, » 25.75.

Die Constitution dieses Körpers wurde auf folgendem Wege festgestellt.

Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung liefert das Sulfon die in Wasser sehr leicht lösliche Methylsulfonessigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , welche dem eingedampften Oxydationsgemisch mit Aether entzogen werden kann. Das Baryumsalz dieser Säure ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Es krystallisirt in kleinen Prismen oder flachen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ba 33.33.  
Gef. » » 33.27.

Beim Erhitzen der freien Säure oder des Salzes erhält man das in grossen Tafeln krystallisirende Methylsulfon  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , welches, wie Kanonnikow angab, bei  $109^\circ$  schmolz und den Siedepunkt von  $235^\circ$  (statt  $238^\circ$ ) zeigte.

Oxäthylsulfonmethylsulfinsäurelacton,  $\text{CH} \begin{matrix} \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

Lässt man die Lösung der Sulfonsulfinsäure, wobei eine Temperatur von über  $40^\circ$  zu vermeiden ist, an der Luft weiter verdunsten, so beginnt allmählich nach Tagen oder Wochen aus der zum Syrup eingedampften Flüssigkeit eine Abscheidung wohlausgebildeter Krystalle, welche beim längeren Stehen sich vermehrt. Die Krystalle sind in Wasser, namentlich beim Erwärmen, sehr leicht löslich.

Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wird diese Substanz gereinigt.

Die Krystalle bilden 4seitige Prismen, welche der Würfelform ziemlich nahekommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $164^\circ$ . Sie lösen sich in Wasser viel leichter als das Trimethyldisulfon. Aus heissem Alkohol, in welchem der Körper schwerer löslich ist, krystallisirt er beim Erkalten in feinen Nadeln. In Aether ist er unlöslich.

Die wässrige Lösung reagirt neutral, zeigt aber nach längerem Kochen wieder saure Reaction. Ein ähnliches Verhalten hat Otto bei den Sulfinsäureestern beobachtet.

In conc. Schwefelsäure löst es sich leicht, beim schwachen Erwärmen färbt sich diese Lösung smaragdgrün, bei stärkerem Erhitzen braun unter Zersetzung.

Durch Sodalösung oder Aetzkalkalien wird es sehr leicht verseift, wobei dieselben Producte entstehen, welche bei der Verseifung des Trimethylendisulfons gebildet werden. Die Analyse ergab, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das Trimethylendisulfon besitzt:

Analyse: Ber. Procente: C 21.17, H 3.53, S 37.65.  
Gef. » » 21.20, » 3.62, » 37.62.

Diesem Körper kommt nach den von Otto über die Sulfinssäureester ermittelten Thatsachen die Constitution:  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  zu. Als Sulfinssäureester wird es durch Permanganat in saurer Lösung leicht zum Sulfonsäurelacton oxydirt.

Oxäthylsulfonmethylensulfosäurelacton,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ .

Man versetzt die verdünnte wässrige Lösung des Sulfinssäurelactons mit wenig Schwefelsäure und oxydirt unter starker Abkühlung mit Permanganat, welches sofort entfärbt wird.

Wenn die Oxydation beendet ist, wird das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen schwefliger Säure beseitigt und das Filtrat eingedampft. Dabei erhält man eine Krystallisation sechseitiger Prismen mit schräg abgestutzten oder pyramidalen Enden. Die Krystalle bräunen sich bei 170° und schmelzen bei 206—207° unter Schwärzung. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem.

In Alkohol sind sie leicht, in Aether, Benzol und Chloroform schwer löslich. Die Analyse ergab folgende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 19.35, H 3.23, S 34.41.  
Gef. » » 19.40, » 3.21, » 34.07.

Auch dieses Lacton wird durch Alkalien leicht und sofort verseift.

Die Ausbeuten an dem Sulfosäurelacton bleiben wegen der leichten Zersetzlichkeit des Sulfinssäurelactons hinter den theoretischen Mengen erheblich zurück.

#### Verseifung des Diäthylendisulfons.

Das Diäthylendisulfon wird aus dem Diäthylendisulfid am besten durch Oxydation der mit verdünnter Schwefelsäure zerriebenen Substanz mit Permanganatlösung erhalten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Das Diäthylendisulfid wurde nach der Methode von V. Meyer bereitet, diese Berichte 20, 3263.

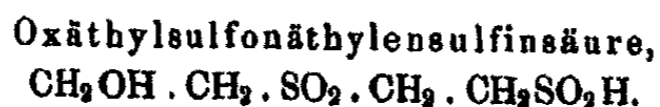
Nach Beendigung der Oxydation wird wässrige schweflige Säure bis zur Lösung des Braunsteins hinzugefügt und das noch etwas unreinigte Sulfon abfiltrirt. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Wärme wird es von Spuren beigemengter Sulfide befreit. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Crafts<sup>1)</sup> hat zur Oxydation des Sulfides sich der Salpetersäure bedient, wobei, wie Otto<sup>2)</sup> bemerkt hat, geringere Ausbeuten erzielt werden, als wenn man Permanganat anwendet. Otto hat zur Oxydation die Lösung des Disulfides in Eisessig mit Permanganat in der Wärme behandelt.

Das Diäthylendisulfon löst sich, wie Crafts beobachtet hat, in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen auf und wird durch Verdünnen mit Wasser unverändert gefällt. Ebenso verhält es sich, wie wir fanden, gegen Schwefelsäure. Ganz reines Disulfon kann mit Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkt der letzteren erhitzt werden, ohne dass Färbung oder der Geruch von Sulfid eintritt. Spuren von Beimengungen aber bewirken, dass diese Erscheinungen sich einstellen. Das Disulfon löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen viel leichter als in Salpetersäure. Beim Erkalten wird es in kleinen, gut ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Man kann dieses Verhalten zur Reinigung des Disulfons benutzen.

Das Diäthylendisulfon ist in allen anderen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Sehr bemerkenswerth ist seine leichte Löslichkeit in Alkalien, wobei Zersetzung eintritt, wie Crafts zuerst beobachtet hat.

Erhitzt man das Disulfon mit Normalkalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbade, so wird wenig mehr als 1 Mol. Alkali von einem Mol. Disulfon gebunden. Bei längerem Erhitzen nimmt die Menge des Alkalis, welches gebunden wird, zu, sie erreicht aber selbst bei 18stündigem Kochen nie denjenigen Werth, welcher der doppelten Verseifung entsprechen würde, wenn beide Sulfonbindungen gelöst würden, sondern bleibt auch bei sehr langer Einwirkung des Alkalis um 10–15 pCt. hinter jenem Werthe zurück. Eine einfache Erklärung dieses Verhaltens wird später gegeben werden.

Von Barytwasser wird, wie Otto (l. c.) beobachtet hat, das Disulfon in der Wärme gleichfalls leicht gelöst. Wir fanden, dass schon verdünnte Sodalösung in der Wärme völlige Verseifung bewirkt.



Diäthylendisulfon wird in überschüssigem Barytwasser durch Erwärmen auf freiem Feuer gelöst. Nach  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  Stunden, wenn völlige Lösung eingetreten ist, wird der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das eingeengte Filtrat mit Alkohol versetzt, bis

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 125, 123.    <sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 36, 444.



eine geringe syrupöse Fällung entsteht, welche beseitigt wird. (Dieser Niederschlag enthält Barytsalze, welche durch eine weitergehende Verseifung gebildet sind, s. unten.) Das Filtrat wird nun mit absolutem Alkohol versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, welcher jetzt krystallinisch sich abscheidet. Er besteht aus dem in Wasser leicht löslichen Barytsalz der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure, welches durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol in Form farbloser Krystallnadeln erhalten wird. Die Fällung durch Alkohol wird durch Zusatz von einem gleichen Volum Aether vervollständigt.

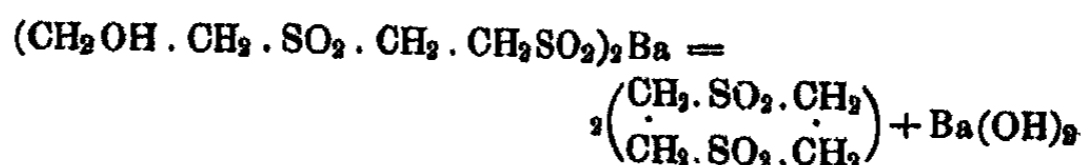
Analyse: Ber. Procente: C 17.81, H 3.34, S 23.75, Ba 25.42.  
Gef. » » 17.57, » 3.43, » 23.89, » 25.45.

Das durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge von Kupfersulfat gebildete Kupfersalz ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung erhält man einen Syrup, welcher im Exsiccator zu einem Brei blauer Krystalle erstarrt.

Analyse: Ber. Procente: Cu 13.59.  
Gef. » » 13.74.

Das Baryumsalz der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure zeigt ein sehr bemerkenswerthes Verhalten: Kocht man die concentr. neutrale Lösung dieses Salzes in Wasser, so tritt nach einiger Zeit alkalische Reaction ein, während ein krystallinischer Niederschlag in geringer Menge sich abscheidet, welcher aus Diäthylendisulfon besteht.

Die Rückbildung geschieht in folgender Weise:



Der Prozess der Rückbildung des Sulfons aus dem Barytsalz der Sulfonsulfinsäure bleibt bald stehen, nachdem eine gewisse Menge von Aetzbaryt gebildet ist, weil letzterer das gebildete Sulfon von Neuem verseift. Beseitigt man den gebildeten Aetzbaryt aber durch Einleiten von Kohlensäure, so werden bei weiterem Kochen immer neue Mengen des Disulfons zurückgebildet. Indessen gelingt es nicht, die gesammte Menge der Sulfonsulfinsäure auf diesem Wege in das Disulfon zurück zu verwandeln. Das so gewonnene Sulfon zeigte alle Eigenschaften des Diäthylendisulfons, welches besonders durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure gut charakterisirt ist. Die Analyse des aus dem Barytsalze zurückgewonnenen Sulfons ergab genau stimmende Werthe:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4$ .  
Procente: C 26.09, H 4.35, S 34.78.  
Gef. » » 26.01, » 4.49, » 34.71.

Die Rückbildung des Trimethylendisulfons aus der durch seine Verseifung gebildeten Sulfinsäure konnte nicht erzielt werden, weil diese Sulfinsäure beim Erhitzen ihrer Salze zu leicht schweflige Säure abspaltet.

Die freie Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure wird durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung bei gelinder Temperatur in Form eines stark sauren Syrups erhalten, welcher beim Stehen in der Kälte oder beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich in Lacton verwandelt.

Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelacton,  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 - \text{CH}_2$

Diesen Körper erhält man sehr leicht durch Verdunsten der Lösung der zuletzt beschriebenen Säure auf dem Wasserbade. Die zum Syrup verdunstete Säure erstarrt beim weiteren Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht gereinigt wird. Die wässrige Lösung des Lactons zeigt neutrale Reaction. Das Lacton ist in kaltem Wasser schwer, leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, welche auch in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol sich lösen. In der Kälte ist es auch in den letztgenannten Flüssigkeiten ebenso wie in Aether unlöslich. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt es sich bei  $190^\circ$ — $200^\circ$  gelblich und schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung bei  $220^\circ$ — $222^\circ$ , wobei Zersetzung unter Abscheidung von Kohle eintritt.

Das isomere Diäthylendisulfon schmilzt nicht beim Erhitzen; bei ca.  $330^\circ$  erleidet es eine geringe Zersetzung, indem es sich gelb färbt. Bei höherer Temperatur wird es schwarz und sublimirt zum Theil. Die Analyse des Lactons ergab die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. Procents: C 26.09, H 4.35, S 34.78.  
 Gef. » » 26.31, » 4.68, » 34.67.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Lacton leicht auf, bei vorsichtigem Erwärmen tritt erst Grünfärbung, beim weiteren Erhitzen Schwärzung ein, während das isomere Disulfon auch beim Erhitzen von der Schwefelsäure nicht verändert wird. In rauchender Salpetersäure löst es sich leicht auf. Beim Erwärmen tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher Schwefelsäure reichlich gebildet wird. In geringer Menge entsteht dabei das unten beschriebene Oxäthylsulfonäthylensulfonsäurelacton. Das isomere Disulfon wird dagegen, wie bekannt, von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Ein sehr bemerkenswerthes Verhalten zeigt das Lacton, wenn man es in heissem Wasser löst und mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt und weiter erhitzt. Dabei wird ein Teil des Lactons verseift, ein anderer in das isomere Disulfon verwandelt. Aus 1.88 g des Lactons wurden so

0.725 g Diäthylendisulfon erhalten, welches durch sein Verhalten gegen Lösungs- und Oxydationsmittel und durch die Analyse als solches erkannt wurde:

Analyse: Ber. Procente: C 26.09, H 4.35.  
Gef. " " 25.89, " 4.21.

Das Lacton erleidet bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser eine geringfügige Verseifung, indem dabei saure Reaction eintritt. Durch Barytwasser wird es schon in der Kälte verseift.

Oxäthylsulfonäthylensulfonsäurelacton,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$

Das Sulfinsäurelacton wird durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat in das Sulfonsäurelacton übergeführt. Dabei ist es für die Ausbeute wichtig, die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur zu bewirken. Das Sulfonsäurelacton krystallisirt aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung beim Verdunsten in kleinen Nadeln oder 6seitigen Blättchen. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwerer löslich als das Sulfinsäurelacton. In Alkohol und in Benzol ist es wenig löslich, in Aether nur spureweise. Von heissem Eisessig und von siedendem Chloroform wird es leicht gelöst. Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt es bei 220° sich zu färben und schmilzt unter Zersetzung bei 255°—256°.

Analyse: Ber. Procente: C 24.00, H 4.00, S 32.00.  
Gef. " " 24.39, " 3.98, " 32.11.

Oxäthylsulfonäthylensulfonsäure,  
 $\text{CH}_2 \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{SO}_3 \text{H}$ .

Das Baryumsalz dieser Säure erhält man leicht durch Lösen des Lactons in Barytwasser und Fällen des gebildeten Baryumsalzes durch Alkohol, wobei es als pulvriger Niederschlag sich abscheidet. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: S 22.42, Ba 23.99.  
Gef. " " 22.01, " 24.20.

Das Kaliumsalz wurde durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Kaliumsulfat, Eindampfen der Lösung auf ein geringes Volum und Fällen mit Alkohol unter Zusatz von Aether erhalten. Die dabei abgeschiedene syrupöse Fällung wird nach einiger Zeit zur Krystallmasse, welche aus dünnen Prismen besteht, die in Wasser sehr leicht sich lösen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{S}_2 \text{O}_6 \text{K}$ .  
Procente: C 18.75, H 3.52, S 25.00, K 15.13,  
Gef. " " 18.92, " 3.49, " 25.26, " 15.43.

