

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.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 3

1893

CPug

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

26/3

SECHSUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1893.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

SECHSUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BAND III.

Protokoll der Sitzung vom	9. October	Seite	2303.
» » » »	23. »	»	2399.
» » » »	13. November	»	2673.
» » » »	27. »	»	2765.
» » » »	11. December	»	2925.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1893.



Sitzung vom 9. October 1893.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Weiss, Fr., Freiburg;
Leonardi, Dr. A., {
Plancher, Dr. G., { Parma;
Visser, Dr. L. E. O. de, Schiedam.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Müller, Hermann, Hollmannstr. 11, Berlin (durch G. Pulvermacher und C. D. Harries);
Anselm, Dr. Fritz, 20 Edgerton Terrace, Manchester (durch Ph. Brunner und E. von Salis);
Raikow, Prof. Dr. P., Universität, Sofia (durch N. Dobreff und R. Behrend);
Böhm, Karl, O 3. 11. Mannheim (durch V. Meyer und P. Jannasch);
Morris, Herbert, 52 Marley-Road, Manchester (durch F. Fikentscher und C. Mensching);
Riet, Dr. Berthault van der, Friedrichstr. 26, Halle a. S. (durch J. Volhard und D. Vorländer);
Ryn, Dr. J. J. L. van, Winschoten, Holl. (durch A. F. Hollemann und P. C. Plugge);
Linder, S. E., Buckhurst Hill, Essex (durch R. T. Plimpton und W. Ramsey);
Siegfried, B., Zofingen (durch J. F. Holtz und E. Schobig);
Hägerty, Frä. Elisabeth Graham, Spring Bank, Preston (durch G. M. Gowan und F. R. Japp).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

435. Lesquereux, Leo. The flora of the Dakota group. (Monographs of the U. S. Geological Survey; Vol. XVII.) Washington 1891 (1892).
436. Parr Whitfield, Robert. Gastropoda and cephalopoda of the Raritan clays and greensand marls of New Jersey. (Monographs of the U. S. Geological Survey; Vol. XVIII.) Washington 1892.

437. Hague, Arnold. Geology of the Eureka district, Nevada; with an Atlas. (Monographs of the U. S. Geological Survey; Vol. XX.) Washington 1892.
717. Fischer, Ferd. Taschenbuch für den Feuerungstechniker. 2. Aufl. Stuttgart 1893.
608. Day, David T. Mineral resources of the United States. Calendar year 1891. Washington 1893.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

442. Arthur W. Palmer und H. S. Grindley: Ueber die Oxydation von Pentamidobenzol.

(Eingegangen am 4. August.)

Vor etwa fünf Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit C. Loring Jackson in einer vorläufigen Notiz über Pentamidobenzol¹⁾ die Resultate einiger Versuche über das Studium der Oxydation dieser Substanz veröffentlicht. Kurz nachdem diese Notiz geschrieben war, erschien die Abhandlung von Andrew Barr »Ueber die Darstellung von Nitraminen aus Nitrophenolen«²⁾, in welcher er das Pentamidobenzolchlorhydrat beschrieb, das er durch Reduction von Trinitrophenylendiamin erhalten hatte. Da Barr's Abhandlung etwa zwei Wochen früher datirt war, als die von Palmer und Jackson, so veröffentlichten die Verfasser der letzteren die Resultate³⁾, welche bis zu jener Zeit erhalten worden waren, da sie sich nicht in Barr's Untersuchungen über diesen Gegenstand eindrängen wollten, und liessen dieses Arbeitsgebiet fallen.

Seit jener Zeit ist nichts in dieser speciellen Arbeitsrichtung veröffentlicht worden, wir haben daher neuerdings das Studium des Pentamidobenzols wieder aufgenommen und theilen hierdurch die Resultate einiger vorläufiger Versuche über die Oxydation dieses Körpers mit. Die Leichtigkeit, mit welcher die Substanz durch den Sauerstoff der Luft angegriffen wird, veranlasste uns zu dem Versuch, ihre Oxydation durch die gewöhnliche Methode des Durchsaugens eines Luftstromes durch ihre Lösung zu bewirken.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1706.

²⁾ Diese Berichte 21, 1541.

³⁾ Proceed. Amer. Acad. S. 105.

1 g reines Pentamidobenzolchlorhydrat und 2 g Natriumacetat wurden in 150 ccm Wasser gelöst und 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ein Luftstrom durch die Lösung geleitet. Dieselbe nimmt sofort eine tief kirschrothe Farbe an, sehr bald beginnen sich Flocken einer braunen Substanz abzuscheiden und diese Ausscheidung dauert so lange an, bis nach einigen Stunden die Reaction vollendet ist und beim Filtriren eine vollkommen farblose Flüssigkeit abläuft und das tiefbraune feste Oxydationsproduct erhalten wird. Das Product ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und scheint von solchen Lösungsmitteln, welche überhaupt darauf einwirken, verändert zu werden, so dass es unthunlich war, dasselbe durch die gewöhnliche Methode des Umkrystallisirens zu reinigen. Nach mannigfachen Versuchen erschien es am besten, nur mit kaltem Wasser vollständig auszuwaschen. Das so bereitete Product wurde nach dem Trocknen im Vacuum über Kalk und Chlorcalcium analysirt, und dabei die folgenden Resultate erhalten. Die mit zwei verschiedenen Specimen des Oxydationsproductes, die aus verschiedenen Proben von Material aber nach genau dem gleichen Process dargestellt worden waren, erhaltenen Analysenzahlen sind unter I und II wiedergegeben:

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_3O_2$.

	Procente: C 47.06,	H 4.57,	N 27.45.
Gef. I.	» » 47.03,	» 4.88,	» 28.48.
» II.	» » 47.03, 47.17,	» 4.93, 4.64,	» 27.06.

Die Substanz enthält kein Chlor.

Diese Resultate stimmen sehr gut auf die aus der oben angegebenen Formel, $C_6H_7N_3O_2$, berechneten Werthe, und man kann daher annehmen, dass zwei Amidogruppen im Pentamidobenzol durch zwei Sauerstoffatome ersetzt worden sind, wie das bei der Bildung von Chinon aus Paraphenylendiamin stattfindet.

Dass aus einem Molekül Pentamidobenzol zwei Amidogruppen ausgeworfen worden sind, wurde durch Bestimmung des im Filtrat des Oxydationsproductes enthaltenen Ammoniaks bewiesen. So wurde in dem beim Behandeln von 1 g Pentamidobenzolchlorhydrat erhaltenen Filtrat durch Zusatz von Natron und darauf folgende Destillation eine 0.09926 g Stickstoff oder 9.926 pCt. vom Gewicht der angewandten Substanz entsprechende Menge Ammoniak gefunden, das sind annähernd zwei Fünftel der darin enthaltenen Stickstoffmenge.

Ber. für $C_6H(NH_2)_2(HCl)_3$ Procente: N 26.67.

Ferner zeigte die Bestimmung der Menge freier Säure und des Ammoniaks im Filtrat, dass aus einem Molekül der Ausgangssubstanz drei Moleküle Säure in Freiheit gesetzt worden waren.

Eigenschaften. Die Substanz, Triamidochinon (?) oder Amidodiimidhydrochinon (?), wie oben erhalten, stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop hauptsächlich aus unregelmässigen, verknoteten Aggregaten undeutlicher Prismen, sowie aus einem amorphen Theil bestehend erscheint. Es schmilzt nicht, sondern verliert schon bei einer mässigen Temperatur Ammoniak, welches sich durch seinen Geruch sofort bemerkbar macht. Bei hoher Temperatur bildet sich ein weisses Sublimat, welches anscheinend aus Ammoniumcarbonat besteht, und eine nicht flüchtige, schwarze, kohleartige Masse bleibt zurück.

Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Aether, Benzol, Toluol, Phenol, Anilin, Toluidin, Nitrobenzol, Chloroform etc. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer mahagonifarbigen zähen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser dunkelbraune Flocken ausscheiden, die aber aus einem Zersetzungsproduct zu bestehen scheinen. In rauchender Salpetersäure löst sich das Product leicht auf und bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung hinterbleibt eine halbkristallinische Masse, welche noch nicht weiter untersucht worden ist. In concentrirter Salzsäure löst es sich sehr wenig, aber hinreichend, um der Lösung eine bernsteinartige Färbung zu ertheilen, und dasselbe findet bei Eisessig statt. In verdünnter Natron- oder Kalilauge löst sich die Verbindung wenig und ertheilt der Flüssigkeit eine blaue Färbung, welche nach einiger Zeit verblasst, während ein schmutzig-brauner Niederschlag auftritt.

Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen mit 9procentiger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf Temperaturen von 130–150° bleibt die Substanz scheinbar unverändert, doch hat sie ein Drittel des in ihr enthaltenen Stickstoffs verloren, welcher in der Lösung in Gestalt von Ammoniumchlorid sich vorfindet. Erhitzt man 8 bis 10 Stunden mit 9procentiger Salzsäure auf Temperaturen, die zwischen 130 und 160° liegen, so scheint keine weitere Veränderung einzutreten. In dieser Beziehung verhält sich die Substanz also gänzlich verschieden von dem Amidodiimidoresorcin Schreder's¹⁾, mit dem sie isomer ist, und welches, wie Merz und Zelter²⁾ gezeigt haben, bei derselben Behandlung all seinen Stickstoff verliert und in Trioxychinon übergeht.

Beim Durchleiten eines Luftstromes durch eine Lösung von Pentamidobenzolchlorhydrat in Wasser ohne Natriumacetat scheidet sich ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag aus, welcher sich in Wasser zu einer tief rothbraun gefärbten Flüssigkeit auflöst, aus welcher er sich auf Zusatz von Salzsäure in der ursprünglichen Form wieder abscheidet. Dieses Product enthält Chlor und ist anscheinend

¹⁾ Ann. d. Chem. 158, 252.

²⁾ Diese Berichte 12, 2040.

das Hydrochlorat eines Amidoderivats des Chinons und wahrscheinlich identisch mit dem bei der Oxydation mittels Eisenchlorid erhaltenen Product.

Pentamidotoluolchlorhydrat giebt bei der Oxydation durch einen Luftstrom in der oben beschriebenen Weise ein in jeder Beziehung ähnliches Product wie das aus Pentamidobenzolchlorhydrat entstehende, aber etwas weniger unlöslich wie dieses. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: O 50.80, H 5.88, N 25.14.

Gef. » » 50.80. » 5.05, » 24.26.

Die Differenzen zwischen den gefundenen und den aus der Formel $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ berechneten Werthen sind nicht überraschend, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit Ammoniak aus der Verbindung austritt, und wie schwierig es ist, die Substanz zu reinigen. Man ist daher in jeder Beziehung berechtigt, diesen Körper als das Homologe des aus Pentamidobenzol entstehenden Productes anzusehen.

Die Untersuchung dieser Oxydationsproducte, sowie des Pentamidobenzols und des Pentamidotoluols im Allgemeinen wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Chemisches Laboratorium, Universität von Illinois. 15. Juli 1893.

448. Spencer Umfreville Pickering: Die Hydrate der Jodwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Isolirung eines neuen Hydrats der Chlorwasserstoffsäure mit 3 Mol. Wasser beschrieben, dessen Anwesenheit in Lösung in sehr markirter Weise durch einen Krümmungswechsel in den Dichten an dem in Rede stehenden Punkt angezeigt wurde. Ich prüfte darauf²⁾ die Dichten der Bromwasserstoffsäurelösungen und fand zwei Knicke, welche die Existenz von Hydraten mit 3 bezw. 4 Mol. Wasser anzeigten, welche beide später in kristallinischem Zustande isolirt wurden. In sechs Fällen im Ganzen sind neue Hydrate isolirt worden, eine Folge davon, dass ihre Existenz im Voraus angezeigt war durch Knicke in den Eigenschaften der Lösungen, und weitere Beispiele von ähnlichem Charakter würden überflüssig sein, um das wirkliche Vorhandensein dieser Knicke festzustellen und zu beweisen, dass sie von der Anwesenheit von Hydraten in Lösung herrühren. Es war jedoch von Interesse, festzustellen,

¹⁾ Diese Berichte 26, 277.

²⁾ Phil. Mag. 1898.

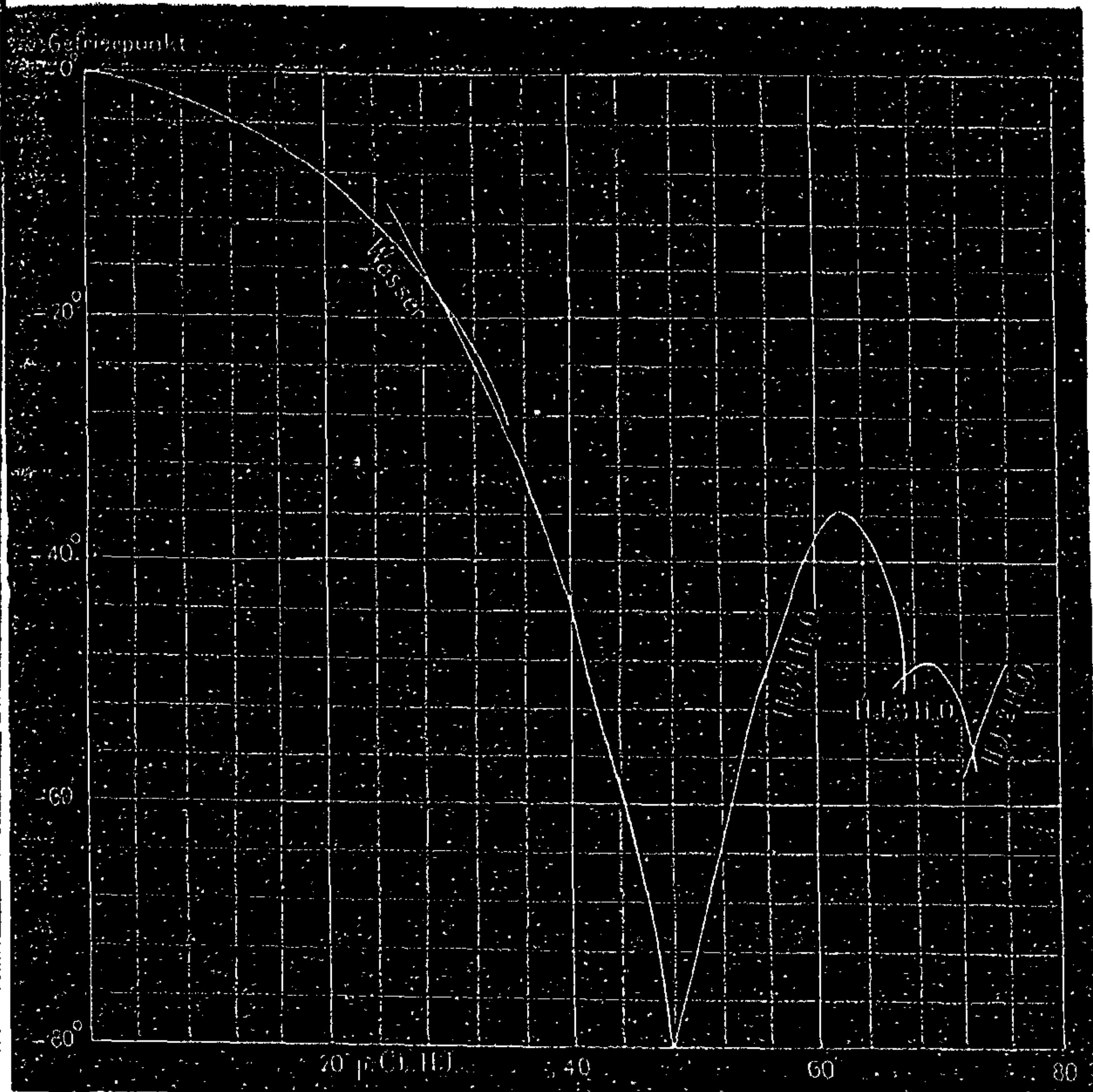
welche Hydrate sich bei der Jodwasserstoffsäure würden isolieren lassen (bis jetzt war noch keines isoliert worden), und ob sie denen der zwei anderen Säuren ähnlich wären.

In dieser Absicht wurden die drei Reihen von Gefrierpunktbestimmungen, welche in Tabelle I wiedergegeben und in Figur I illustriert sind, ausgeführt.

Tabelle I. Gefrierpunkte wässriger Lösungen von Jodwasserstoffsäure.