Das Silbersalz  $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{S}_2 \text{O}_6 \text{Ag}$  wurde durch Lösen von Silberoxyd in der wässrigen freien Säure und Fällen mit Alkohol als weisser

undentlich krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in Wasser sich leicht löste.

Analyse: Ber. Procente: Ag 34.95,  
Gef. » » 34.85.

Die freie Sulfosäure stellt einen stark sauren Syrup dar, welcher auch bei längerem Stehen im Exsiccator keine Spur einer Krystallisation zeigt; auch ist es nicht gelungen, sie wieder in das Lacton zurückzuverwandeln.

#### Verseifung der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure.

Wenn die im Vorstehenden beschriebene Bildung von Sulfinsäurelactonen eine Bestätigung der von Otto über die Sulfinsäureester entwickelten Ansichten ergibt, so liefert andererseits die weitere Verseifung der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure einen eclatanten Beleg für die von Otto bestrittene Gesetzmässigkeit bei der Verseifung von Sulfonen.

Kocht man das oxäthylsulfonäthylensulfinsäure Baryum längere Zeit — mehrere Tage lang — mit Barytwasser, so wird entsprechend der Stuffer'schen Regel auch die zweite Sulfonbindung völlig verseift. Dabei entsteht als Hauptproduct die Aethylendisulfinsäure, deren Bariumsalz schon in 50 procentigem Weingeist fast unlöslich ist.

Das so erhaltene Barytsalz bildet ein krystallinisches Pulver, welches in Wasser ziemlich leicht sich löst und mit Salzsäure und Zink alsbald den charakteristischen Geruch von Aethylenmercaptan entwickelt.

Analyse: Ber. Procente: Ba 46.75,  
Gef. » » 46.21.

Ist die Verseifung nicht beendet, so ist dem sulfinsäuren Barium leicht ein Barytsalz mit niedrigerem Baryumgehalt beigemischt.

Die wässrige Lösung des Baryumsalzes giebt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag des ziemlich lichtbeständigen Silbersalzes  $C_2H_4(SO_2Ag)_2$ , welches in Wasser schwer löslich ist. Die Silberbestimmung des ausgewaschenen Niederschlags ergab 57.94 pCt. Silber, während das äthylensulfinsäure Silber einen Gehalt von 57.99 pCt. Silber besitzt. Das äthylensulfinsäure Baryum wurde mit Soda in das Natriumsalz verwandelt, und dieses mit Aethyljodid in schwach weingeistiger Lösung auf 100° einige Stunden lang erhitzt, dabei entstand das in kaltem Wasser schwer lösliche Aethylendiäthylsulfon  $CH_3SO_2C_2H_5$  vom Schmelzpunkt 136°, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, folgende Werthe gab:

Analyse: Ber. Procente: C 33.64, H 6.54,  
Gef. » » 33.35, » 6.55.

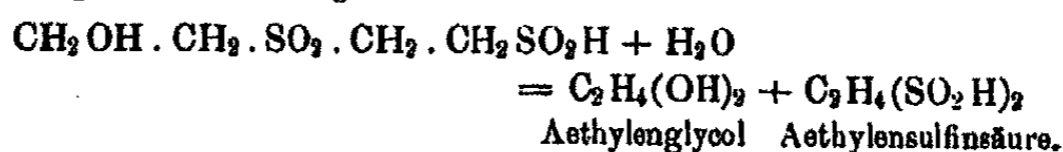
Das Baryumsalz der Aethylendisulfinsäure wurde endlich durch Oxydation mit Bromwasser in das äthylendisulfosaure Baryum verwandelt, welches aus der eingeeengten Lösung in farblosen Prismen, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind, auskrystallisirte.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Werthe:

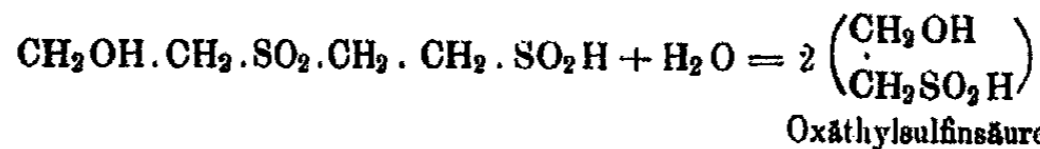
Analyse: Ber. für  $C_2H_4S_2O_6Ba$ .

Procente: C 7.38, H 1.23, Ba 42.15,  
Gef. » » 7.78, » 1.33, » 41.90.

Die Verseifung des Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure erfolgt somit nach folgender Gleichung:



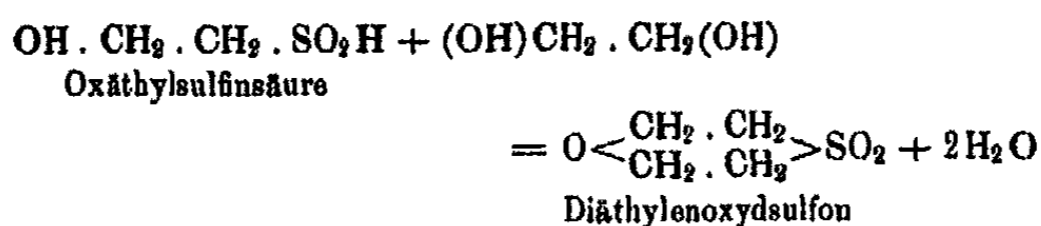
Neben dieser Verseifung verläuft aber noch eine zweite Spaltung, bei welcher 10—15 pCt. der Sulfon-Sulfinsäure in folgender Weise zerlegt werden:



Der Nachweis dieser Spaltung ist nicht so direct zu führen, wie der des Productes der ersten Art der Verseifung.

Wir haben bisher nur durch fractionirte Fällung der Baryumsalze, welche bei der Verseifung gebildet werden, Fractionen erhalten, welche die Zusammensetzung des oxäthylsulfinsauren Baryums zeigen. Gegen die Analysen dieses Körpers, welcher einen Barytgehalt von 38.57 pCt. (berechnet sind 38.59 pCt. Baryum) zeigte, könnte immerhin eingewendet werden, dass sie auf Gemenge sich beziehen. Der Beweis dieser Art der Spaltung wird vorläufig besser durch die Bildung einer anderen Substanz erbracht, welche aus dem oxäthylsulfinsauren Salze und dem bei der ersten Art der Verseifung entstandenen Aethylenglycol gebildet wird. Dieser Körper ist ein Sulfon, welches als constantes Product bei der Verseifung des Diäthylensulfons in geringer Menge entsteht. Es ist in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich, und bleibt in der Lösung, wenn die Barytsalze durch Alkohol ausgefällt werden. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisirt es in langgestreckten Prismen. Aus siedendem Benzol, in welchem es sich sehr leicht löst, krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, langgestreckten Tafeln.

Die Analyse ergab, dass dieser Körper nichts anderes sein kann als das Sulfon des Aethyläthers  $O \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} SO_2$ , welches wahrscheinlich durch eine Condensation von Aethylenglycol mit der Oxäthylsulfinsäure in folgender Weise entstanden ist:

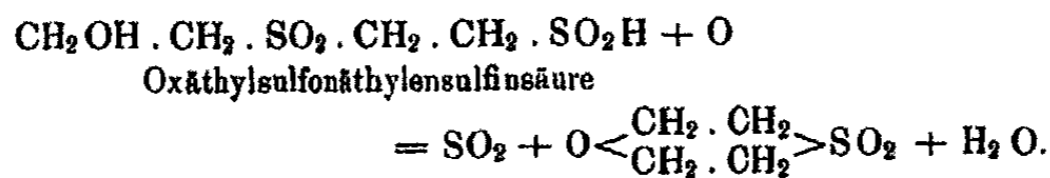


Das Sulfon ist in Aether schwer, in Chloroform leicht löslich. Es schmilzt bei 130<sup>o</sup> und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt.

Analyse: Ber. Procente: C 35.29, H 5.89, S 23.53,  
Gef. » » 35.39, » 5.98, » 23.81.

Die Bildung des Diäthylenoxydsulfons, von welchem ca. 10 pCt. bei der Verseifung des Diäthylendisulfons entstehen, erklärt die früher erwähnte Thatsache, dass bei der Verseifung des Diäthylendisulfons niemals zwei Moleküle Kalilauge durch ein Molekül Disulfon gebunden werden, sondern zur Neutralisation immer 10—15 pCt. Alkali weniger als die berechnete Menge erforderlich sind.

Die Entstehung des Diäthylenoxydsulfons könnte auch noch in einer anderen Weise, nämlich aus der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure direct erfolgen, indem schweflige Säure unter gleichzeitiger Oxydation abgespalten wird:



Eine Abspaltung von schwefliger Säure findet aber bei der Verseifung nicht statt, so dass dieser Weg der Bildung des Diäthylenoxydsulfons völlig ausgeschlossen ist. Ob bei seiner Entstehung etwa noch andere Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, müssen weitere Versuche lehren.

Freiburg i. B., 15. April 1893.

225. K. Hofmann: Ueber einige Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der K. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 27. April.)

Bekanntlich wirkt Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln auf Phenole und aromatische Amine ein unter Bildung von Derivaten des Triphenylmethans. Eine merkwürdige Ausnahme davon macht die Reaction zwischen Benzaldehyd und Pyrogallol bei

Gegenwart von rauchender Salzsäure. Erhielt doch A. v. Baeyer<sup>1)</sup> auf diesem Wege eine farblose Verbindung, der er die Formel  $C_{26}H_{23}O_7$  zutheilt. Spätere Versuche von Michaël<sup>2)</sup> ergaben im Wesentlichen ein übereinstimmendes Resultat, nur war der dort erhaltene Körper um 1 Molekül Wasser ärmer, er besaß nämlich die Zusammensetzung  $C_{26}H_{20}O_6$ , die Acetylverbindung gab  $C_{26}H_{14}O_6(COCH_3)_6$ .

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass 2 Moleküle Benzaldehyd mit 2 Molekülen Pyrogallol zusammentreten, dass also keine Triphenylmethanderivate entstehen.

Dies veranlasste mich nun, zu untersuchen, ob bei Anwendung eines anderen Condensationsmittels und bei anderen Mengenverhältnissen die Reaction nicht in gewohnter Weise zu Körpern der Triphenylmethanreihe führen könne. Dieses Ziel wurde auch erreicht und es soll im Folgenden darüber, sowie über einige unerwartete Thatsachen berichtet werden.

Nach zahlreichen Vorversuchen verfuhr ich in folgender Weise: 20 g Pyrogallol wurden mit 35 g Chlorzink gut gemischt und dann 12 g Benzaldehyd hinzugefügt, worauf das Ganze in einem Kolben im Oelbade während 6 Stunden auf  $130 - 135^\circ$  erhitzt wurde. Die dunkel-rothbraune Schmelze wurde nach dem Zerkleinern fünfmal mit heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Es war kein Benzaldehydgeruch mehr zu bemerken, die Auszüge waren röthlich braun gefärbt. Der ungelöste Theil wurde sodann in 300 g siedendem Eisessig gelöst, filtrirt und das braunrothe Filtrat auf  $\frac{1}{4}$  des anfänglichen Volumens eingeeengt. Dann wurde mit 400 ccm Wasser der Farbstoff als dunkel-ziegelrother Niederschlag gefällt. Dieser wog bei  $50^\circ$  getrocknet 22 g. Controllversuche ergaben, dass die Ausbeute stets gegen 110 pCt. des angewandten Pyrogallols beträgt, wenn man in der angegebenen Weise verfährt.

Der so erhaltene Körper löst sich in Alkohol und verdünnter Natronlauge mit rothbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe. Die Absorption des Lichtes ist eine einseitige und nimmt vom brechbareren Theile des Spectrums gegen den weniger brechbaren zu allmählich ab. Auf ungebeizter Wolle färbt die Substanz dem Galloflavinchromlack ähnliche Töne. Seide lässt sich von hellem Oliv bis zu dunklem Braun färben. Auffallend und für die Aufklärung der Constitution des Körpers wichtig ist dessen Unvermögen, auf ungebeizte Wolle zu gehen. Er scheint demnach keine benachbarten Hydroxyle mehr zu enthalten, trotzdem er sich vom Pyrogallol ableitet.

Mit Chloranil in alkoholischer Lösung erhitzt, veränderte sich die Farbe nicht, es lag also keine Leukoverbindung im gewöhnlichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 280.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1389.

Sinne vor. Auch veränderte sich die Lösung in verdünnter Natronlauge beim Durchsaugen von Luft nicht bemerkenswerth. Durch Einleiten von Schwefligsäure in die alkoholische Lösung trat keine Entfärbung ein, ebenso wenig beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Natriumbisulfit. Ebenso wenig konnte mit Cyankalium die Farbe verändert werden. Mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge erhitzt, wurde die Lösung nicht entfärbt. Bromwasser veränderte die rothgelbe Farbe des alkalischen Filtrates nicht.

All' dies zwingt zu der Annahme, dass der Körper kein Analogon des Aurins ist.

Zur weiteren Reinigung wurde aus Eisessig krystallisirt, doch schienen die so erhaltenen braunschwarzen Kryställchen zu sehr mit harzigen Substanzen verunreinigt zu sein, als dass sie zur Analyse hätten verwendet werden können. Als bestes Reinigungsverfahren stellte sich schliesslich das folgende heraus:

Die Substanz wurde in heisser 50procentiger Essigsäure gelöst, wobei die Harze zurückblieben, das Filtrat wurde nach dem Einengen mit Wasser versetzt, wodurch die Hauptmenge des Farbstoffs in dunkel-ziegelrothen amorphen Blättchen niederfiel. Nach dem Filtriren und Waschen wurde dies Verfahren zweimal wiederholt. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Gef. Procente: C 74.98, H 4.8.

Ein zweiter Versuch, wobei 6 g Benzaldehyd mit 8 g Pyrogallol condensirt wurden, lieferte ein Product von der Zusammensetzung:

Analyse: Procente: C 74.8, H 4.23.

Um der Constitution des Körpers näher zu treten, wurde versucht, die Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl zu ersetzen. Es wurden auf 1 Theil Substanz 5 Theile frisch geschmolzenes Natriumacetat und 10 Theile Essigsäureanhydrid verwendet und 2 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene Verbindung lässt sich aus 90procentigem Sprit in kleinen ziegelrothen Blättchen krystallisiren. Nach dreimaligem Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle besass sie die Zusammensetzung:

Analyse: Gef. Procente: C 71.1, H 4.53.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 178 und 182°.

Dieser Körper löst sich in Alkohol mit rothgelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Die Lösung in Eisessig ist roth gefärbt und fluorescirt tief moosgrün. In kalter verdünnter Natronlauge erfolgt keine Lösung. Beachtenswerth ist die intensive Färbung deshalb, weil sie beweist, dass kein Analogon des Aurins vorliegt, da dieses eine farblose Acetylverbindung liefern müsste.