Procent HJ	Gefrierpunkt	Procent HJ	Gefrierpunkt
Erste Reihe		Dritte Reihe	
Das Tetrahydrat krystallisiert		Das Dihydrat krystallisiert	
64.622	— 36.4°	75.97	— 48.0°
62.632	— 35.9	75.15	— 51
60.624	— 37.8	73.95	— 56
58.582	— 43.1	Das Trihydrat krystallisiert	
56.480	— 50.4	72.92	— 53.5
54.277	— 58.9	72.15	— 50
51.703	— 71.9	71.09	— 48.75
48.850	nicht bei — 82.4	70.32	— 48.1
Wasser krystallisiert		69.46	— 48.6
46.080	— 77.4	Das Tetrahydrat krystallisiert	
43.057	— 55.4	68.57	— 46.5
39.645	— 43.4	67.53	— 42.9
36.171	— 33.2	66.60	— 39.5
32.674	— 25.6	65.31	— 36.8
29.188	— 19.4	63.76	— 36.0
25.772	— 14.9	62.00	— 37.5
22.122	— 11.4	Wasser krystallisiert	
16.059	— 6.7	48.74	(— 77°)
9.171	— 2.9	46.42	— 66.7
Zweite Reihe		44.07	— 58.2
Das Dihydrat krystallisiert		42.12	— 48.2
74.661	— 47.8	40.35	— 42.7
73.111	— 52.2	38.51	— 37.2
Das Trihydrat krystallisiert		36.53	— 31.9
71.118	— 48.2	34.52	— 27.9
69.217	— 47.8	32.39	— 22.7
Das Tetrahydrat krystallisiert		30.50	— 19.4
67.261	— 43.1	28.05	— 16.4
65.510	— 38.2	25.29	— 13.5
63.779	— 35.5	22.54	— 10.9
62.298	— 36	19.53	— 8.8
60.588	— 38.8	16.84	— 6.4
58.731	— 42.9	16.38	— 6.0
56.774	— 50	13.82	— 4.7
54.602	— 56	9.61	— 2.6
52.045	— 74	5.70	— 1.3

Figur I. Gefrierpunkte.



Die gasförmige Säure wurde in eine in einer Kältemischung befindliche Lösung der Säure geleitet, bis das Ganze zu einer Masse grosser, strahlender, weicher Krystalle erstarrte. Der Gefrierpunkt derselben lag bei -48° , da sie aber beim Schmelzen eine beträchtliche Quantität des Gases abgaben, so muss der Procentgehalt an Säure, wie er sich bei der Titration nach der Bestimmung des Schmelzpunktes ergab, niedriger sein, als der Gehalt der reinen Krystalle. Die Titrationen ergeben 75–76 pCt., und die reinen Krystalle bestehen daher ohne Zweifel aus dem Dihydrat, welches 78.33 pCt. Jodwasserstoff enthält. Auch bei der Chlor- und Bromwasserstoffsäure sind es die Dihydrate, welche sich unter ähnlichen Umständen bilden. Der Schmelzpunkt der Krystalle würde, wenn man jede Zersetzung ausschliessen würde, etwas höher liegen als der beobachtete von -48° .

Auf Zusatz von Wasser sinkt der Gefrierpunkt, bis eine Concentration von 72—73 pCt. erreicht ist, an welchem Punkt die Krystallisation ein vollständig verändertes Aussehen gewinnt, indem die Krystalle nun klein und sehr sandig sind. Die Gefrierpunkte steigen an und sinken darauf wieder, das Maximum wird bei 70.4 pCt. oder der Zusammensetzung $HJ + 2.98 H_2O$ erreicht, woraus hervorgeht, dass das zweite Hydrat das Trihydrat ist, welches theoretisch 70.33 pCt. Jodwasserstoff enthält. Die zweite Versuchsreihe ist die einzige, welche hinreichend viele Werthe in dieser Region enthält, um die genaue Lage des Maximums festzustellen.

Jenseits von 69—70 pCt. ändert sich die Krystallisation wiederum, die Gefrierpunkte steigen wieder an und sinken dann von Neuem. Die in dieser Region sich bildenden Krystalle sind gross, durchsichtig und sandig, und die Lösung zeigt keine starke Uebersättigung.

Die Lage des Maximums ist in diesem Falle:

1. Reihe 63.5)
2. » 63.8)

63.65 pCt. = $HJ + 4.06 H_2O$,
und das entstandene Hydrat ist mithin das Tetrahydrat, welches 64.00 pCt. Jodwasserstoff enthält.

Bei einem Gehalt von 48—49 pCt. beginnt Wasser auszukrystallisiren und die Gefrierpunkte steigen allmählich bis 0° . Die Lage der Figur zeigt einen gut markirten Krümmungswechsel bei etwa 30 pCt., was der Zusammensetzung $HJ + 17 H_2O$ entspricht. Berthelot's sowohl wie auch Thomsen's Werthe für die Lösungswärme zeigen einen Wechsel in dieser Region an, die ersteren bei 30 pCt., die letzteren bei 35 pCt., obgleich in beiden Fällen die Resultate nicht zahlreich genug sind, um sehr genaue Anzeichen zu geben. Topsoë's Werthe für die Dichten deuten auch hier auf einen Wechsel hin, wahrscheinlich bei 25 pCt. Keine dieser Versuchsreihen erstreckt sich auf Säuren von genügender Stärke, um zu zeigen, ob die fraglichen Eigenschaften auch an den Punkten Knicke erkennen lassen, welche den von mir isolirten Hydraten entsprechen.

Im Folgenden sind die verschiedenen Hydrate aufgeführt, welche bei den drei Haloidsäuren isolirt worden sind. Das Monohydrat der Bromwasserstoffsäure wurde von Roozeboom in geringen Quantitäten unter Druck erhalten, und auch bei der Chlorwasserstoffsäure gewann er Anzeichen für das Vorhandensein eines Monohydrats. Wahrscheinlich würden ähnliche Versuche auch bei der Jodwasserstoffsäure die Existenz eines Monohydrats zeigen. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Hydrate sind hier angegeben, doch lässt sich in den verschiedenen Fällen keine einfache Beziehung zwischen denselben auffinden.

	Schmp.		Schmp.		Schmp.		Schmp.
HCl, H_2O ?	$HCl, 2H_2O$ —17.4°	$HCl, 3H_2O$ —24.8°	—	—	—	—	—
HBr, H_2O ?	$HBr, 2H_2O$ —11.2°	$HBr, 3H_2O$ —48°	$HBr, 4H_2O$ —55.8°	—	—	—	—
— ?	$HJ, 2H_2O$ (—43°)	$HJ, 3H_2O$ —48°	$HJ, 4H_2O$ —36.5°	—	—	—	—

444. S. Cannizzaro: Ueber die Constitution der santonigen Säure.

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

In Fortsetzung seiner in diesen Berichten 26, 1373 beschriebenen Untersuchungen hat A. Andreocci wichtige Resultate erhalten, über die ich einen kurzen Ueberblick geben will, weil sie die Constitution der von mir und Carnelutti (Gazz. chim. 12, 393) studirten santonigen und isosantonigen Säure weiter aufklären.

Das Kaliumsalz der Desmotroposantoninsäure, das mit Kali auf 360° erhitzt sich in die Kaliumsalze der Propionsäure und des Dimethylnaphtols und in Wasserstoff spaltet (diese Berichte 26, 1375 und 1376), verwandelt sich mit Kali nur auf 220° erhitzt in das Salz einer isomeren Säure, das sofort ein isomeres Lacton des Desmotroposantonins bildet und in Folge dessen Isodesmotroposantonin genannt werden muss.

Dieses Isomere unterscheidet sich durch seine physikalischen Eigenschaften von dem Desmotroposantonin: das erste schmilzt bei $187-188^{\circ}$ und hat das Drehungsvermögen $+127.55^{\circ}$; das zweite schmilzt bei 260° und hat das Drehungsvermögen $+110.18^{\circ}$. Beide haben jedoch dieselbe Structurformel, wie sie in der Mittheilung Andreocci's (diese Berichte 26, 1374) gegeben ist, d. h. sie enthalten beide Phenolhydroxyl im Ringe des Dimethylbenzols und die Lactongruppe wie im Santonin; sie geben in der That zwei isomere Acetyl-derivate, zwei Desmotroposantonin- und Isodesmotroposantoninsäuren, die beide wenig beständig sind, die zweite etwas mehr als die erste. Mit nascirendem Wasserstoff geben beide der santonigen isomere Säuren, die deshalb desmotroposantonige und isodesmotroposantonige Säure genannt werden und deren Aether sich ähnlich wie Phenole verhalten. Diese beiden Säuren haben also dieselbe Structurformel und sind stereoisomer.

Die isodesmotroposantonige Säure ist demnach das optische Isomere der von mir und Carnelutti beschriebenen santonigen Säure. In der That schmelzen beide bei $177-179^{\circ}$, erstere hat das Drehungsvermögen -74.30° , letztere $+74.56^{\circ}$; in gleichen Mengen mit einander gemischt, geben sie eine einheitliche inactive Säure, die bei 153° schmilzt und in allen ihren Eigenschaften mit der von mir und Carnelutti (Gazz. chim. 12, 400) beschriebenen isosantonigen Säure identisch ist.

Die beiden activen Säuren sind daher die Levo- und Dextro- und die inactive die racemische santonige Säure. Die Aethyläther der beiden optisch activen Säuren haben denselben Schmelzpunkt (116 bis 117°), ähnliche Krystallform und entgegengesetztes Rotationsvermögen: -70.37° und $+70.57^{\circ}$; in gleichen Mengen gemischt geben

sie das inactive, racemische Product, das sich wie eine einheitliche Substanz mit dem Schmelzpunkt 125° verhält mit den beiden optischen Isomeren verschiedenen Eigenschaften nämlich der Summe beider, und ist im Uebrigen vollständig identisch mit dem ebenfalls von mir und Carnelutti beschriebenen Aether der isosantonigen Säure.

Ähnlich verhält es sich mit den Methyläthern. Es ist nicht zweifelhaft, dass sich die isosantonige Säure, d. h. die racemische, santonige Säure und ihr Aethyläther wie einheitliche Producte verhalten oder wie bestimmte Producte der beiden activen Säuren oder Aether. Im festen Zustande müssen sie daher mindestens das doppelte Moleculargewicht haben; indessen wurde dasjenige des Aethyläthers der isosantonigen Säure in Lösung einfach gefunden, was sich erklären würde, wenn man annimmt, dass das definierte Product beider activen Säuren oder ihrer Aether nur in festem Zustande existirt. Ich hoffe, dass aus dem krystallographischen Studium aller desmotrop- und stereoisomeren Derivate und dem Vergleich ihrer Rotationsvermögen sich Anhaltspunkte gewinnen lassen werden, um die Structur der verschiedenen Stereoisomeren und desjenigen Theils des Moleküls des Santonins aufzuklären, der die Lactonbildung enthält.

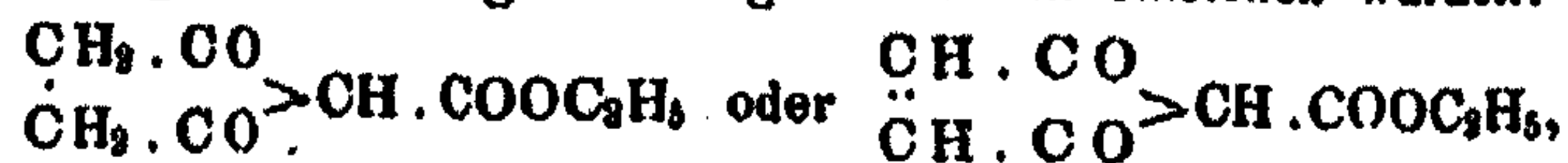
Für jetzt können wir aus allen diesen Arbeiten die Structurformeln der verschiedenen santonigen Säuren, des Santonins und seiner Isomeren, wie sie in der Mittheilung Andreocci's angegeben sind, als erwiesen betrachten. Der einzige Zweifel bleibt über die Stellung der Lactonbildung im Santonin, d. h. des Alkoholhydroxyls in der Santonsäure und seiner desmotropen und stereoisomeren: auch dieser, hoffe ich, wird von weiteren Studien aufgeklärt werden.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

445. Hans Stobbe: Eine neue Synthese der Teraconsäure. (Eingegangen am 31. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach den ausgedehnten Untersuchungen von Claisen und W. Wielicenus erhält man durch Verknüpfung eines Esters und eines Ketones oder aus zwei verschiedenen Estern durch Einwirkung von Natrium bezw. Natriumäthylat Polyketone oder Ketonsäureester. Von den zweibasischen Estern wurden mit Ausnahme des Oxalsäureesters der Phtalsäureester und Bernsteinsäureester nur je einmal zu diesen Synthesen verwandt. Letzterer lieferte mit Oxalsäureester den Oxalbernsteinsäureester und ersterer mit Essigester den Diketohydrindencarbonsäureester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CH \cdot COOC_2H_5$. Die Entstehung dieses Esters war für mich der Grund, zu untersuchen, ob durch die Ver-

einigung zweibasischer Ester der Fettreihe, z. B. des Bernsteinsäureesters oder des Fumarsäureesters mit Essigester bzw. Aceton, direct ringförmige Kohlenstoffgebilde folgender Form entstehen würden:



oder ob die ebenfalls zu erwartenden offenen Ketten der Polyketone bzw. Polyketonsäureester:



sich durch geeignete Condensationsmittel zu Ringen zusammenschliessen lassen würden.

Während ich nun über die Reactionsproducte der Einwirkung von Essigester bzw. Aceton auf Fumarsäureester noch keine bestimmten Angaben machen kann, so will ich im Folgenden berichten über die mit Bernsteinsäureester ausgeführten Condensationen, welche allerdings zu ganz anderen Resultaten geführt haben.

Bernsteinsäureester und Essigester.

Das Ergebnis der Einwirkung von Natrium bzw. Natriumäthylat auf diese beiden Ester ist leider nur die Gewinnung des Succinylbernsteinsäureester gewesen, ganz gleich, ob ich sie für sich mit drahtförmigem Natrium bei Wasserbadtemperatur oder ob ich eine ätherische Lösung derselben mit Natrium oder Natriumäthylat zusammenbrachte. Es hat sich also der Essigester garnicht an der Reaction betheiligt. Der gewonnene Succinylbernsteinsäureester hatte alle von Hermann ¹⁾ beschriebenen Eigenschaften, schmolz bei 128°, gab befriedigende Analysenresultate und wurde durch Oxydation mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung in den Chinondihydrodicarbonsäurediäthylester vom Schmp. 134 — 135° übergeführt. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode in alkoholischer Lösung gab den Werth $M_9 = 271$. Berechnet 256.

Bernsteinsäureester und Aceton. Synthese der Teraconsäure.

Auch diese Reaction nimmt einen ganz unerwarteten Verlauf, der vollständig von dem bis jetzt von Claisen zwischen Estern und Ketonen beobachteten abweicht. Sie hat mich zu einer neuen Synthese der Teraconsäure und zu einer weiteren Bestätigung der für diese Säure ganz allgemein angenommenen Formel $(\text{CH}_2)_2 \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$

$\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
geführt. Ich will daher im Folgenden etwas ausführlicher über diesen Versuch berichten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 306.

93.8 g alkoholfreies Natriumäthylat (entsprechend 2 At. Natrium) werden mit absolutem Aether überschichtet. Zu dieser im Eis-Kochsalzgemisch abgekühlten Flüssigkeit giebt man unter häufigem Umschütteln tropfenweise ein Gemisch von 120 g Bernsteinsäurediäthylester (1 Mol.) und 80 g Aceton (2 Mol.). Nachdem die ganze Menge eingetragen ist, lässt man das Reaktionsgemisch mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es bildet sich dann eine hellgelbe feste schlammartige Natriumverbindung, welche die ganze Flüssigkeit erfüllt. Da ein Filtriren derselben nicht gut auszuführen ist, wird direct Eiswasser hinzugegeben. Die hierdurch entstehenden zwei Flüssigkeitsschichten, die obere ätherische und die untere wässerig-alkalische werden im Scheidetrichter getrennt, und nachdem die letztere zur Entfernung von unverändert gebliebenem Ester bzw. Aceton mehrere Male ausgeäthert worden ist, wird sie zur Zerlegung der in ihr gelösten Natriumverbindung mit Schwefelsäure in verschiedenen kleinen Portionen versetzt und zwar in der Weise, dass man beispielsweise die dritte Menge Säure erst dann zusetzt, wenn die durch die zweite Portion entstandene ölige Fällung durch Aether entfernt worden ist. Dieses Verfahren hat den Zweck, schon von vornherein eine Trennung der ersten dunklen öligen Fällungen von den späteren helleren herbeizuführen.