Zwei weitere Versuche lieferten Producte von folgender Zusammensetzung:

Analyse: Gef. Procente: C 70.82, H 4.61.

» » 71.20, » 4.38.

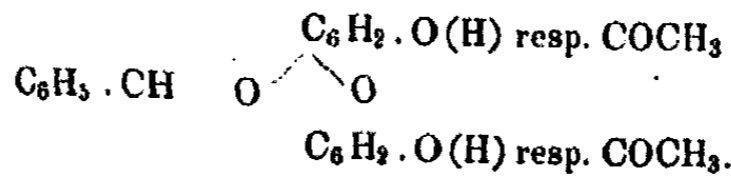


Eine Bestimmung nach Raoult in Eisessig ergab das Moleculargewicht 320.

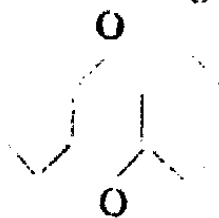
Aus den Analysen folgt als wahrscheinlichste Formel für die Hydroxylverbindung  $C_{13}H_{12}O_4$ , für das Acetylderivat  $C_{13}H_{10}O_5$ :

Analyse: Gef. Procente: O 75 resp. 71.14. H 3.95 resp. 4.12.

Die Structur lässt sich durch folgende Formel ausdrücken<sup>1)</sup>:



Danach wäre in der Verbindung eine Gruppe anzunehmen, welche

als Diphenylendiäther, , zu betrachten ist. Dieser Körper

würde sich vom Anthrachinon in ähnlicher Weise ableiten, wie das Xanthon. Nach den zum Schlusse angeführten Beobachtungen erscheint es mir als wahrscheinlich, dass diese Verbindung als ein Chromogen aufzufassen ist, und dass die Farbstoffnatur der besprochenen Benzaldehydpyrogallolcondensationsproducte darauf zurückzuführen ist. Jedenfalls erklärt sich durch diese Anschauung die Nichtreducirbarkeit sowie das Unvermögen des Körpers auf Beizen zu ziehen, da, wie ersichtlich, nur noch zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, welche nicht in der sogenannten Alizarinstellung zu einander stehen. Ausserdem lässt sich denken, dass die doppelte Sauerstoffverkettung der beiden Pyrogallolmoleküle die beiden Hydroxylgruppen, falls dieselben überhaupt in Parastellung zum bindenden Methankohlenstoffatom stehen, beeinflusst, derart, dass eine eventuell erfolgende Oxydation nicht zu einem Aurinanalogen führen kann.

Für die Annahme eines Methanwasserstoffatoms in dem Condensationsproduct von Benzaldehyd und Pyrogallol mittels Chlorzink sprechen folgende Thatsachen.

Bei dem Versuche, durch Bromiren zu einem brauchbareren Farbstoffe zu gelangen, wurde beobachtet, dass die Reaction bei der Einführung eines Bromatoms stehen bleibt, wenn man wie folgt verfährt. Die Lösung der Substanz in Natronlauge wurde mit einer vorher erhitzten Lösung von Brom in Natronlauge versetzt, wobei auf ein Molekül Farbstoff 4 Atome Brom genommen wurden. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure blieb die Mischung 48 Stunden in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Tempe-

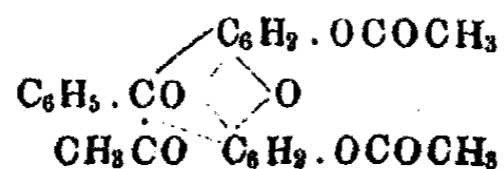
<sup>1)</sup> Anmerkung: Ich benutze diese Structurformeln nur zu dem Zwecke, um in übersichtlicher Weise die mitgetheilten Thatsachen zusammenzufassen.

ratur stehen. Es war noch viel freies Brom vorhanden. Die Analyse des mit Hilfe von Thierkohle in alkoholischer Lösung und Einengen im Vacuum gereinigten Productes gab 19.5 pCt. Brom, während 20.9 pCt. berechnet sind für:  $C_{19}H_{11}O_4Br$ . Die alkoholische Lösung war rothbraun gefärbt und zeigte ein dem nicht bromirten Product ähnliches Absorptionsspectrum. Auf Seide färbt der Körper dem Phosphin ähnliche Töne.

Merkwürdig ist, dass beim Erhitzen von 1 Theil nicht bromirter Substanz mit 10 Theilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 20 Theilen Essigsäureanhydrid während 8 Stunden am Rückflusskühler in zwei gesonderten Versuchen Körper von folgender Zusammensetzung erhalten wurden:

Analyse: Gef. Procente: C 69.4, H 4.65.  
" " 69.59, " 4.5.

während für den Körper:



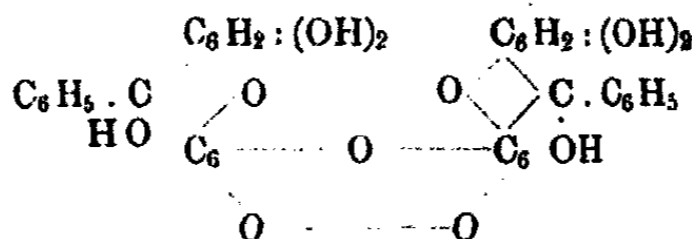
folgt:

Procente: C 69.76, H 4.19.

Die Farbe und das übrige Verhalten unterschied diese Verbindung nicht erheblich von dem Diacetylproduct. Sie war wie diese in kalter Natronlauge unlöslich. Da ich bis jetzt in der Litteratur über die Ersetzbarkeit des Methanwasserstoffatoms durch Acetyl unter obigen Reactionsbedingungen nichts vorfand, so werde ich diese Sache gelegentlich weiter verfolgen.

Es schien mir nun von Interesse, zum Vergleich mit dem obigen Triphenylmethanderivat den vom Hexaoxytriphenylcarbinol sich ableitenden Farbstoff darzustellen.

O. Döbner und A. Förster<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyrogallol das sogen. Pyrogallolbenzeïn erhalten, welchem sie die Formel:



zuteilen.

Indessen lag mir daran, nicht vom Benzotrichlorid, sondern vom Benzaldehyd auszugehen, da voraussichtlich die Bildung des gesuchten Körpers auf diesem Wege glatter verlaufen sollte.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 257, 60—68.

A. v. Baeyer<sup>1)</sup> hat beim Zusammenschmelzen von Benzaldehyd mit Pyrogallol nehem einem farblosen Körper in untergeordneter Menge ein rothes Oxydationsproduct erhalten.

Ich erhitzte gleiche Theile Benzaldehyd und Pyrogallol mit der 15fachen Menge rauchender Salzsäure zwei Stunden lang in einem Becherglase auf ca. 100°, wobei der anfänglich weisse Niederschlag durch Gelb in Braun und schliesslich in ein dunkles Purpurroth überging. Nach dem Filtriren wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. In 96procentigem heissem Sprit ging der Körper mit tieferer Farbe in Lösung bis auf einen geringen Antheil eines farblosen Productes. Dies letztere liess sich beim weiteren Erhitzen mit viel Salzsäure bei Luftzutritt vollkommen in die rothe Verbindung überführen. Da die letztere aus Alkohol nur schwer zu krystallisiren ist, so wurde in 50procentiger heisser Essigsäure gelöst und nach dem Filtriren und Einengen mit Wasser gefällt. Nachdem dies Verfahren dreimal wiederholt worden war, besass der im Vacuum getrocknete Farbstoff eine prachtvoll rothe Farbe. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist blau und wird beim starken Verdünnen rosa. Mit Zinkstaub und Natronlauge fand in der Wärme vollständige Entfärbung statt, ebenso mit Salzsäure und Zinkstaub in verdünnter alkoholischer Lösung. Aus dem Filtrate fielen beim Zusatz von Wasser dichte weisse Flocken aus, die sich bald rötheten. Auf Zusatz von schwefliger Säure zu der alkoholischen rothen Lösung wurde die Farbe viel heller und schlug in rothgelb um.

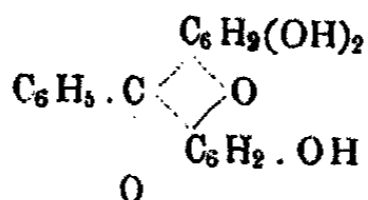
Nach dreitägigem Trocknen im Vacuumexsiccator zeigte das Product folgende Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{12}O_5$ .

Procente: C 71.25, H 3.75.

Gef.           >           70.94,   4.2.

Die Konstitution des Farbstoffs lässt sich am einfachsten folgendermaassen darstellen:



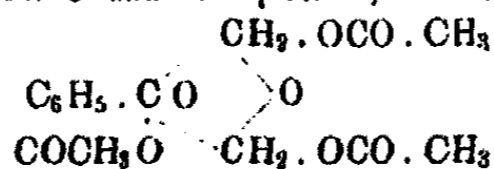
Es scheint also hier der gesuchte Körper der Aurinreihe vorzuliegen. Bemerkenswerth ist, dass die lebhaft rothe Farbe in Dunkelrothbraun übergeht, wenn man 2 Stunden lang bei 90° trocknet. Dabei tritt auf 2 Moleküle der Substanz 1 Molekül Wasser aus.

Analyse: Procente: C 73.42, H 4.08.

Die Farbe der Lösung in verdünntem Alkali war derjenigen des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Productes sehr ähnlich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 25.

Die Acetylverbindung wurde erhalten, indem 5 g der Substanz mit 10 g Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt wurden. Nach dem Waschen mit Wasser wurde dreimal aus 90 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Trocknen im Vacuum besass der Körper eine lebhaft orangegelbe Farbe. Die alkoholische Lösung war rothgelb, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbroth gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 177°. Die Analyse ergab 66.98 pCt. C und 4.35 pCt. H, was auf die Formel



oder 67.26 pCt. C und 4.03 pCt. H stimmt.

Es hatte also gleichzeitig mit der Acetylirung eine Anhydridbildung stattgefunden und zwar in dem schon früher erwähnten Sinn, wodurch auch hier die Färbung bedingt ist.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, liefert die Einwirkung von Benzaldehyd auf Pyrogallol wesentlich verschiedene Producte, je nach dem Condensationsmittel und der bei der Reaction eingehaltenen Temperatur. Mit Salzsäure bei ca. 100° erhält man unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs ein Derivat des Triphenylcarbinols, welches in wesentlichen Punkten den Verbindungen der Aurinreihe gleicht. Verwendet man jedoch Chlorzink bei höherer Temperatur (130—135°), so entstehen Körper, welche sich vom Triphenylmethan selbst ableiten und die ihre Färbung einer inneren Anhydridbildung verdanken.

Die Reaction verläuft nach meiner Ansicht in der Weise, dass zunächst zwei Moleküle Pyrogallol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser sich zu dem Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$  vereinigen, welcher dann mit einem Molekül Benzaldehyd zu dem Triphenylmethanderivat zusammentritt.

Eine Stütze für diese Ansicht bietet das Verhalten des Pyrogallols beim Erhitzen mit Chlorzink.

Es wurden 5 g Pyrogallol mit 15 g Chlorzink innig gemischt und in einem Kölbchen mit langem Halse 3 Stunden lang auf 110—130° erhitzt unter fortwährendem Durchleiten eines Wasserstoffstromes. Allmählich färbte sich die Schmelze violet, um schliesslich fast schwarz zu werden. Dann wurde dreimal mit salzsäurehaltigem heissem Wasser ausgezogen. Heisse verdünnte Natronlauge löste den Rückstand mit brauner Farbe. Nach dem Fällen mit Salzsäure wurde filtrirt, gewaschen und getrocknet. Der Körper ist in heissem, namentlich salzsäurehaltigem Wasser merklich löslich, die alkoholische Lösung ist braun gefärbt. Erwärmt man die dunkelgelbe Lösung in überschüssiger Natronlauge mit Zinkstaub, so tritt keine Veränderung ein.

Nun hat C. Böttiger<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Pyrogallol mit rauchender Salzsäure auf 160—180° einen intensiv schwarzen Stoff erhalten, den er als Pyrogallolanhydrid bezeichnet und welcher die Zusammensetzung  $C_{24}H_{14}O_7$  besitzt. So viel ich bis jetzt zu beurtheilen vermag, ist dieser Körper verschieden von dem von mir erhaltenen. Mit den Versuchen, die Natur des letzteren aufzuklären und womöglich den Diphenylendiäther selbst darzustellen, bin ich beschäftigt und hoffe ich bald darüber berichten zu können.

226. M. Bodenstein und Victor Meyer: Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Während der zeitliche Verlauf chemischer Reactionen, welche sich in Lösungen vollziehen, in zahlreichen Fällen mit grosser Exactheit verfolgt werden können, ist dies für die Umsetzung gasförmiger Stoffe mit meist unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden. Den einzigen Fall, in welchem die Reaction eines Gasgemisches einen regulären zeitlichen Verlauf hat erkennen lassen, bildet, wie vor 36 Jahren, so auch bis heute noch das von Bunsen und Roscoe untersuchte Chlorknallgas. Die äusserst einfache Gesetzmässigkeit, zu welcher die beiden Forscher in ihrer classischen Untersuchung gelangten, ist ebenso bekannt, wie die unermesslichen Schwierigkeiten, die sie zur Erreichung ihres Zieles überwinden mussten. Van 't Hoff<sup>2)</sup>, sowie Victor Meyer in Gemeinschaft mit Krause und Askenasy<sup>3)</sup>, haben später langwierige und umfangreiche Versuchsreihen angestellt, um den zeitlichen Verlauf der Reaction bei langsamer Verbrennung von Knallgas zu ermitteln, aber wie bekannt, völlig regellose Zahlen erhalten, die sie zu der Ansicht führten, dass beim Erhitzen von Gasgemischen die Gefässwände einen durchgreifenden Einfluss auf den Verlauf der Umsetzungen ausüben, welcher in jedem einzelnen Falle verschieden ausfällt und keine Regelmässigkeit zur Erscheinung kommen lässt. Auch Bunsen und Roscoe konnten die bestehende Gesetzmässigkeit nur in dem besonders günstigen Fall constatiren, dass dieselbe Chlorknallgasprobe in demselben Glasgefässe längere Zeit belichtet und die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs zeitlich verfolgt wurde. Dass auch diese einfachste und zu Messungen sehr geeignete Reaction nur gerade unter diesen Bedingungen eine Regel-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 202, 280.

<sup>2)</sup> Etudes de dynamique chimique Amsterdam 1884, Seite 50 ff.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 264, 85 und 269, 85.

mässigkeit erkennen lässt, ergibt sich aus Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium Hr. Fr. Lühn auf Veranlassung des Einen von uns ausgeführt hat: Chlorknallgas, welches genau nach der Vorschrift von Bunsen und Roscoe bereitet war, wurde nach der von V. Meyer, Krause und Askenasy angewandten Methode in längliche Kugeln mit capillaren Stielen gefüllt, welche es 11 Tage und Nächte durchströmte, bevor man sie abschmolz. Bei den Versuchen wurden alle die umständlichen und subtilen Reinigungs- und Vorsichtsmaassregeln angewandt, wie sie sich aus Bunsen und Roscoe's Arbeit sowie aus der von V. Meyer, Krause und Askenasy ergeben.

Trotzdem verhalten sich zwei so in ganz gleichartiger Weise hergestellte Chlorknallgasproben gegen das Licht zeitlich völlig irregulär. Dieselben wurden, auf einer rotirenden Scheibe befestigt, gleichzeitig dem Licht einer leuchtenden, mit durchlochtem Schirm versehenen Flamme ausgesetzt: die Mengen des in gleicher Zeit bei demselben Versuch gebildeten Chlorwasserstoffes waren gänzlich verschieden und stimmten bei den meisten Versuchen ebensowenig überein, wie dies bei van 't Hoff's und V. Meyer's Arbeiten mit Knallgas der Fall war. —

Der lebhafteste Wunsch, eine Gasreaction zu finden, welche einen zeitlich verfolgbaren, gesetzmässigen Verlauf nimmt, hat uns veranlasst, eine Umsetzung zu untersuchen, welche, abweichend vom Knallgas, auf einer umkehrbaren Reaction beruht, und daher einem Gleichgewichtszustande zustrebt, der durch Einwirkung störender Umstände in keiner Weise beeinflusst werden kann.

Wir wählten das Jodwasserstoffgas. Die umfangreiche Untersuchung, welche wir gemeinsam begonnen, und welche in ihren Einzelheiten von M. Bodenstein allein weiter geführt wird, soll von diesem nach ihrer Vollendung ausführlich veröffentlicht werden. Heute mag nur in grossen Zügen über den Zweck und die wesentlichsten Ergebnisse derselben berichtet werden.

Dass die Zersetzung des Jodwasserstoffes in der Hitze ein umkehrbarer Process ist, dass also Jod und Wasserstoff sich beim Erhitzen mit einander verbinden, ist zwar längst bekannt, aber doch wohl den meisten Chemikern nicht ganz geläufig.

Wir selbst waren bei Beginn der Versuche überrascht zu sehen, in welchem reichlichem Maasse Jod und Wasserstoff durch blosses Erhitzen — ohne Platin oder ein sonstiges Condensationsmittel — sich mit einander vereinigen.

Füllt man ein Glasrohr, das etwas Jod enthält, mit Wasserstoff, schmilzt zu, erhitzt im Schwefeldampf und bricht nachher die Spitze des erkalteten Rohres unter Wasser ab, so findet man das Rohr mit reichlichen Mengen Jodwasserstoffgas gefüllt: Da das Volumen durch die Vergasung des Jods (als Jodwasserstoff) sich sehr ver-

grössert hat, so findet im ersten Moment stürmisches Hinausdringen von Gasblasen statt, während gleich darauf das Sperrwasser infolge der Absorption des gebildeten Jodwasserstoffs zurücksteigt <sup>1)</sup>. —

Das Verhalten des Jodwasserstoffgases in der Hitze ist bekanntlich bereits von Hautefeuille <sup>2)</sup> und von Lemoine <sup>3)</sup> untersucht worden. Dem letzteren insbesondere verdanken wir eine sehr ausgedehnte Arbeit über die Grenze der Zersetzung, bezw. über die Gleichgewichtszustände, welchen das Jodwasserstoffgas beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen zustrebt.

Beide Forscher haben auf die Reinheit ihres Gases offenbar keinen grossen Werth gelegt. Während Hautefeuille über die subtile Angelegenheit der Reinigung des Gases sich gar nicht ausspricht, geht aus Lemoine's Bericht hervor, dass derselbe bewusst ein mit erheblichen Mengen Luft vermisches Gas angewandt hat. Die Menge der Luft bestimmte er quantitativ und suchte dadurch den entstehenden Fehler zu eliminiren. Völlig reiner Jodwasserstoff ist auf sein Verhalten in der Hitze noch nicht geprüft worden. Der zeitliche Verlauf der Reaction ist überhaupt noch niemals Gegenstand der Untersuchung gewesen. So schien es lohnend, ein mit aller erdenklichen Sorgfalt gereinigtes Jodwasserstoffgas in dieser Richtung zu untersuchen.

Es galt also zunächst, reinen Jodwasserstoff zu bereiten, eine Aufgabe, deren Erfüllung im strengsten Sinne schwieriger ist, als wohl gemeinhin angenommen wird.

Aus Jodphosphor dargestelltes Gas enthält immer, auch bei sorgfältigstem Arbeiten, Phosphorverbindungen, die sich auch durch Ueberleiten über gelinde erwärmte Jodkrystalle nicht völlig beseitigen lassen. Wir leiteten daher das Gas in stark gekühltes Wasser, bereiteten so eine rauchende Säure vom specifischen Gewicht etwa 2, und entwickelten aus ihr wieder das Gas durch Erwärmen. Allein auch so waren demselben Spuren von Phosphorverbindungen beige-mengt. Wir sind daher auf einen Weg verfallen, der jede andere Verunreinigung als Luft und Feuchtigkeit ausschliesst, die dann ihrerseits nach bekannten Methoden entfernt werden. Die gesammte Menge Jodwasserstoffgas, die wir für unsere Untersuchung brauchten — mehrere Kilogramme im Ganzen — bereiteten wir uns durch Ueberleiten von reinem Wasserstoff und Joddämpfen über erhitzten Platinasbest. Der grösste Theil des Jods (bis 86 pCt.) verbindet sich dabei mit dem Wasserstoff und wird von vorgelegtem

<sup>1)</sup> Vergl. übrigens Merz und Holzmann, diese Berichte 22, I, 869 (1889).

<sup>2)</sup> Comptes rendus 64, 608 (1867).

<sup>3)</sup> Ann chim. phys. V, 12, 145 (1877).

gekühltem Wasser absorbiert, nachdem der unverbunden mitgeführte Antheil durch geeignete Condensation entfernt ist. Es resultirt eine stark rauchende Säure, aus der bei jedesmaligem Bedarf durch gelindes Erwärmen das Gas entwickelt wurde. Das letztere wurde mittels Phosphorsäureanhydrids von der Feuchtigkeit, vom Jod mit rothem Phosphor befreit, der, wenn er frei von gelbem Phosphor und phosphoriger Säure angewandt wird, keine Phosphorverbindungen mehr in das Gas gelangen lässt.

Der ganze, zur Füllung der Versuchsgefässe verwandte Apparat bestand, wie bei den Versuchen von V. Meyer, Krause und Askensy, ausschliesslich aus Glasteilen, deren Verbindung durch Schliffstücke oder Anschmelzen bewirkt war. Die benutzten Versuchsgefässe waren die bekannten länglichen Kugeln, deren 24, an einen Capillarstiel geschmolzen, immer auf einmal gefüllt wurden. Um jede Spur von Luft auszuschliessen, wurde durch den Gesamtapparat zunächst etwa 20 Stunden lang Wasserstoff geleitet, unter zeitweiligem Erhitzen der Kugeln bis nahe zum Glühen: dadurch wurde auch die adhärende Luft durch Wasserstoff ersetzt, der dann seinerseits mit Jodwasserstoff verdrängt wurde. Man erreichte so, dass jene minimalen, direct nicht mehr nachzuweisenden Verunreinigungen der Gase, die gewöhnlich aus Luft bestehen, in unserem Falle nur Wasserstoffspuren waren, welche jedenfalls einen störenden Einfluss, wie ihn die oxydirende Luft zeigt, nicht mehr ausüben können. Den Schluss der Füllung bildete das Abschmelzen der Capillaren, in denen sich dabei, infolge ihres geringen Calibers, nur eine verschwindende Menge Jod abschied.

Eine grosse Anzahl völlig gleichartig hergestellter, gleichgrosser und gleichgeformter zugeschmolzener Glasröhren mit reinem trockenem Jodwasserstoff stand uns nun zu unseren Messungen zur Verfügung. Diese wurden derart ausgeführt, dass die Kugeln eine bestimmte Zeit lang im Dampf constant siedender Körper erhitzt, und nach dem Erkalten über einem wässrigen Absorptionsmittel geöffnet wurden. Die Bestimmung des unabsorbirt bleibenden Wasserstoffs — durch Wägung gleicher Flüssigkeitsvolumina, wie bei den Knallgasarbeiten — ergab die Menge des zersetzten Jodwasserstoffs. Als Absorptionsmittel diente ausgekochte luftfreie Kalilauge von etwa 1,28 specif. Gew., in der Wasserstoff so gut wie völlig unlöslich ist, ohne dass sie mit der gewöhnlich verwendeten gesättigten Kochsalzlösung die Eigenschaft theilt, durch Abscheidung fester Substanz die Capillaren zu verstopfen.

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, diese Berichte 23, 3314; V. Meyer und Krause Ann. d. Chem. 264, 85.



Mit Hilfe dieser Kugeln stellten wir nun zunächst die Lichtempfindlichkeit auch unseres reinsten Jodwasserstoffs fest. Bezügliche Versuche sind bisher wohl stets mit lufthaltigem Gas angestellt worden, während aus Vorlesungsversuchen bekannt ist, dass ein mit relativ grösserer Sorgfalt von Luft befreiter Jodwasserstoff weit weniger empfindlich ist als stark lufthaltiger. Indess auch unser, jedenfalls möglichst luftfreies Gas erwies sich lichtempfindlich: einige Kugeln wurden während der Sommermonate auf dem Dach des Laboratoriums aufgestellt; sie füllten sich allmählich mit grossen glänzenden Jodkrystallen. Die Bestimmung einzelner ergab:

nach 10 sehr sonnenhellen Tagen waren . 58 pCt.  
nach Verlauf des Sommers . . . . . 99 ‹

des vorhanden gewesenen Jodwasserstoffs zersetzt. Es zeigte sich also ein langsamer, aber fast vollständiger Zerfall.

Demgemäss mussten die systematisch durchgeführten Erhitzungsversuche unter Ausschluss des Lichts angestellt werden. Auch Füllung und Aufbewahrung der Kugeln geschah im Dunkeln. Hierbei zeigte sich, dass bei 180° unser reines Gas jedenfalls nur in enorm langsamer Weise zersetzt wird: eine Erhitzung im Anilindampf von einem Tage liess nicht die geringste, eine solche von 100 Stunden nur eine minimale Zersetzung (0,0040 und 0,0046 der Gesamtmenge) erkennen. Demnach bedarf die Angabe der Lehrbücher, der Zerfall beginne bei 180°, einer erheblichen Einschränkung; in den gewöhnlich für die Erhitzung verwendeten Zeiträumen ist ein Zerfall nicht zu bemerken und der bisher beobachtete wohl nur auf die Oxydation durch beigemengten Luftsauerstoff zurückzuführen.

Eine bestimmte Temperatur der beginnenden Zersetzung, wie sie die Lehrbücher angeben, giebt es überhaupt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht. Der Unterschied zwischen höheren Wärmegraden und tieferen besteht nur darin, dass die Reactionen in der Wärme schnell, bei niederer Temperatur langsam vor sich gehen, so langsam eben, dass sie in den der Beobachtung zur Verfügung stehenden Zeiträumen sich gar nicht abzuspielen scheinen. Versuche, diese Anschauung experimentell zu stützen, sind im Gange, aber ihrer langen Dauer zufolge noch nicht abgeschlossen. —

#### I. Gleichgewichtsbestimmungen.

Bei höheren Temperaturen dagegen wird der Gleichgewichtszustand in Zeiträumen erreicht, die der Untersuchung bequem zugänglich sind. Daher machte es im Allgemeinen keine sonderlichen Schwierigkeiten, sie festzustellen. Wir haben das zunächst für die Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, also für etwa 448°. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Zeit der Erhitzung	Relative Menge zersetzt Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
2 Std. 24 Min. . .	0.2146	- 0.0004
	0.2176	+ 0.0026
	0.2176	+ 0.0026
3 Stunden . . .	0.2166	+ 0.0016
	0.2106	- 0.0044
4 Stunden . . .	0.2143	- 0.0007
	0.2138	- 0.0012
	0.2147	- 0.0003
Mittel	0.2150	

Wir dehnten später unsere Untersuchung aus auf die Bildung des Jodwasserstoffs aus seinen Elementen. Es schien dabei anfangs sehr schwierig, genau äquivalente Mengen von festem Jod und von Wasserstoffgas in Röhren einzuschmelzen. Dies gelang indess schliesslich vollkommen: Glasröhren von etwa 30 ccm Inhalt, deren Volum genau bestimmt war, wurden mit der erforderlichen in ein Schmelzpunktsröhrchen eingepressten Jodmenge beschickt. Sie wurden dann mit reinstem Wasserstoff gefüllt, und nachdem letzterer auf eine halbe Atmosphäre verdünnt war, beiderseits zugeschmolzen. Die Verdünnung war nothwendig, um die freien Elemente nach Verdampfung des Jods unter gleichen Versuchsbedingungen in die Reaction eintreten zu lassen, wie den fertigen Jodwasserstoff.

Diese Versuche müssen dem Begriff der inversen Reactionen zufolge zu demselben Gleichgewichtszustand führen, wie die vom Jodwasserstoff ausgehenden. Die erhaltenen Zahlen zeigen in befriedigender Weise diese Uebereinstimmung.

Zeit der Erhitzung		Gebildeter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	frei gebliebene Elemente
Stunden	Minuten			
1	10	0.7925	+ 0.0029 -	0.2075
1	10	0.7852	- 0.0052 +	0.2148
1	20	0.7776	- 0.0120 +	0.2224
2	—	0.7864	- 0.0032 +	0.2136
2	—	0.7913	+ 0.0017 -	0.2087
3	—	0.7956	+ 0.0060 -	0.2044
8	—	0.7986	+ 0.0090 -	0.2014
Mittel		0.7896		0.2104

Gefunden also:

durch Zersetzung: 0.2150  
 durch Bildung: 0.2104

freie Elemente im Schwefeldampf.

Die nächste Temperatur, für die wir das Gleichgewicht bestimmten, war die des siedenden Retens, nach R. Schweitzer's<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen 394<sup>o</sup>. Die Zersetzungsversuche — Bildungsversuche wurden nicht angestellt — gaben:

Zeit der Erhitzung	Zersetzte Menge Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
24 Stunden . . . .	0.1989	+ 0.0032
	0.1950	— 0.0007
	0.1940	— 0.0017
30 Stunden . . . .	0.1935	— 0.0022
	0.1971	+ 0.0014
	0.1958	+ 0.0001
Mittel	0.1957	

Im Quecksilberdampf — 350<sup>o</sup> — erhielten wir folgende Zahlen.