Nachdem aus jeder der so erhaltenen ätherischen Lösungen der Aether bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet ist, beginnen die rückständigen Oele nach mehreren Stunden theilweise krystallinisch zu erstarren und zwar die helleren mehr als die dunkleren. Die von den Oelen durch Absaugen befreiten Krystalle stellen ein Gemenge verschiedener Säuren dar, von denen die eine leicht durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol zu isoliren ist. Ein zweimaliges anhaltendes Auskochen mit diesem Lösungsmittel genügt, um sie von den löslichen Säuren zu befreien; und wird sie dann noch zweimal aus heissem Wasser oder auch aus Alkohol umkrystallisirt, so zeigt sie den Schmelzpunkt $160-161^{\circ}$ und zersetzt sich direct oberhalb dieser Temperatur. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Sie giebt in wässerig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferte folgende auf die Formel $C_7H_{10}O_4$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente: C 53.16, H 6.33, O 40.51.

Gef. » » 52.90, 52.92; » 6.35, 6.38.

Meine erste Vermuthung, dass hier eine Säure von der Constitution einer δ -Acetylävulinsäure, $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ vorläge

— dass also eine Carboxäthylgruppe des Bernsteinssäureester sich condensirt habe mit einer Methylgruppe des Ketons und die zweite Carboxäthylgruppe verseift worden sei —, wurde sofort widerlegt durch die bei der Titrirung mit Zehntelnormalalkallauge ermittelten Werthe, welche unzweifelhaft die Bibasicität der vorliegenden Säure bewiesen, und ferner durch ihre Unfähigkeit, sich mit Hydroxylamin zu vereinigen.

Bei einem Vergleich der von mir dargestellten Säure mit den bis jetzt bekannten zweibasischen Säuren der gleichen empirischen Zusammensetzung fand ich völlige Uebereinstimmung ihrer wenigen oben beschriebenen Eigenschaften mit denen der Teraconsäure. Es galt also noch weitere Anhaltspunkte für ihre Identität zu finden. Die nach den Angaben von Geissler¹⁾ dargestellten Barium- und Calciumsalze zeigten die höchst charakteristische Eigenschaft erst bei längerem Kochen krystallinisch auszufallen und in der Kälte nicht wieder in Lösung zu gehen. Die Metallbestimmungen der im Exsiccator getrockneten Salze ergaben die erwarteten Werthe:

Analysen: Ber. für $C_7H_8O_4Ba$.

Procente: Ba 46,76.

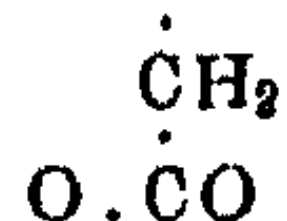
Gef. » » 46,69.

Ber. für $C_7H_8O_4Ca$.

Procente: Ca 20,41.

Gef. » » 20,45.

Nach den Untersuchungen von Geissler und Frost²⁾ geht die Teraconsäure durch Erwärmen mit starken Mineralsäuren in die isomere Terebinsäure $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot COOH$ über. Es wurden.



daher 10 g meiner Säure mit einem Gemisch von 100 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser sechs Stunden lang auf einem gut siedenden Wasserbad erwärmt. Bereits beim Erkalten der klaren hellgelben Lösung bildeten sich am Boden des Gefässes zu Drusen vereinigte Krystalle, deren Menge sich auf Zusatz von Wasser vermehrte. Sie zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den für die Terebinsäure angegebenen Schmelzpunkt 173—174°. Zum Nachweis dieser in übrigens quantitativer Ausbeute entstehenden Säure mit der Terebinsäure sollte sie nach dem von Erdmann³⁾ aufgefundenen Verfahren in das Isocaprolacton



geführt werden. Und in der That erhielt ich dieses Lacton unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 50.

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 365.

³⁾ Ann. d. Chem. 228, 181.

starker Kohlensäureentwicklung, als ich 9 g der Säure vom Schmp. 173 bis 174° 15 Stunden lang mit einer Mischung von 90 g Wasser und 180 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Sandbade erwärmte. Die dunkelbraune Flüssigkeit schied nach dem Uebersättigen mit Soda ein aromatisch riechendes Oel ab, welches mit den ferneren Aether-extractionen der Flüssigkeit vereinigt, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zum grössten Theil bei 202° destillirte. Nur die letzten Antheile gingen zwischen 202—206° über. Dieser sehr eingehende Vergleich des Verhaltens der von mir synthetisch dargestellten Säure mit dem der Teraconsäure und ihrer Derivate hat die unzweifelhafte Identität der beiden Säuren ergeben.

Bezüglich der Ausbeute an Teraconsäure nach diesem Verfahren kann ich nur soviel berichten, dass ich bis jetzt ca. 60 g der reinen Säure oder 55 pCt. der theoretisch zu erwartenden erhalten habe, dass aber diese Menge nicht vollkommen der wirklich vorhandenen entspricht. Denn die von den zuerst ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirten Oele erstarren immer von Neuem und liefern ein Säuregemenge, welches allerdings viel reicher an in Benzol löslichen Säuren ist, als das erste, aber doch immerhin noch Teraconsäure enthält.

Die Untersuchung der in Benzol löslichen Säuren ist noch nicht abgeschlossen. Sie scheiden sich aus heisser concentrirter Lösung beim Erkalten in krystallinischer Form als Gemenge aus, deren Schmelzpunkte schwanken zwischen 142—159°. Eine fractionirte Krystallisation aus Wasser, Alkohol oder Chloroform hat zu keiner Trennung geführt. Durch die Ueberführung in die Bariumsalze habe ich wenigstens den geringen Antheil an Teraconsäure entfernen können. Giebt man nämlich zu der verdünnten mit Ammoniak neutralisirten Lösung Chlorbarium, so scheidet sich in der Kälte selbst nach längerem Stehen nichts aus. Wird dagegen die Lösung gekocht, so fällt das charakteristische teraconsaure Barium aus, welches ausgewaschen und getrocknet bei der Metallbestimmung den für dasselbe verlangten Werth ergab.

Analyse: Ber. Procento: Ba 46.76.
Gef. " " 46.50.

Ferner habe ich oben nicht erwähnt, dass die fractionirt mit Schwefelsäure versetzte wässerige Flüssigkeitsschicht, nachdem sie auf erneuten Zusatz von Säure keine Fällung mehr zeigte, in einem von Hrn. Dr. Hagemann¹⁾ im hiesigen Laboratorium construirten Apparate bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt wurde und dass diese Auszüge nach dem Verdunsten des Aethers eine höchst concentrirte alkoholische Lösung zweier Säuren darstellen. Wird die syrupöse Flüssigkeit nämlich in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, so krystallisirt zuerst die schwerer lösliche Säure, die als

¹⁾ Diese Berichte 26, 1975.

und dass dieser Ester gerade so wie der Terebinsäureester nach den Beobachtungen von Roser¹⁾ bei Gegenwart von zwei Molekülen Natriumäthylat in das teraconsaure Natrium $(\text{CH}_3)_2 > \text{C} : \text{C} \cdot \text{COONa}$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$

übergeht. Dass sich aus dem Aceton und dem Bernsteinsäureester direct unter Wasseraustritt der Teraconsäureester bilden sollte, welcher nachher verseift würde, halte ich erstens wegen der sehr niedrigen Temperatur, bei der die Synthese vor sich geht, und zweitens wegen der von Roser angegebenen Interpretation für den Uebergang des Terebinsäureäthylesters in teraconsaures Natrium nicht für sehr wahrscheinlich. Es ist daher wünschenswerth, dass die Charakterisirung der in Benzol löslichen Säuren zur weiteren Aufklärung des Reactionsverlaufes beitrage und zur Auffindung von Zwischenproducten, etwa der Terebinsäure oder einer Oxy-isopropylbernsteinsäure, führe. Das Auftreten der Bernsteinsäure wird am einfachsten durch eine directe Verseifung ihres Aethylesters erklärt.

Die oben beschriebene Darstellung der Teraconsäure und somit auch der so leicht aus ihr zu gewinnenden Terebinsäure ist in mehrfacher Beziehung interessant.

Während nach den Claisen'schen Untersuchungen die Ketone in der Weise auf die Ester der einbasischen Säuren und auf den Oxalsäureester einwirken, dass sich stets die Methylgruppe des Ketons mit der Carboxäthylgruppe unter Austritt von Alkohol vereinigt, findet die Reaction bei meiner Synthese sicher zwischen der Carbonylgruppe des Acetons und der einen Methylengruppe des Bernsteinsäureesters statt. Es ist meines Wissens das erste Mal, dass es gelungen ist, eine ungesättigte Säure in so befriedigender Ausbeute aus einem einfachen Keton und einer zweibasischen Säure bez. deren Ester darzustellen, und ich hoffe, dass diese Synthese, welche sich höchst wahrscheinlich nicht nur mit den beiden von mir angewandten Ingredientien, sondern auch mit deren Homologen ausführen lässt, ein willkommenes Hilfsmittel zur bequemen Gewinnung von bis jetzt schwer zugänglichen Säuren bilden wird. Sie wird ein Seitenstück bilden zu der Perkin'schen Synthese, nach welcher bekanntlich nur die Aldehyde mit Säuren vereinigt werden können.