Zersetzung.

Zeit der Erhitzung	Zersetzte Menge Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
96 Stunden . . .	0.1749	+ 0.0018
	0.1712	— 0.0019
	0.1727	— 0.0004
	0.1690	— 0.0041
120 Stunden . . .	0.1724	— 0.0007
	0.1770	+ 0.0039
	0.1720	— 0.0011
	0.1669	— 0.0062
200 Stunden . . .	0.1773	+ 0.0042
	0.1713	— 0.0018
240 Stunden . . .	0.1736	+ 0.0005
400 Stunden . . .	0.1792	+ 0.0061
Mittel .	0.1731	

Bildung:

(Vorläufige Versuche)

Zeit der Erhitzung	Gebildete Menge Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel.	Freie Elemente
96 Stunden . . .	0.8298	+ 0.0036 —	0.1702
120 > . . . .	0.8226	— 0.0036 +	0.1774
Mittel	0.8262		0.1738

Im Diphenylamindampf braucht das Zustandekommen des Gleichgewichts — wie einige hier nicht wiederzugebende Versuche und Be-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 193.

rechnungen ergaben — etwa 2000 Stunden. So lange kann man die Glaskugeln nicht erhitzen, sie zerspringen. Wir gelangten aber durch einen Kunstgriff dazu, trotzdem dies Gleichgewicht zu bestimmen, indem wir durch Erhitzen im Schwefeldampf durch 35 oder 40 Minuten etwa 0.15 Jodwasserstoff zersetzten — siehe unten bei den Zeitversuchen — und danach die so behandelten Kugeln verschieden lange in Diphenylamindampf hingen. Die übereinstimmenden Zahlen bei verschiedener Dauer der Erhitzung beweisen, dass das Gleichgewicht erreicht ist. Die Zahlen sind:

## Zersetzung:

Erhitzung im Schwefel Minuten	Erhitzung im Diphenylamin- dampf Stunden	Zersetzte Menge Jod- wasserstoff	Abweichung vom Mittel
40	300	0.1675	+ 0.0006
		0.1677	+ 0.0008
35	300	0.1639	— 0.0030
		0.1669	± 0.0000
35	400	0.1656	— 0.0018
		0.1676	+ 0.0007
		0.1688	+ 0.0019
Mittel		0.1669	

In Verfolgung der vorher bei 448°, 395° und 350° für die Gleichgewichte erhaltenen Zahlen 0.2150; 0.1957; 0.1731 hatten wir erwartet etwa 0.1550 für Diphenylamin zu finden: wir fanden aber eine Zahl, die von der für Quecksilber gefundenen nur sehr wenig abweicht: eine Erwägung thermochemischer Natur erklärt diese Erscheinung. Jodwasserstoff ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur eine endothermische Verbindung, seine Bildungswärme ist negativ, nach Thomson bei 18° — 6100 Calorien; daraus nun, dass die Zersetzung bei höheren Wärmegraden (350—448°) mit steigender Temperatur zunimmt, folgt (van 't Hoff's »principe de l'équilibre mobile« in den Etudes de dynamique chimique Amsterdam 1884, S. 161), dass seine Bildungswärme bei diesen Wärmegraden positiv ist. Es muss also eine Temperatur geben, bei der die Bildungswärme = 0 ist, ein Punkt der sich dadurch charakterisiert, dass die Zersetzung dort ein Minimum erreicht. Dieser Punkt liegt nun, nach den Zahlen die wir für die Gleichgewichte erhalten haben, unzweifelhaft zwischen 310° und 350° — wie eine vorläufige Berechnung aus unsern Zersetzungsahlen nach van 't Hoff's Formel ergibt, bei etwa 324°. Ihn genau durch das Experiment zu

fixiren, sind Versuche im Gange, doch sind dieselben noch nicht zur Mittheilung reif.

Ehe wir nun unsere Untersuchungen über die Gleichgewichtszustände verlassen, scheint es zweckmässig, die von uns erhaltenen Resultate mit denen zu vergleichen, welche Lemoine in der oben citirten Arbeit mitgetheilt hat. Für 310° hat Lemoine —, für 265° haben wir keine Versuche angestellt; es bleiben also nur die Zahlen für 350° und 448° zum Vergleich; ihre Zusammenstellung ergibt:

Zersetzte Menge	Lemoine	Unsere Arbeit.
im Schwefeldampf . . . . .	0.255	0.2150
» Quecksilberdampf . . . . .	0.185	0.1731

Bei Lemoine haben wir nur die Zahlen berücksichtigt, die er unter gleichen Druckverhältnissen erhielt, wie die, mit denen wir operirten; bei unserer Arbeit nur die aus den Zersetzungsversuchen gewonnenen, weil unsere Bildungsversuche eben noch nicht viel über das Stadium von Vorversuchen hinausgekommen sind.

## II. Messung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus einigen im Verlauf dieser Arbeit angestellten Versuchen, die nicht bis zum Zustandekommen des Gleichgewichts fortgeführt worden waren, hatte sich nun die Wahrscheinlichkeit ergeben, dass das allmähliche Eintreten des letzteren ganz regelmässig vor sich geht. Diese Beobachtung veranlasste uns, eine experimentelle Verfolgung des Gegenstandes in Angriff zu nehmen; der Versuch hat unsere Erwartungen erfüllt: zu unserer Freude zeigte sich, — im Gegensatz zu den Ergebnissen der Knallgasversuche, — dass zwei Kugeln, in gleicher Art gleich lange erhitzt, immer das gleiche Resultat lieferten. Die Gesetzmässigkeit der Reaction ist unverkennbar, wenn sie auch freilich nicht mit der ausserordentlichen Schärfe zu Tage tritt, wie bei den meisten bisher untersuchten Reactionen in verdünnten Lösungen.

Die zu erwartende Gesetzmässigkeit leiteten wir ab nach van 't Hoff's oben citirten »Etudes« und nach der sich ihnen anschliessenden Darstellung, die Nernst in Dammer's »Handbuch der anorganischen Chemie« (in den Kapiteln von der chemischen Statik und chemischen Kinetik) giebt.

Sie wird ausgedrückt durch die Formeln:

Zersetzung:

$$\frac{dx}{dt} = C \cdot (1 - x)^2 - C' \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^2$$

Bildung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C' \cdot \left(\frac{1-x}{2}\right)^2 - Cx^2.$$

$\frac{dx}{d\vartheta}$  ist die im Zeitelemente  $d\vartheta$  zersetzte bzw. gebildete Menge Jodwasserstoff, also die Geschwindigkeit der Reaction in jedem Augenblick; C die Geschwindigkeitsconstante der Zersetzung, C' diejenige der Bildungsreaction; x die zersetzte, beziehentlich gebildete Menge Jodwasserstoff. Integriert und nach C und C' aufgelöst nehmen die Formeln folgende Form an<sup>1)</sup>:

$$\text{Zersetzung: } C = \frac{\log \left( \frac{x - \frac{1}{1 - \sqrt{v/4}}}{x - \frac{1}{1 + \sqrt{v/4}}} \cdot \frac{1 - \sqrt{v/4}}{1 + \sqrt{v/4}} \right)}{0.4343 \cdot \sqrt{v} \cdot \vartheta}$$

$$\text{Bildung: } C' = \frac{\log \left( \frac{x - \frac{1}{1 - \sqrt{4u}}}{x - \frac{1}{1 + \sqrt{4u}}} \cdot \frac{1 - \sqrt{4u}}{1 + \sqrt{4u}} \right)}{0.4343 \cdot \sqrt{u} \cdot \vartheta}$$

v ist  $= \frac{C'}{C}$ , u  $= \frac{C}{C'}$ , Grössen, deren Werth sich aus dem für die betreffende Temperatur herstellenden Gleichgewichtszustande ergeben. Die Werthe rechts sind demnach ausser x und  $\vartheta$  für jede Temperatur constant, daher ist die Rechnung mit den Formeln viel einfacher als es zunächst den Anschein hat. Vollziehen sich nun Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff nach diesem Gesetz, so muss einerseits C und C' aus verschiedenen Versuchen berechnet, constante Werthe darstellen, andererseits zwischen beiden die Beziehung bestehen:

$$C' = vC \text{ oder } C = uC'.$$

Wir geben hier die Tabellen unserer Zersetzungs-Versuche; die über Bildung sind noch nicht zahlreich genug angestellt, dass sich eine Wiedergabe lohnte, doch lassen die bisher durchgeführten Versuche eine befriedigende Erfüllung jener Anforderungen erkennen.

Zersetzung im Schwefeldampf Reihe I. Barometer beim Kochen 751—753.

<sup>1)</sup> Für gütige Hilfeleistung bei den mathematischen Deductionen sind wir Hrn. Dr. Max Weber in Heidelberg zu grossem Dank verpflichtet.

Zeit der Er- hitzung ∅ Minuten	Zersetzte Menge x		Berechnete C.
	einzelne Versuche	Mittel	
10	0.0490 0.0410	0.0450	0.00476
20	0.0916 0.0956 0.0947	0.0906	522
30	0.1298 0.1309 0.1302	0.1303	561
40	0.1618 0.1423 0.1654	0.1568	572
50	0.1786 0.1633 0.1773	0.1730	551

## Reihe II. Barometer beim Kochen 744—747.

Zeit der Er- hitzung ∅ Minuten	Zersetzte Menge x		Berechnete C.
	einzelne Versuche	Mittel	
10	0.0442 0.0446 0.0404	0.0431	0.00455
20	0.0840 0.0898 0.0874	0.0871	500
30	0.1238	0.1238	521
40	0.1501 0.1440 0.1431	0.1457	492
50	0.1700 0.1656 0.1683	0.1680	517
60	0.1844 0.1790 0.1766	0.1800	502
70	0.1908 0.1904 0.1920	0.1910	508
80	0.1972 0.1986 0.2000	0.1986	512

## Reihe III. Barometer beim Kochen 753--754.

Zeit der Er- hitzung ⊕ Minuten	Zersetzte Menge x		Berechnete C.
	einzelne Versuche	Mittel	
10	0.0489 0.0498 0.0464	0.0484	0.00515
20	0.0936 0.0962 0.0854	0.0917	530
30	0.1270 0.1336 0.1340	0.1315	568
40	0.1576 0.1624 0.1513	0.1571	568
50	0.1806 0.1768 0.1738	0.1771	580
60	0.1856 0.1821 0.1958	0.1878	568
70	0.1986 0.1962 0.1940	0.1963	558
80	0.2030 0.2068 0.2030	0.2043	586

## Zersetzung im Quecksilberdampf.

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		Berechnete C.
Stunden =	⊕ Minuten	einzelne Versuche	Mittel	
12	720	0.0536 0.0504 0.0527 0.0522	0.0522	0.0000784
12	720	0.0516 0.0526	0.0519	782
12	720	0.0498 0.0491	0.0492	734
12	720	0.0429 0.0429 0.0443 0.0425	0.0432	637
24	1440	0.0888 0.0892	0.0890	735



Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		Berechnete C.
Stunden =	9 Minuten	einzelne Versuche	Mittel	
36	2160	0.1192	0.1181	734
		0.1188		
		0.1164		
48	2880	0.1444	0.1400	756
		0.1370		
		0.1387		
60	3600	0.1528	0.1550	791
		0.1571		
60	3600	0.1614	0.1562	818
		0.1579		
		0.1580		
		0.1525		
60	3600	0.1490	0.1513	734
		0.1526		
		0.1525		
		0.1522		
72	4320	0.1571	0.1584	711
		0.1597		

## Zersetzung im Diphenylamindampf.

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		Berechnete C.
Stunden =	9 Minuten	einzelne Versuche	Mittel	
57.17	3430	0.0094	0.0103	0.00000303
		0.0100		
		0.0123		
		0.0094		
212	12720	0.0372	0.0359	296
		0.0362		
		0.0342		
400	24000	0.0733	0.0730	347
		0.0720		
		0.0736		
600	36000	0.0978	0.0965	331
		0.0965		
		0.0965		
		0.0950		

Die zur Berechnung verwendeten Mittelwerthe sind natürlich immer nur aus gleichzeitig angestellten Versuchen genommen.

Die Schwankungen in den Werthen der C sind immer unregelmässig über die Tabellen vertheilt; sie sind daher auf Versuchsfehler zurückzuführen, deren grösster wohl in der nicht völlig erreichten Constanz der Temperatur besteht; auch schwankende Barometerstände ändern die Siedepunkte der kochenden Körper nicht unerheblich.

Bei der enormen Steigerung nun, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten in einem ziemlich kleinen Temperaturintervall (310—448°) erleiden, kann eine Steigerung der Temperatur um 1° schon sehr merkliche Verschiebung der betreffenden C bewirken; Daher die Verschiedenheit der C für die verschiedenen Reihen der Schwefelversuche, die an drei verschiedenen Tagen ausgeführt wurden, daher die grossen Unterschiede der C im Quecksilberdampf, deren grösster und kleinster Werth, zufällig aus Versuchen derselben Fällung herrührend, der eine durch Kochen bei 738, der andere bei im Mittel 760 mm Barometerstand erreicht ist.

Wir haben also in der Zersetzung des Jodwasserstoffs eine Umsetzung, die einem exacten Studium endlich einmal ein Beispiel einer völlig regelrecht verlaufenden Gasreaction darbietet.

Dass die Untersuchung der entgegengesetzten Reaction das gleiche Resultat liefern wird, davon haben uns einige Vorversuche jetzt schon überzeugt. Nach Abschluss der bezüglichen Untersuchungen gedenken wir noch einige, allerdings weniger ausgedehnte Versuchsreihen über die Einwirkung wechselnder Drucke auf die Geschwindigkeiten und das Gleichgewicht anzustellen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**227. W. Pukall: Ueber Thonfilter, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung in chemischen und bakteriologischen Laboratorien.**

(Eingegangen am 4. Mai.)

Jedermann weiss, dass aus plastischen Thonen geformte, schwach gebrannte Gegenstände in hohem Grade die Fähigkeit besitzen, Gase und Flüssigkeiten theils in sich aufzunehmen, theils durch ihre Wände hindurchzulassen. Diese Eigenschaft des so behandelten Thons erfährt seit alter Zeit mancherlei Benutzung. Ich erinnere nur an die Filtration oder die Abkühlung des Wassers, oder beides zugleich in heissen Zonen mit Hülfe poröser Thontöpfe, an das Verfahren des Ueberfangens der Geschirre mit Glasur in der keramischen Industrie, an den Gebrauch von porösen Thonzellen bei galvanischen Elementen, von Thontellern zum Trockensaugen von Niederschlägen in chemischen Laboratorien und endlich an die Verwendung des porösen gebrannten Thons zur Herstellung von Filtern mehr moderner Art zum Zwecke der Reinigung des Trinkwassers von allerlei schädlichen und verunreinigenden Stoffen. Um die Durchlässigkeit des Thons noch zu erhöhen, setzte man dem rohen plastischen Material noch allerlei Stoffe zu, die beim Brennen verschwinden und Hohlräume zurücklassen,

wie Holzkohlenpulver, Mehl, Sägespäne, feine Sämereien etc. Man erreicht dadurch in der That eine ausserordentliche Leistungsfähigkeit, aber mit der künstlichen Steigerung der letzteren sinkt in der Regel der Werth, d. h. die Reinheit des Filtrats in gleichem Verhältniss. Ausserdem erhalten die Filter dadurch ein sehr lockeres, wenig Widerstand leistendes Gefüge und werden leicht durch Verstopfung der Poren gänzlich unwirksam.

Erhöhte Bedeutung erlangten die anscheinend nicht künstlich porös gemachten Filter aus Porzellanthon durch die Untersuchungen Pasteur's, welcher sich zuerst ihrer zur Herstellung keimfreier Filtrate bediente. Seitdem haben dieselben für bakteriologische Untersuchungen eine gewisse Wichtigkeit erlangt, zumal da Pasteur fand, dass die sog. Porzellanfilter am längsten keimfreies Filtrat zu liefern im Stande sind. Diese von Pasteur empfohlenen und nach dem Patentnehmer Chamberlandfilter genannten Apparate stellen röhrenförmige Gefässe dar, die in eine Spitze auslaufen. Ein Flansch, in welchem das poröse Thonrohr im Feuer eingekittet ist, ermöglicht die wasserdichte Verbindung mit einem Metallgehäuse, das seinerseits am Wasserleitungshahn befestigt werden kann. Alles in dieses Gehäuse eintretende Wasser muss die Poren des Filters passiren, während die in ihm suspendirten Verunreinigungen, sowie sämtliche das Wasser bevölkernde Bakterien zurückbleiben müssen.

Einen grossen Uebelstand aber hat das sehr leistungsfähige Chamberlandfilter mit allen mir sonst bekannt gewordenen Thonfiltern gemein, nämlich die geringe Widerstandsfähigkeit des schwach gebrannten Thons gegen äussere Einflüsse, wie Druck, Stoss, Reibung etc., es färbt ab und ist an der Kittstelle oft undicht. Vielleicht ist es der letztere Umstand, der die Schuld daran trägt, dass auch der Bakteriologe vielfach genöthigt ist, sich nach anderen Hilfsmitteln umzusehen. In neuerer Zeit hat man den Kieselguhr mit grossem Erfolg zu Filtrirzwecken herangezogen, jedoch besitzen diese Filter in fast noch höherem Maasse, wie die aus schwach gebrannten Thon, die Eigenschaft, bei geringer Reibung Substanzverluste zu erleiden. Eine Einführung der Pasteur'schen Thonfilter oder der Berkefeldt'schen Kieselguhrfilter in chemische Laboratorien ist meines Wissens bisher nicht versucht, auch von den Herstellern derselben wohl nicht angestrebt worden, denn die gebräuchlichen Formen der Filter würden sich für chemische Zwecke nur wenig eignen.

Die in chemischen Laboratorien gebräuchlichen Filtrirvorrichtungen lassen Manches zu wünschen übrig. Wer kennt nicht die mühselige, zeitraubende Arbeit bei dem Abfiltriren und Auswaschen grösserer Mengen der Schwefelmetalle von Zinn, Zink, Mangan oder der Hydroxyde mancher Metalle! Bei stark sauren, oder stark alkalischen, unter Umständen heissen Flüssigkeiten, sieht man sich oft

auf ganz unvollkommene Einrichtungen angewiesen. Ebensowenig will es je gelingen, bei sehr feingepulverten, in Wasser aufgeschwemmten Gläsern, oder Mineralien, oder Thonen feste von gelöster Substanz leicht und vollständig zu trennen. Dass hier das Thonfilter ergänzend wirken konnte, lehrten mich einige Versuche. Die zahlreichen Anfragen aus der chemischen Industrie nach alkali- und säurebeständigen Filtern aus porösem Porzellanthon, wie sie an Porzellanfabriken zu ergehen pflegen, sowie besonders das in letzter Zeit verstärkte Interesse der bakteriologischen Forschung an leistungsfähigen Thonfiltern, ermuthigten mich noch mehr, auf dem eingeschlagenen Wege fortzugehen. Ich hatte mich dabei des liebenswürdigen Rathes und der freundlichen Unterstützung des Hrn. Directors der Königl. Porzellan-Manufactur, Dr. Heinecke, zu erfreuen, welchem aus eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete eine reiche Erfahrung zu Gebote steht. Ich verfehle nicht, ihm an dieser Stelle dafür besten Dank zu sagen.

Es handelte sich vor allen Dingen darum, ein plastisches, leicht zu verarbeitendes, nach dem Brennen möglichst porös bleibendes Material zu gewinnen, das zugleich genügende Festigkeit erhält, um das lästige Abfärben, sowie die leichte Zerbrechlichkeit der bisherigen Thonfilter zu vermeiden. Sodann aber kam es darauf an, demselben eine Form zu geben, die seine Anwendung ohne alle kostspieligen Zuthaten mit Hilfe der in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmittel sowohl dem Chemiker, als auch dem Bakteriologen gestattet. Das scheint denn auch in zufriedenstellender Weise gelungen. Eine geeignete Composition von Kaolinen verschiedener Lagerstätten entsprach den obigen Anforderungen in befriedigender Weise. Die Mischung lässt sich, wie die Porzellanmasse, in beliebige Formen bringen, verträgt einen sehr hohen Temperaturgrad, welcher letztere zur Erzielung einer erheblichen Festigkeit des Scherbens erforderlich ist, ohne jedoch an Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten zu verlieren. — Im Gegensatz zu allen anderen mir bekannten Thonfiltern handelt es sich hier nicht um schwach-, sondern um recht hart gebrannten porösen Thon.

Bezüglich der Form der neuen Thonfilter schien mir diejenige eines Ballons die geeignetste, weil es wesentlich ist, dass die saugende Fläche nicht nur eine möglichst grosse ist, sondern dass sie auch in möglichst grosser Ausdehnung bis zuletzt mit der aufzusaugenden Flüssigkeit in Berührung bleibt. Ausserdem aber ist gerade diese Form des Thonfilters besonders geeignet, der leichten Herstellungsweise keinerlei Schwierigkeiten in den Weg zu legen.

Die physikalischen Eigenschaften eines solchen Ballons, welche ich zu studiren Gelegenheit hatte, erscheinen mir zum Theil so bemerkenswerth, dass ich dieselben einer kurzen Beschreibung wohl für

werth halte, zumal da einige von ihnen sich zu Vorlesungs-Versuchen ganz gut verwerthen lassen dürften.

Die Masse, aus welcher die Ballons bestehen, ist so hart, dass der Stahl die Oberfläche nicht ritzt, sondern sich abschleift. Dieser Umstand ermöglicht es, dieselben in beliebiger Weise durch Stopfen mit anderen Apparaten zu verbinden, ohne dass ein Zerbrechen zu befürchten ist. Die Möglichkeit der Herstellung verhältnissmässig dünnwandiger und somit recht leistungsfähiger Filter ist dadurch gleichfalls gegeben. Ein Druck von mehreren Atmosphären auf die Aussen- wie auch auf die Innenfläche wird gut ertragen. Gase passiren durch die Wände des trockenen Ballons ohne Schwierigkeit, auch lassen sich die bekannten Graham'schen Diffusions-Erscheinungen der Gase an ihm zeigen. Sobald jedoch die Poren mit irgend einer Flüssigkeit angefüllt sind, hört der Durchtritt von Gasen selbst bei höherem Druck gänzlich auf und der Ballon kann fast vollständig evacuirt werden. Erst nach dem Austrocknen der Poren geht der Durchtritt von Gasen wiederum ohne Behinderung von statten.

Flüssigkeiten passiren die Poren des Ballons mit grosser Leichtigkeit, selbst bei einer nur geringen Druckdifferenz von innen nach aussen oder umgekehrt. Das Quantum der durchtretenden Flüssigkeit steht natürlich in gleichem Verhältniss zu der Grösse dieser Differenz. Quecksilber konnte jedoch selbst bei einem Drucke von 2.5 Atmosphären nicht durch die Poren getrieben werden.

Taucht man einen trockenen mit einem capillaren Rohr luftdicht verbundenen und mit Quecksilber bis zu einer Marke im Steigrohr angefüllten Ballon plötzlich in Wasser, so wird die in den Capillaren enthaltene Luft mit grosser Kraft nach innen getrieben und übt auf das Quecksilber einen Druck aus, welcher sich durch das Steigen desselben im Capillarrohr zu erkennen giebt. Diese Steigung ist nicht unbedeutend, sie erreicht in günstigen Fällen eine Höhe von über 760 mm.

Der Versuch leidet jedoch an der Unvollkommenheit, dass der im Innern des Filters von Anfang an herrschende Quecksilberdruck den Austritt einer Quantität Luft auch nach aussen hin bewirkt. Eine directe Messung des Capillardruckes ist daher bis jetzt nicht gelungen.

Eine oberflächliche Bestimmung des Gesamtporenraumes kann leicht dadurch herbeigeführt werden, dass man das Luftquantum, welches in den Poren war, besonders auffängt, unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck misst und zu der leicht bestimmbaren Filtermasse in Vergleich setzt.

Wo es indessen auf eine Messung des Luftquantums nicht ankommt, sondern nur darauf, den beim Eintauchen in Wasser im Innern

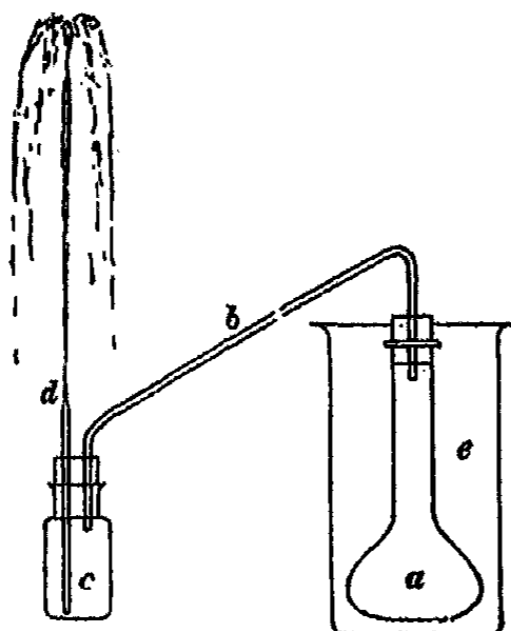


Fig. I.

Fontäne bis zu ansehnlicher Höhe empor schleudert.

Die energische Thätigkeit der Haarröhrchen im Befördern von Flüssigkeit bei entgegenwirkendem Druck wird noch besser durch den folgenden Versuch veranschaulicht:

$a$  (Fig. II) ist ein poröser Kolben,  $b$  und  $c$  sind die beiden Schenkel eines umgekehrt U-förmig gebogenen Rohres.  $c$  ist wenigstens 80 cm lang und kann capillar sein, falls es sich darum handelt, den Versuch schnell in Wirksamkeit treten zu sehen.  $b + a$  ist etwas kürzer als  $c$ .  $e$  ist ein Fläschchen, welches ausgekochtes Wasser und am Boden etwas Quecksilber enthält. Das Rohr  $d$  mit Hahn dient zur Füllung des Apparates mit ausgekochtem destillirtem Wasser. Ist Letzteres geschehen, so wird der Hahn  $d$  geschlossen. Das in den Poren des Thonkölbchens  $a$  befindliche Wasser verdunstet an der Oberfläche desselben ziemlich schnell und wird durch das in dem Schenkel  $c$  aus dem Reservoir  $e$  aufsteigende beständig ersetzt. Wird nun aber der Zugang zu diesem Schenkel durch Quecksilber abgesperrt, so erfolgt schnell ein Aufsaugen des letzteren. Unterbricht man diese Verbindung und stellt die mit dem Wasser wieder her, so sieht man das abgerissene Quecksilberfädchen schnell ansteigen und schliesslich im herabsteigenden Schenkel zu Boden fallen. Bewegte Luft befördert die Verdunstung bedeutend.

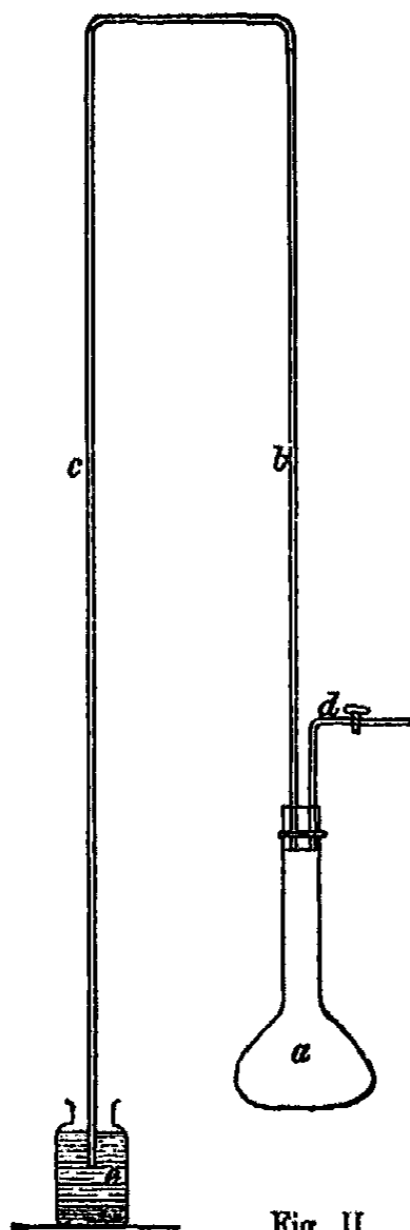


Fig. II.

Lässt man die Verbindung mit dem Quecksilber bestehen, so steigt dasselbe soweit, bis es durch Herstellung des Gleichgewichts mit dem Atmosphärendruck von selber zur Ruhe kommt. Unter der Voraussetzung, dass alle Versuchsfehler möglichst vermieden sind, findet man beim Messen der Säule, dass Barometerhöhe, vermindert um den Betrag der Tension des Wasserdampfes bei der jeweilig herrschenden Temperatur und dem Luftdruck, erreicht worden ist.

Der Arbeit der Capillaren wird dadurch gleichwohl kein Ziel gesetzt. Die Verdunstung des Wassers erfolgt auch während dieser Spannung im Innern des Apparates in ungestörter Weise, bis der letzte Tropfen verbraucht ist. Sodann trocknen auch die Poren selber aus, werden dadurch für Luft durchlässig, und das gestörte Gleichgewicht stellt sich von selber wieder her. Dasselbe geschieht, wenn man während der Dauer des Versuches das Kölbchen von aussen mit Wasser in Berührung bringt.