Ferner liefert die Synthese einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von Fittig, Roser²⁾, Frost³⁾, Schleicher⁴⁾ angenommenen Formel der Teraconsäure und Terebinsäure und ergänzt gewissermaassen die erfolglos gebliebenen Versuche Fittig's⁵⁾ die

¹⁾ Ann. d. Chem. 220, 258 und 268.

²⁾ Ann. d. Chem. 220, 254.

³⁾ Ann. d. Chem. 226, 363.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 267, 114.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 250, 166.

so lange bekannte Terebinsäure aus ihren Spaltungsproducten Aceton und Bernsteinsäure unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid darzustellen.

Auch ein von C. Beyer und L. Claisen¹⁾ aufgestellter Satz, dass sich zum Aufbau eines Körpers durch alkalische Condensationsmittel am besten diejenigen seiner Componenten eignen, in welche er durch Alkalien gespalten wird, erhält durch meine Synthese eine weitere Stütze. Denn obgleich es Frost²⁾ nicht gelungen ist, durch Zerlegung der Teraconsäure zu bekannten Verbindungen zu gelangen, so hat er doch die Terebinsäure durch alkoholische Kalilösung, besonders aber durch Barythydrat glatt in Aceton und Bernsteinsäure gespalten, in die beiden Verbindungen, aus denen ich die Teraconsäure durch Natriumäthylat dargestellt habe.

Ich hoffe, demnächst weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können, und bitte, mir auch das Studium der Einwirkung anderer Ketone auf die Bernsteinsäure und ihre Homologen für einige Zeit überlassen zu wollen.

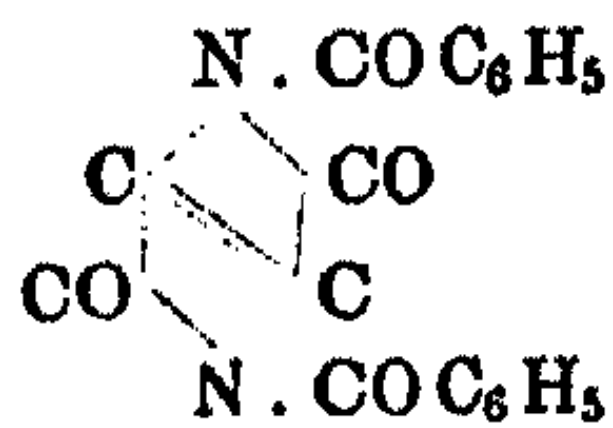
Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

446. L. Rügheimer und A. Küsel: Ueber Hippuroflavin.

[Mitgetheilt von L. Rügheimer].

(Eingegangen am 14. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung von Weiss über Hippursäureester und Condensationsproducte derselben³⁾ veranlasst mich, über eine von mir zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Küsel ausgeführte Untersuchung eines Condensationsproductes des Hippursäureäthylesters, des Hippuroflavins, kurz zu berichten. Das Hippuroflavin habe ich vor mehreren Jahren⁴⁾ durch Erwärmen von Hippursäureester mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid unter Rückfluss und nachheriges Erhitzen der Reactionsproducte auf 140° erhalten. Auf Grund einiger bereits damals mit dem Körper angestellter Versuche schloss ich, dass demselben wahrscheinlich die Constitution



zukomme, eine Ansicht, welche durch unsere gemeinschaftlichen Ver-

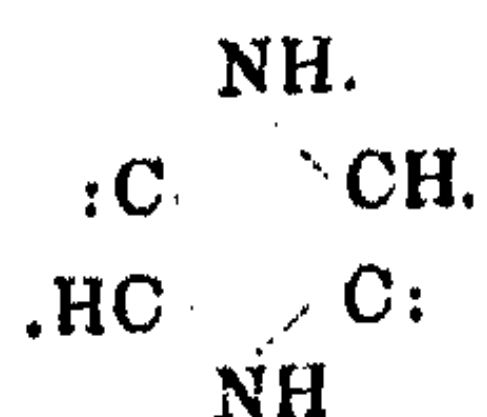
¹⁾ Diese Berichte 20, 2078; 24, 122.

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 364 und 373.

³⁾ Diese Berichte 26, 1699.

⁴⁾ daselbst 21, 3321.

suche mit hinreichender Sicherheit gestützt wird. In jener ersten Mittheilung habe ich auch bereits darauf hingewiesen, dass das Hippuroflavin auf Grund jener Formel als Dibenzoylderivat eines Körpers $C_4H_2N_2O_2$ zu betrachten ist, der seinerseits zu einem ringförmig constituirten Körper $C_4H_4N_2$ in derselben Beziehung steht, wie das Chinon, $C_6H_4O_2$, zum Benzol, C_6H_6 . Freilich hat dieser Körper $C_4H_4N_2$, mit welchem diese Betrachtungen das Hippuroflavin in Beziehung setzen, mit dem bekannten Pyrazin nur die empirische Zusammensetzung und den Sättigungsgrad gemein; es kommt ihm die Formel



zu, wenn es dahingestellt bleibt, in welcher Weise die nicht zum Zusammenhalt des Ringes nothwendigen Valenzen Verwendung finden. Er gehört also nicht zu der Klasse von Körpern, in welchen wie im Benzol, Pyridin, Pyrazin u. s. w. diese Valenzen gleichmässig auf die einzelnen Atome des sechsgliedrigen Ringes vertheilt sind. Bereits in jener citirten Abhandlung konnte ich zeigen, dass in der That das Verhalten des Hippuroflavins in mancher Hinsicht an dasjenige der Chinone erinnere, und wenn dies für die Richtung, welche unsere Untersuchung in erster Linie einschlug, maassgebend war, so mussten wir uns doch auf Grund jener theoretischen Betrachtungen von vornherein sagen, dass die Aehnlichkeit mit den Chinonen nur eine begrenzte sein könne. Aber immerhin hat unsere Untersuchung in dieser Hinsicht neues, interessantes Material geliefert.

Wir haben mehrfach versucht, durch geeignet erscheinende Reduction aus dem Hippuroflavin womöglich einen hydrochinonartigen Körper zu erhalten. Doch wollte es uns nicht gelingen, ein einheitliches Product zu isoliren¹⁾. Dagegen waren wir glücklicher bei dem Versuch, chinhydrontartige Körper zu gewinnen. Das Hippuroflavin bildet Verbindungen mit den Phenolen. Die Verbindung mit dem gewöhnlichen Phenol ist nach der Formel $C_{18}H_{10}N_2O_4 \cdot 2C_6H_5OH$ zusammengesetzt, also analog dem gewöhnlichen von Wichelhaus zuerst dargestellten Phenochinon. Dieselbe krystallisirt aus Benzol oder Eisessig in farblosen Nadeln. Wie die Chinhydrone, wird der Körper sehr leicht wieder in seine Componenten gespalten. Bereits beim Kochen mit wässrigem Alkohol wird er zersetzt, es geht Phenol in Lösung, während sich das durch seine Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und seine gelbe Farbe auszeichnende Hippuroflavin

¹⁾ vergl. diese Berichte 21, 3326.

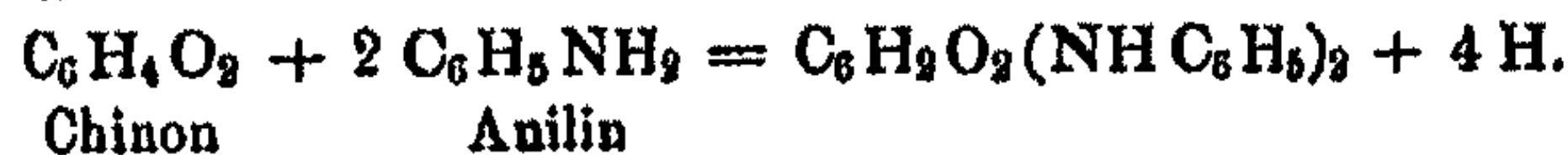
abscheidet. Auch beim Erhitzen tritt sehr bald Zersetzung ein unter Sublimation von Phenol.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{22}N_2O_6$.

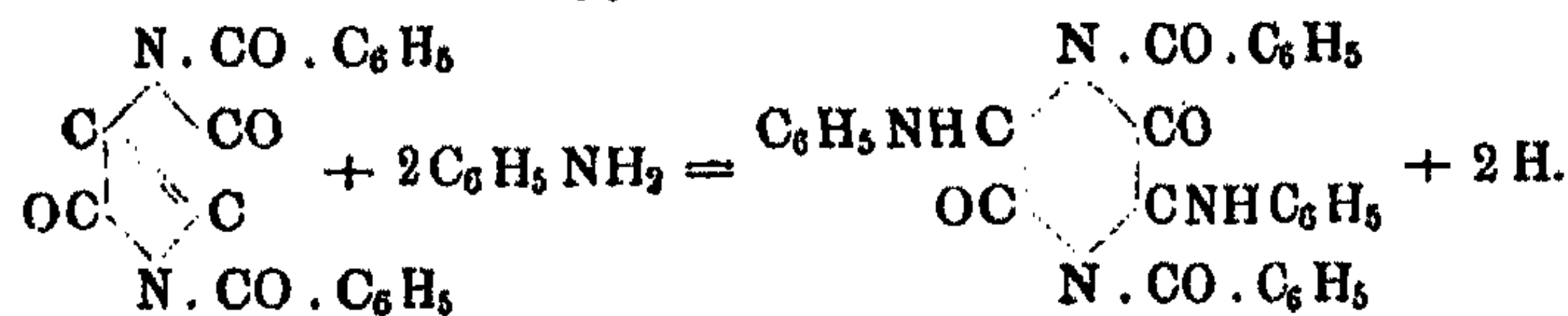
Procente: C 71.15, H 4.35.
Gef. » » 71.53, 70.50, » 4.44, 4.29.

Auch mit anderen Phenolen, wie den Kresolen, Thymol u. s. w. geht das Hippuroflavin Verbindungen ein. Jedoch haben wir in Anbetracht der Schwierigkeit, diese leicht zersetzlichen Körper zu isoliren, auf ihre Reindarstellung verzichtet.

Im Jahre 1863 beschrieb A. W. Hofmann¹⁾ einen Körper, den er aus Anilin und Chinon darstellen konnte. Er bildet sich nach der Gleichung:



Wie spätere Untersuchungen, namentlich diejenigen Zincke's, zeigen, darf die Art der Wirkung der Ammoniakbasen auf Chinone als charakteristisch für letztere angesehen werden. Unter Austritt von Wasserstoff wird der Rest der Base an den Kohlenstoffring des Chinons gebunden. In ähnlicher Weise wirken nun auch Ammoniakbasen auf das Hippuroflavin ein. So liefert es z. B. beim Behandeln mit Anilin ein Dianilidohippuroflavin



Allerdings geht die Reaction insofern in anderer Weise vor sich, als nicht vier, sondern nur zwei Wasserstoffatome austreten. Aber dabei ist zu bedenken, dass am Kohlenstoffstickstoffring des Hippuroflavins Wasserstoff nicht vorhanden ist, der bei dem Prozess mit austreten könnte, und man darf vermuthen, dass bei Chinonen, deren Wasserstoff vollständig durch Radicale ersetzt ist, die Einwirkung ebenfalls nur unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen stattfinden wird.

Das Dianilidohippuroflavin bildet sich beim Kochen von Hippuroflavin mit überschüssigem Anilin. Es ist wenig löslich in Aether, schwer löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol. Aus diesen Mitteln krystallisirt es in hellgelben Nadeln. Schmp. 234.5—235.5°.

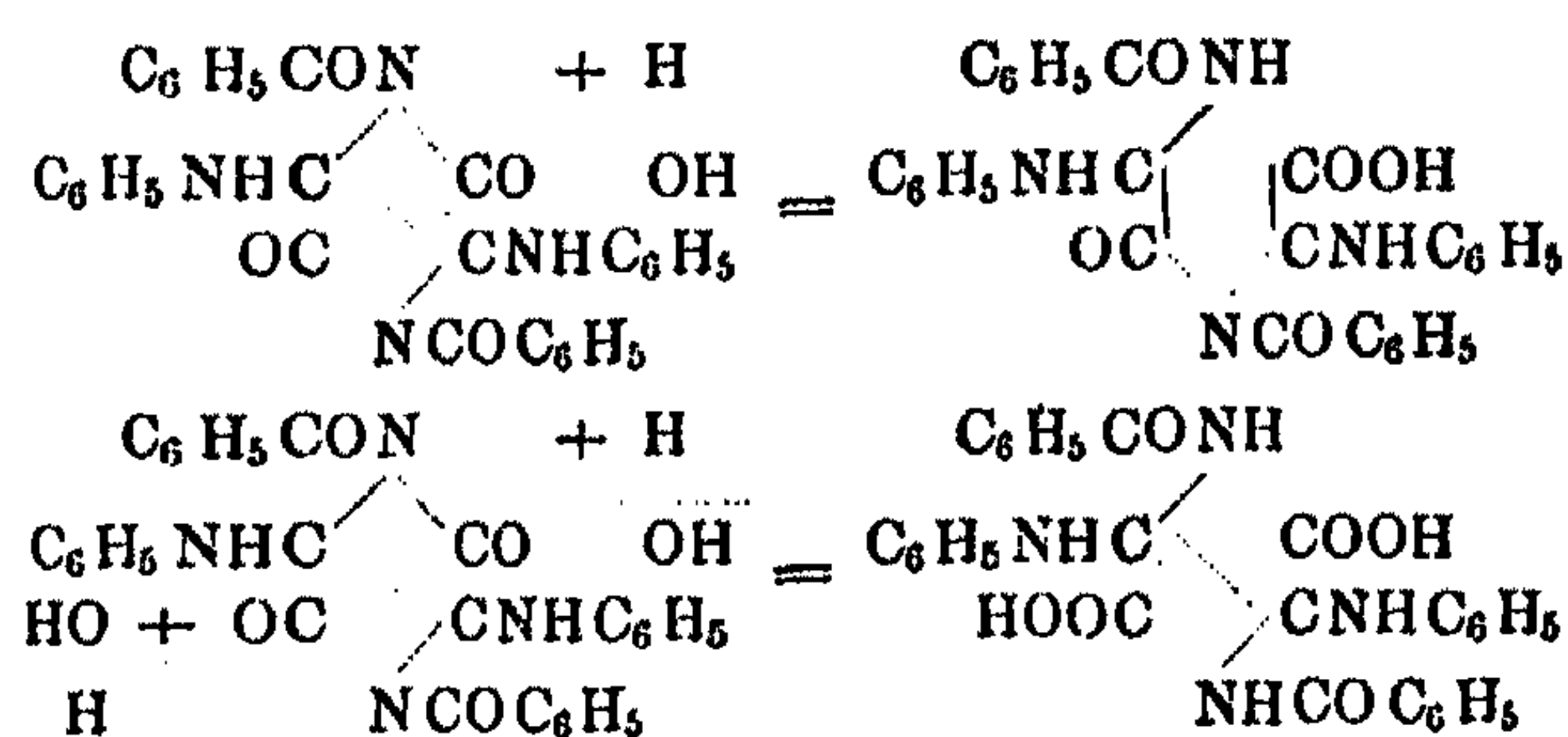
Analyse: Ber. für $C_{30}H_{22}N_4O_4$.

Procente: C 71.71, H 4.38, N 11.15.
Gef. » » 71.96, 71.69, » 4.67, 4.51, » 10.73.

¹⁾ Jahresber. 1863, 415.

Kommt dem Hippuroflavin in der That die ihm gegebene Constitutionsformel zu, so musste sich voraussichtlich der Kohlenstoffstickstoffring unter dem Einfluss von Basen an zwei Stellen leicht spalten lassen, nämlich da, wo die CO-Gruppen in die Stickstoffatome eingreifen¹⁾. Allerdings wird das Hippuroflavin durch alkoholische Natronlauge leicht zersetzt; aber wie das Auftreten von Ammoniak hierbei zeigt, findet ein weitergehender Eingriff in das Molekül statt.

Glatter liess sich eine Sprengung des Kohlenstoffstickstoffringes an den bezeichneten Stellen beim Dianilidohippuroflavin durch Behandeln mit Natron- resp. Kalilauge bewirken



In der That geht das Dianilidohippuroflavin, wie es die obigen beiden Gleichungen verlangen, durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in eine einbasische, durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser in eine zweibasische Säure über.