Es erscheint mir nach diesen Versuchen als erwiesen, dass es sich bei dem hier beschriebenen porösen Thon um Haarröhrchen von einer solchen Feinheit des Lumens handelt, dass sich die durch die Haarröhrchenkraft bewirkten Erscheinungen in hervorragendem Maasse an ihm zeigen lassen.

Es lag nahe, dieses Experiment statt mit Wasser mit Alkohol und andern organischen und anorganischen Flüssigkeiten, sowie mit Salzlösungen anzustellen, und ich hoffe, demnächst einige Beobachtungen darüber mittheilen zu können.

Bezüglich des Gebrauches der porösen Thonfilter in chemischen Laboratorien will ich bereits im Voraus bemerken, dass ich mich in dieser Frage nicht auf mein eigenes Urtheil verlassen mochte, sondern es vorzog, dasjenige von hervorragenden Fachgenossen in Anspruch zu nehmen. Die Herren W. Wil, O. N. Witt, F. Mylius, A. Schmidt, A. Pinner, G. Wichmann, sowie von Seiten der bakteriologischen Forschung die Herren Prof. Dr. Brieger und Dr. Buttersack, ferner seitens der Pharmacie Hr. Apotheker H. Born haben auf mein Ansuchen sich in der liebenswürdigsten Weise der Sache angenommen. Ich sage ihnen allen hiermit meinen besten Dank. In seltener Uebereinstimmung haben mir alle, theils durch mündliche, theils durch schriftliche Mittheilungen zu erkennen gegeben, dass die Filter in der That geeignet seien, nicht nur bei präparativen und qualitativ-analytisch-chemischen Arbeiten mancherlei Erleichterungen herbeizuführen, sondern in gleicher Weise auch für bakteriologische und pharmaceutische Zwecke sich mit gleich gutem Erfolge verwenden lassen.

Ueber die Anwendung wäre Folgendes zu bemerken: Das poröse feuchte Ballonfilter bildet einen Sauger, sobald dasselbe mit einer Vorlage, welche evacuirt werden kann, in Verbindung gesetzt worden ist. Jede

Druckdifferenz zwischen der inneren und äusseren Fläche veranlasst ein Strömen von Flüssigkeit durch die Capillaren von der Seite des grösseren nach der des geringeren Druckes. Zum Evacuiren des Systems dient, wie bisher, die Wasserluftpumpe und als Vorlage die übliche Saugflasche oder jede andere dem Atmosphärendruck Widerstand leistende Flasche.

Die Verbindung der Vorlage *c* mit dem Filter *a* (Fig. III) geschieht durch ein zweimal nach derselben Seite rechtwinklig gebogenes Glasrohr *b* oder — wenn angängig — wegen der leichteren Beweg-

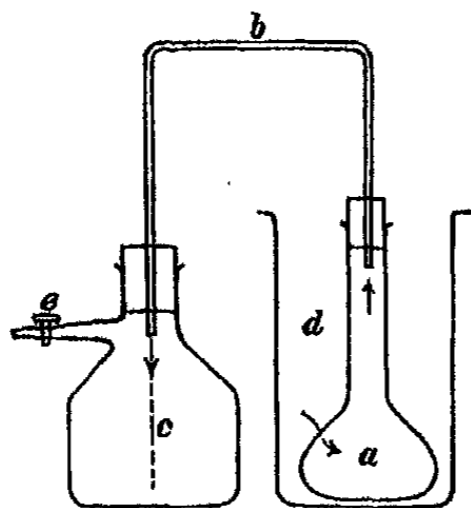


Fig. III.

lichkeit durch einen dickwandigen Gummischlauch. Das Ballonfilter taucht in die zu filtrierende Flüssigkeit, welche sich in einem beliebigen Gefäss *d* (Becherglas, Schale u. s. w.) befinden kann — wenn möglich — bis auf den Grund des Gefässes ein. Man evacuiert hierauf das System, schliesst den Hahn *e*, setzt die Pumpe in Ruhe und überlässt den Apparat, z. B. über Nacht, sich selbst. Ist die durch eventuell einzufettende Gummistopfen zu bewirkende Verbindung dicht, so

vollzieht sich die Filtration ohne Schwierigkeit in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem der in der Flüssigkeit suspendirte sich an das Filter anlegende Niederschlag eine schnellere oder langsamere Filtration gestattet. Bei verschiedenen Substanzen, die der Filtration durch Fließpapier einen mehr oder weniger grossen Widerstand entgegenseetzen, wie z. B. die Oxyhydrate des Eisens, Aluminiums, Magnesiums, in der Kälte gefälltes Baryumsulfat, die Sulfide von Zink, Mangan, Zinn vollzieht sich die Filtration mit verhältnismässig grosser Leichtigkeit. Das Filtrat zeichnet sich in allen Fällen durch bei Fließpapier nicht immer erzielte Reinheit und Klarheit aus. Es macht ferner keinen Unterschied, ob die Flüssigkeit stark sauer oder stark alkalisch ist, ob heiss oder kalt.

Da die im Porzellanfeuer geglühte kiesel-saure Thonerde, aus der die Filter neben Quarz vorzugsweise bestehen, von den gewöhnlichen Ingredientien, ausser von Flusssäure, garnicht oder nur in äusserst geringem Maasse angegriffen wird, so gestatten die Thonfilter das Filtriren von kalten oder heissen concentrirten Säuren oder Alkalien ohne Schwierigkeit. Einen äusserst geringen Angriff habe ich bisher nur bei sehr stark erhitzter concentrirter Schwefelsäure, sowie stärkster, heisser Natronlauge constatiren können. Oele aller Art passiren das Filter am allerbesten in angewärmtem Zustande mit Leichtigkeit, ebenso Substanzen, welche bei Anwendung von Wärme in einen dünnflüssigen



Zustand übergehen. Körper hingegen, die in der Lösungsflüssigkeit sich in einem sozusagen halbgelösten Zustande befinden, wie z. B. das Kasein in der Milch und die Stärke im Wasser, setzen der Filtration durch das Thonfilter, ebenso wie bei anderen Filtrirvorrichtungen, ziemlich erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Dafür aber erhält man im Filtrat auch wirkliche Lösungen der betreffenden Substanzen. Die Milch sowohl wie der Stärkekleister liefern krytallklare Filtrate, die sich bei längerem Stehen an der Luft allerdings trüben.

Eine sehr gewöhnliche Flüssigkeit, die nicht minder — wenn auch erst nach längerem Gebrauch des Filters — Filtrirschwierigkeiten hervorruft, ist das Leitungswasser. Man bemerkt bei sonst sehr gut functionirenden Filtern sehr bald eine Abnahme der Leistungsfähigkeit, die sehr bald unter die Hälfte der ursprünglichen zurückgeht. Auf der Oberfläche der Filter lagert sich ein schlüpfriger Schlamm ab, der sich auch durch Abreiben mit Sand nicht vollständig entfernen lässt. Erst wenn das geschwächte Filter einige Zeit in conc. Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure getaucht und ausgewaschen, oder wenn es bei ca. 130—150° C. getrocknet worden ist, erhält es seine frühere Leistungsfähigkeit wieder. Bei destillirtem oder soben durch ein Thonfilter filtrirtem Wasser tritt diese Erscheinung nicht auf, sondern die Leistungsfähigkeit bleibt immer dieselbe. Ich will auch noch erwähnen, dass ein vorher getrocknetes Filter nicht sogleich das Maximum seiner Leistungsfähigkeit erreicht, sondern erst nach kurzem Gebrauch, was aus den Zahlen der nachfolgenden Tabelle besonders erhellt. Die Abnahme jener Fähigkeit in unfiltrirtem Leitungswasser (dasselbe entstammte in allen Fällen der Charlottenburger Leitung) erkläre ich mir nicht so sehr durch den Gehalt an halbgelösten Stoffen, wie kieselsaure Thonerde, Eisenoxyd- resp. Oxydsalze usw., als vielmehr durch den Gehalt an organischen Lebewesen, die sich, sobald das Filtrat mit keimhaltiger Luft, mit den Händen oder anderen keimführenden Gegenständen in Berührung kommt, in ca. 24—48 Stunden wieder ersetzen, so dass sich ein solches Wasser genau so verhält wie nichtfiltrirtes.

Die nachstehenden drei Versuche wurden der Reihe nach mit ein und demselben Ballonfilter No. 2 ausgeführt. Zeitdauer je 20 Minuten.

- I. Frisch filtrirtes Leitungswasser.
- II. Ebensolches Wasser, welches mit den Händen in Berührung gekommen und mit einem Uhrglase bedeckt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen geblieben war.
- III. Filtrirtes Wasser, welches 24 Stunden in offenem cylindrischem Gefäss gestanden hatte.

Zeitdauer Minuten	I ccm	II ccm	III ccm
20	7320	6400	5305
»	7640	5625	4675
»	7650	5500	4000
»	const.	—	3685
»	—	—	2650
»	—	—	2110

Aus diesen und vielen anderen Beobachtungen ergibt sich, wie ausserordentlich leicht eine Verunreinigung des durch die Filtration erzielten keimfreien Filtrates herbeigeführt werden kann und wie notwendig es ist, hierbei mit der grössten Sorgfalt zu verfahren. Es wird daher z. B. bei der Anwendung von Thonfiltern im Hausgebrauch stets erforderlich sein, das filtrirte Wasser in geschlossenen sterilisirten Gefässen zu sammeln und erst aus diesen den Bedarf an Trinkwasser in geeigneter Weise zu entnehmen.

Ein Gehalt von 5 pCt. conc. Salzsäure im Leitungswasser ändert nichts, ein solcher von 5 pCt. Schwefelsäure macht erst nach einigen Tagen einen Unterschied zu Gunsten der Filtrirfähigkeit bemerkbar.

Ich möchte gleich hier bemerken, dass die Annahme, bei schwer filtrirbaren Stoffen finde eine Verstopfung der Filterporen selbst statt, mir eine irrige zu sein scheint, da es sich meist nur um eine Ueberlagerung der Poreneingänge durch wenig durchlässige Substanz zu handeln scheint. In den meisten Fällen lässt sich nämlich ein durch einen Niederschlag scheinbar verstopftes Filter durch blosses Abreiben mit Sand wieder leicht durchlässig machen, und wo dies nicht der Fall ist, durch Behandlung der Oberfläche wie bereits weiter oben bemerkt wurde. Soll ein Filter, mit dem Oele filtrirt worden sind, wieder für andere Zwecke brauchbar gemacht werden, so empfiehlt sich das Ausglühen desselben. Freilich kann das letztere nicht über der freien Flamme eines Bunsenbrenners vorgenommen werden, da die Filter einseitige und sehr schnelle Erhitzung nur schwer ertragen, sondern findet am zweckmässigsten in einer kleinen Muffel oder sonst einem Apparate statt, der ein möglichst gleichmässiges Anwärmen gestattet.

Bezüglich der Erzielung einer möglichst hohen Leistungsfähigkeit der Filter will ich noch hervorheben, dass es sich nicht empfiehlt, das das Filtrat ableitende Glasrohr bis auf den Boden des Filtrirgefässes zu führen, sondern vielmehr dasselbe kurz hinter dem Stopfen endigen zu lassen (s. Fig. 3). Im ersteren Falle bleibt der innere Raum des Filters leer und leistet somit der Dampfbildung, die ohnehin bei porösen Gegenständen sehr leicht eintritt, wesentlichen Vorschub. Im zweiten Falle ist dieselbe auf ein Minimum beschränkt und die Leistungsfähigkeit eine wesentlich erhöhte.

Handelt es sich um grössere Quantitäten zu filtrirender Flüssigkeit, so gestattet das Thonfilter die Bildung einer Batterie, indem je ein Sauger in einem besonderen Gefässe steht. Nur in dem Falle, wo es sich um verschiedene Niederschläge und verschieden zusammengesetzte Filtrate handelt, braucht man mehrere Saugflaschen, sonst nur eine einzige, weil die einzelnen Ballons unter sich verbunden werden können. In allen Fällen genügt eine Saugpumpe und ein ein- bis zweimaliges Evacuiren des freilich gut schliessenden Systems.

Hierbei mag noch erwähnt werden, dass die Möglichkeit, poröse nasse Thonfilter zu evacuiren, es ermöglicht, mit Hilfe derselben Proben filtrirter Flüssigkeit von sonst sehr schwer zugänglichen Orten zu entnehmen. Man verbindet z. B. ein Thonfilter luftdicht mit einem Glasrohr, evacuirt das System nach dem Anfeuchten des Filters, schmilzt ab und senkt den Apparat mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung in den Brunnen oder in die Senkgrube oder andere Behälter, deren Inhalt man auf den Gehalt an löslichen Stoffen prüfen will. Das Filter wird sich nach längerer oder kürzerer Zeit mit klarem Filtrat gefüllt haben, dessen weiterer Untersuchung sodann nichts mehr im Wege steht. Der Gehalt der Poren des Filters an Wasser würde sich durch eine Sonderbestimmung leicht feststellen und in Abzug bringen lassen.

Das Auswaschen der Niederschläge bei der Anwendung von Thonfiltern geht sehr leicht von statten. Man filtrirt die Mutterlauge bis zum letzten Tropfen ab. In vielen Fällen zerreisst die Umhüllung und blättert von selbst ab. In anderen Fällen lässt sich der Niederschlag leicht abspritzen, wenn man die Verbindung mit der Saugflasche löst. Dadurch tritt ein wenig von dem im Innern des Ballons enthaltenen Filtrat nach Aussen und löst die Fällung von der Filterwand ab. In allen Fällen aber wird schliesslich die Verbindung mit der Saugflasche aufgehoben, letztere sowohl wie auch der Filterballon vom Filtrat entleert, der Niederschlag — wenn nöthig mit sammt dem Filter — mit reinem Wasser ausgekocht, abfiltrirt und dieses Verfahren ein- bis zweimal wiederholt. Der Zeitaufwand ist dabei ein erheblich geringerer, wie weiter unten gezeigt wird, der Erfolg aber ein ungleich befriedigenderer, als der bei anderen mir bekannten Filtrirvorrichtungen. Darf der Niederschlag aus irgend einem Grunde nicht erbitzt werden, so ersetzt man — falls er zum Reissen neigt — während des Filtrirens beständig das ursprüngliche Volumen der zu filtrirenden Flüssigkeit durch die vorsichtig nachgefüllte Waschflüssigkeit.

Bezüglich der Leistungsfähigkeit können nur Durchschnittswerthe angegeben werden, da kein Filter dem andern in Bezug hierauf völlig gleichkommt, was wohl vornehmlich darin seinen Grund hat, dass die Scherbenstärke stets etwas variirt.

Was die verschiedenen Grössen anlangt, die bisher hergestellt worden sind, so entspricht der kleinste Ballon einem Inhalt von ca. 50, der mittlere von ca. 135, und der grössere einem solchen von 1000 ccm.

Das Maximum der Leistungsfähigkeit beträgt bei destillirtem oder frisch filtrirtem Leitungswasser, wenn die Filter in der Aufeinanderfolge ihrer Grösse mit No. 1, 2 und 3 bezeichnet werden bei einem äusseren Druck von 70—72 cm Quecksilber bei:

## No. 1.

Probefilter No.	Inhalt ccm	In 13 Minuten ccm	Also pro Stunde ccm
I	50	1080	4980
II	»	1015	4680
III	»	1060	4890
IV	»	1105	5100
V	»	1025	4728
Durchschnitt		1057	4875

## No. 2.

Probefilter No.	Inhalt ccm	In 13 Minuten ccm	Also pro Stunde ccm
I	135	1960	9042
II	»	1890	8700
III	»	1925	8880
IV	»	1760	8118
V	»	1815	8376
Durchschnitt		1870	8623

## No. 3.

Probefilter No.	Inhalt ccm	In 13 Minuten ccm	Also pro Stunde ccm
I	1000	6175	28 500
II	»	6214	28 680
III	»	7410	34 200
IV	»	6227	28 740
V	»	6071	28 020
Durchschnitt		6419	29 628

Die neben den Ballonfiltern angefertigten röhrenförmigen porösen Gefässe sind gleichfalls für manche Filtrirzwecke recht geeignet. Sie haben eine durchschnittliche Länge von 19 cm und einen Inhalt von ca. 50 ccm. Sie lassen sich bequem durch den Hals der grösseren Saugflaschen stecken und mit diesen durch Gummikappe luftdicht

verbinden. Man benutzt sie dann zum Filtrieren von Innen nach Aussen.

#### Röhrenfilter.

Probefilter No.	Inhalt ccm	In 13 Minuten ccm	Also pro Stunde ccm
I	50	1800	6000
II	«	1255	5790
III	«	1325	6114
IV	«	1310	6042
V	«	1255	5790
Durchschnitt		1289	5947

Bei Leitungswasser stellen sich die Zahlen wesentlich anders. Ein Filter Nr. 1, welches am Anfang bei einem zwischen 67—72,5 cm Quecksilber schwankenden Druck in 20 Minuten 2585 ccm Filtrat lieferte, gab nach dem Durchgange von weiteren 6 Litern in derselben Zeit nur noch 2080 ccm.

Die Leistungsfähigkeit eines Filterballons No. 2 fiel unter denselben Umständen von 3945 auf 3320 ccm.

Bei No. 3 wurde unter denselben Bedingungen ein Fallen von 8730 auf 8235 ccm constatirt.

Aehnliches gilt von dem Röhrenfilter. Die Anfangsleistung fiel von 1930 auf 1805 ccm.

Da es in chemischen Laboratorien in erster Linie aber doch immer nur darauf ankommen kann, recht reine, von allen suspendirten Stoffen befreite, nicht aber grosse Quantitäten mangelhaft gereinigter Filtrate zu erhalten, so glaube ich, trotz dieses Uebelstandes — wenn es ein solcher ist — die Filter dennoch empfehlen zu können.

Sind in dem Wasser Niederschläge wie Hydroxyde, Sulfide u. s. w. suspendirt, so ist bei vielen, wie z. B. Eisenhydroxyd, Thonerde, Baryumsulfat u. s. w., nur ein geringer Unterschied in Bezug auf die Leistungsfähigkeit in reinem Wasser zu bemerken. Einen Vergleich des Thonfilters mit einem solchen aus Fliesspapier gewähren die folgenden Versuche:

1) Je 50 g krystallirtes Baryumchlorid wurden in 10 l Wasser gelöst und mit überschüssiger Schwefelsäure (30 g) in der Kälte gefällt. Die eine Portion (I) wurde durch ein Faltenfilter aus bestem schwedischem Fliesspapier von 30 cm Durchmesser, die andere (II) durch ein Thonfilter No. 2 filtrirt. Das Filtrieren und vollständige Auswaschen erforderte im Falle (I) 145, im Falle (II) 90 Minuten.

2) Je 60 g Zinnchlorür wurden in zwei Portionen unter Zusatz von etwas Salzsäure in 6 l Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Portion I wurde mit Hilfe eines Ballonfilters No. 2 filtrirt, Portion II dagegen auf ein Faltenfilter wie bei 1) ge-

worfen. Das Filtriren und Auswaschen erforderte im Falle I 82, im Falle II hingegen 225 Minuten.

Es ist vielleicht nicht unwichtig, zum Schluss noch auf einen Apparat hinzuweisen (Fig. IV), der sich zum Filtriren solcher Flüssigkeiten besonders eignet, die — selbst bei verhältnissmässig geringem negativen Druck — sehr viel Gas entwickeln, wie z. B. rauchende Salzsäure, concentrirte Ammoniakflüssigkeit u. s. w.

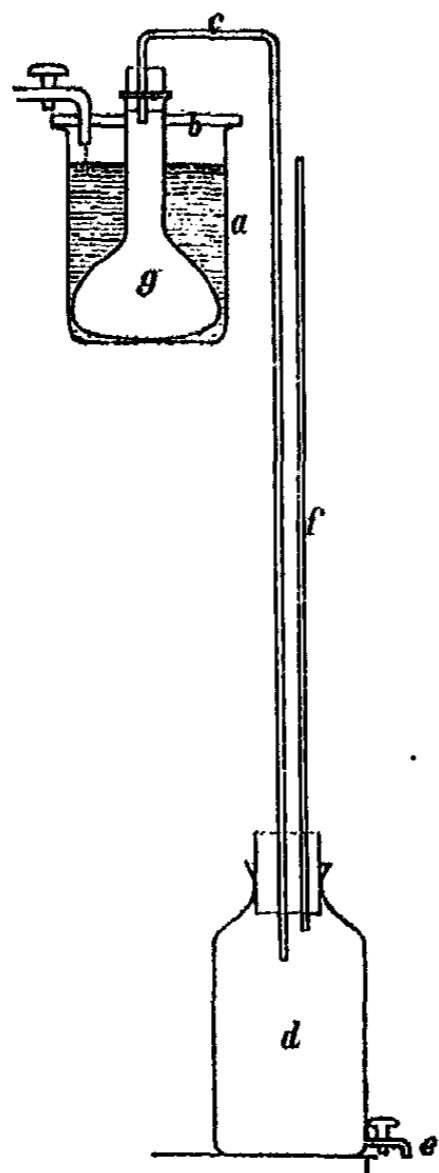


Fig. IV.

Ein Glaszylinder *a* mit passendem Holzdeckel *b*, welcher ein Thonfilter No. 3 *g* in sich aufzunehmen vermag, steht mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Ballon derartig in Verbindung, dass er leicht mit derselben angefüllt, und das Niveau der letzteren möglichst constant erhalten werden kann. Das Filter bildet den kurzen Schenkel des Glasheberrohres *c*, dessen langer Schenkel circa 1—1.5 m herabreicht. Unten mündet derselbe durch einen Kork in eine geräumige Flasche *d*, die zweckmässig in der Nähe des Bodens einen Ablasshahn *e* besitzt. Der Kork der unteren Flasche *d* trägt ausserdem ein Steigrohr *f*, welches zugleich zum Ansaugen dient und später, wenn der Apparat in Thätigkeit ist, ein Ueberfließen verhindert. Die Leistungsfähigkeit eines solchen Apparates beträgt bei 1 m Fallhöhe freilich nur 3—3.5 L pro Stunde. Das Ansaugen kann mit dem Munde oder mit Hilfe der Wasserluftpumpe vorgenommen werden.

Die ausgezeichnete Reinheit und Klarheit des Filtrats, sowie die schnelle Ausführbarkeit der Filtrirarbeit machte es in hohem Grade wünschenswerth,

eine für quantitative Arbeit brauchbare Form des Thonfilters zu finden. Das ist bisher wegen mancherlei Schwierigkeiten nicht gelungen. Die immerhin rauhe Oberfläche erschwert das Ablösen getrockneter Niederschläge. Das Glühen der Fällungen in den Filtrirnäpfchen kann nicht über der Lampe oder dem Gebläse geschehen, sondern müsste in einer kleinen Gasmuffel stattfinden, wie sie trotz ihrer ganz ausgezeichneten Brauchbarkeit in den meisten Laboratorien wohl noch nicht eingeführt sind. Das Auswaschen der

äussersten Ränder eines z. B. trichterförmigen Thonfilters würde sich nur schwer bewerkstelligen lassen. Eine feste Verbindung von poröser und nicht poröser Substanz im Feuer, also z. B. dichte Porzellantiegel mit porösem Boden ist technisch nicht ohne Weiteres ausführbar. Falls sich aber eine befriedigende Lösung findet, wird darüber berichtet werden.

Zusammenfassung:

1. Beschleunigte Filtration auch in den Fällen wo Fliesspapier oder andere Filtrirvorrichtungen versagen.
2. Vollkommene Reinheit und Klarheit des Filtrats.
3. Bequemes und schnelles Auswaschen.
4. Ersparniss an Wasser (Wasserstrahlluftpumpe), weil einmaliges Evacuiren des Systems hinreichend ist, um beliebig lange zu filtriren.
5. Zeitersparniss durch Wegfall des lästigen Aufgiessens.
6. Leichte Bewältigung grosser Flüssigkeitsmengen durch Bildung von Filtrirbatterien.
7. Fast vollständige Indifferenz gegenüber stark sauren, alkalischen, heissen oder kalten Flüssigkeiten, abgesehen von Fluorwasserstoffsäure.
8. Keine Verunreinigung des Filtrats oder des Niederschlages durch Filtersubstanz.
9. Leichte Filtration aller Substanzen und Lösungen, welche ohne Zersetzung zu erleiden mit keinerlei organischer Substanz in Berührung kommen dürfen.
10. Undurchlässigkeit für Bakterien.
11. Wiederverwendbarkeit nach erfolgter Reinigung.

Die oben beschriebenen Thonfilter werden in den angegebenen Formen und Grössen und aus der besonders dazu hergestellten Masse nur allein von der Königlichen Porzellan-Manufactur zu Berlin angefertigt und mit deren bekanntem Fabrikzeichen (Scepter in blauer Farbe) versehen in den Handel gebracht werden. Daneben wird aber auch jede andere Form und Grösse, sie sei für welchen Zweck sie wolle, sofern sie technisch ausführbar ist, von dem genannten Institut gern in Auftrag genommen werden. Auch wird jede Anregung bezüglich irgend welcher Veränderung in Form und Grösse der bis jetzt hergestellten Filter dankbar entgegengenommen und in Bezug auf ihre technische Ausführbarkeit geprüft werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen Herren Collegen Dr. O. Ruhnau und H. Marquardt für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei dieser Arbeit bereitwilligst geliehen haben, hiermit herzlichen Dank zu sagen.

Berlin, Laborat. der Königl. Porzellan-Manufactur.

**228. R. Anschütz und W. Monfort: Ueber die Bildung der Phoronsäure aus Phoron.**

Berichtigung.

(Eingegangen am 20. April.)

Diese Abhandlung ist im sechsten Hefte der Berichte, S. 827, durch ein Versehen, von mir verschuldet, nur unter meinem Namen erschienen. Ich vorgass, in dem Manuscript die Autorennamen vor den Titel der Abhandlung zu schreiben.

Aus verschiedenen Stellen der Abhandlung geht hervor, dass es sich um eine von mir in Gemeinschaft mit einem Fachgenossen unternommene Arbeit handelt. Ich beeile mich daher, die Ueberschrift richtig zu stellen.

Darmstadt, 16. April.

Anschütz.

**229. L. Claisen: Berichtigung.**

(Eingegangen am 28. April.)

In meiner letzten Veröffentlichung über den Oxymethylencampher (diese Berichte 26, 725) habe ich angegeben, dass der Methyläther dieser Substanz krystallinisch sei und bei 40° schmelze, während von Pechmann (Ann. d. Chem. 278, 167) ihn als eine flüssige Substanz beschrieben habe. Die vermeintliche Abweichung ist indess lediglich auf ein unliebsames Versehen meinerseits zurückzuführen; von Pechmann's Angabe bezieht sich, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, nicht auf den Methyl-, sondern auf den Aethyläther, von dem ich selbst in einer früheren Abhandlung mittheilte, dass er ein Oel sei. Ich bitte von Pechmann, dieses Verfahren freundlichst damit entschuldigen zu wollen, dass in seiner Abhandlung bei der vorhergehenden Oxymethylenverbindung, der Cumalinsäure resp. Oxymethylen-glutaconsäure, nur von den Methyläthern die Rede war, während der bestätigende Aetherificirungsversuch mit Oxymethylencampher in Äthylalkoholischer Lösung ausgeführt wurde, was ich, obgleich es ausdrücklich angegeben ist, übersehen hatte. Die Angabe von Pechmann's ist also vollkommen correct, es liegt nur ein Missverständniss meinerseits vor.



## Berichtigungen:

- Jahrgang 25, Heft 19, S. 3620, Z. 10 v. o. lies: »0.066349 unterchloriger Säure« statt »0.06650 g Jod«.
- » » » » » 3620, Z. 15 v. o. lies: »0.0727 g« statt »0.727 g Chlorylsuccinimid«.
- Jahrgang 26, Heft 5, Abhandlung 122, Th. Zincke: Ueber die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin etc.
- S. 614, Zeile 7 v. o. lies: »nahmen« statt »nehmen«.
- » 615, » 9 v. o. lies: »in den Eurhodolen aus  $\alpha$ -Oxynaphtochinon« statt »und  $\alpha$ -Oxynaphtochinon«.
- » 615, » 1 v. u. ist das »und« zu streichen.
- » 616, » 14 v. o. lies: »Eurhodolen aus Oxynaphtochinon« statt »und Oxynaphtochinon«.
- » 617, Füge am Ende von Zeile 5 v. o. ein »auch soll versucht werden.«
- » 617, Zeile 19 v. o. lies: »der Aminrest« an Stelle von »das Ammoniak«.
- » 619, statt N 14.41 lies: »N 11.41«.
- » 619, Zeile 17 v. o. lies: »umkrystallisirt. Gelbe etc.«.
- Jahrgang 26, Heft 5, S. 722, Z. 20 v. o. lies: » $C_4N_2(COOH)_4 + 2H_2O$ « statt » $C_4N_2(COOH)_4 + H_2O$ «.
- » » » » » 725, » 15 v. o. lies: »89.81« statt »89.71«.