Die einbasische Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelchen oder Säulchen und schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 226—227°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5$.

Procente: C 69.23, H 4.61, N 10.77.

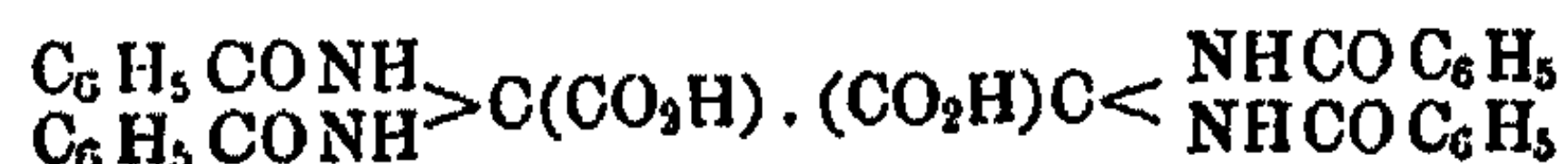
Gef. » » 69.34, » 4.55, » 10.47.

Analyse des Calciumsalzes: Ber. für $(\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5)_2\text{Ca}$.

Procente: Ca 3.71.

Gef. » » 4.29.

Die zweibasische Säure, die, wie ein Blick auf die Formel zeigt, als symmetrische Dibenzamidodianilidobernsteinsäure,



zu betrachten ist, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen breiten Nadelchen oder Blättchen, die sich zu sternförmigen Aggregaten zusammenlagern. Sie schmilzt bei 221—222°.

¹⁾ vergl. Schotten, diese Berichte 21, 2239.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{26}N_4O_6$.

Procente: C 66.92, H 4.84.

Gef. » » 66.97, » 5.45.

Analyse des Calciumsalzes: Ber. für $C_{30}H_{24}N_4O_6 \cdot Ca$.

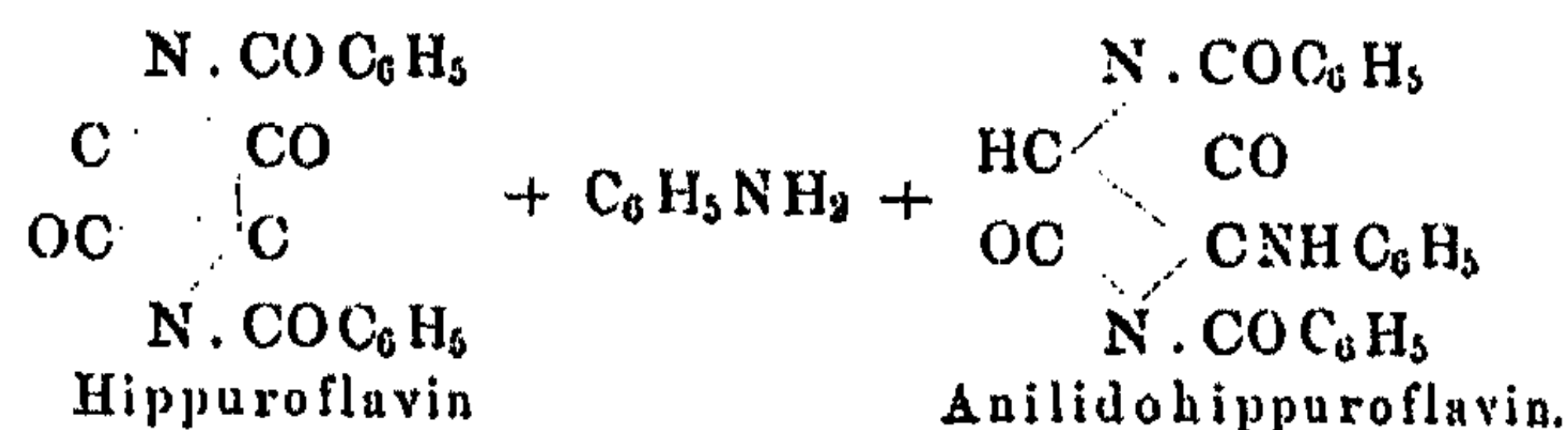
Procente: Ca 6.94.

Gef. » » 6.96.

Auf die Art der Gewinnung dieser beiden Säuren will ich an dieser Stelle näher nicht eingehen, ebensowenig auf die Salze derselben.

Durch diese Untersuchungen und die bereits früher veröffentlichten über das Verhalten des Hippuroflavins bei der Oxydation darf man dessen Constitution als festgestellt betrachten.

Das Dianilidohippuroflavin ist nicht der einzige Körper, welchen wir aus den Producten der Reaction von Anilin auf Hippuroflavin isoliren konnten. Aus den in reichlicher Menge entstehenden Nebenproducten gelang es uns durch partielle Krystallisation aus Benzol noch einen anderen Körper abzuscheiden, der seiner Zusammensetzung nach durch Addition eines Moleküles Anilin an ein Molekül Hippuroflavin entstanden erscheint:



Das Monoanilidohippuroflavin, wie wir den Körper benennen wollen, bildet kleine gelbe und zwar intensiver als Dianilidohippuroflavin gefärbte Nadelchen vom Schmp. 189—192°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O_4$.

Procente: C 70.07, H 4.13.

Gef. » » 69.99, » 4.51.

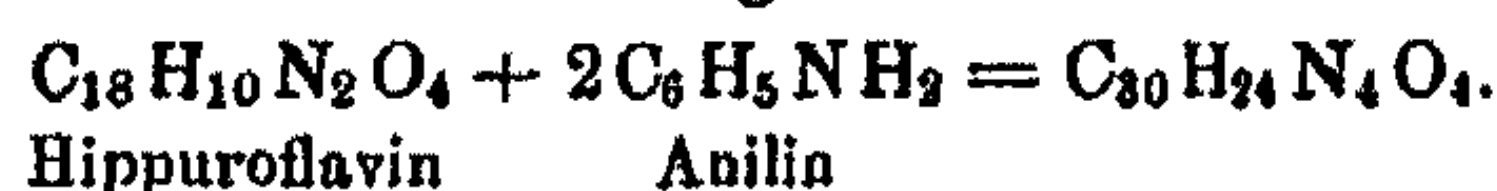
Auch beim Behandeln der Chinone mit Anilinbasen hat man mehrfach Körper erhalten, an deren Aufbau sich 1 Mol. dieser Basen und 1 Mol. Chinon betheiligen.

Die Homologen des Anilins, wie die Toluidine, Xylidin wirken auf das Hippuroflavin gleichfalls ein, wenn man dasselbe mit den Basen unter Rückfluss erhitzt. Dabei tritt merkwürdiger Weise die Bildung der dem Dianilidohippuroflavin entsprechenden Körper fast ganz oder ganz in den Hintergrund und es entstehen fast ausschliesslich oder ausschliesslich die der Monoanilidoverbindung entsprechenden. Auf diese Körper werde an dieser Stelle nicht eingegangen. Doch bleibe nicht unerwähnt, dass, während Monomethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)H$, mit Hippuroflavin reagirt, dies beim Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, nicht der Fall ist, eine Thatsache, die in Anbetracht

der den Producten der Einwirkung der Anilinbasen auf Hippuroflavin gegebenen Formel ohne Weiteres einleuchtend erscheint.

Die Körper, welche sich in der oben geschilderten Weise aus Hippuroflavin und einem Molekül oder zwei Molekülen einer Anilinbase bilden, zeichnen sich durch eine mehr oder minder intensive gelbe Farbe aus. Wie die weitere Untersuchung lehrte, sind dieselben nicht als die primären Producte der Einwirkung jener Basen auf Hippuroflavin zu betrachten. Erwärmt man diese nur kurze Zeit mit einander oder besser übergießt man gepulvertes Hippuroflavin mit Eisessig, setzt die betreffenden Aminbasen hinzu und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird das Hippuroflavin vollständig in farblose Körper verwandelt. Was die Zusammensetzung dieser Producte betrifft — wir haben sowohl die aus Anilin als die aus *o*-Toluidin und Hippuroflavin entstehende Verbindung analysirt — so sind sie als durch Addition von 2 Mol. Base an 1 Mol. Hippuroflavin entstanden zu betrachten. Für die Auffassung ihrer Constitution ist es wichtig, dass diese Körper schwach saure, resp. phenolartige Eigenschaften besitzen und andererseits in jene gelben Körper übergeführt werden können.

Fassen wir hier speciell die Anilinverbindung ins Auge. Sie bildet sich im Sinne der Gleichung:



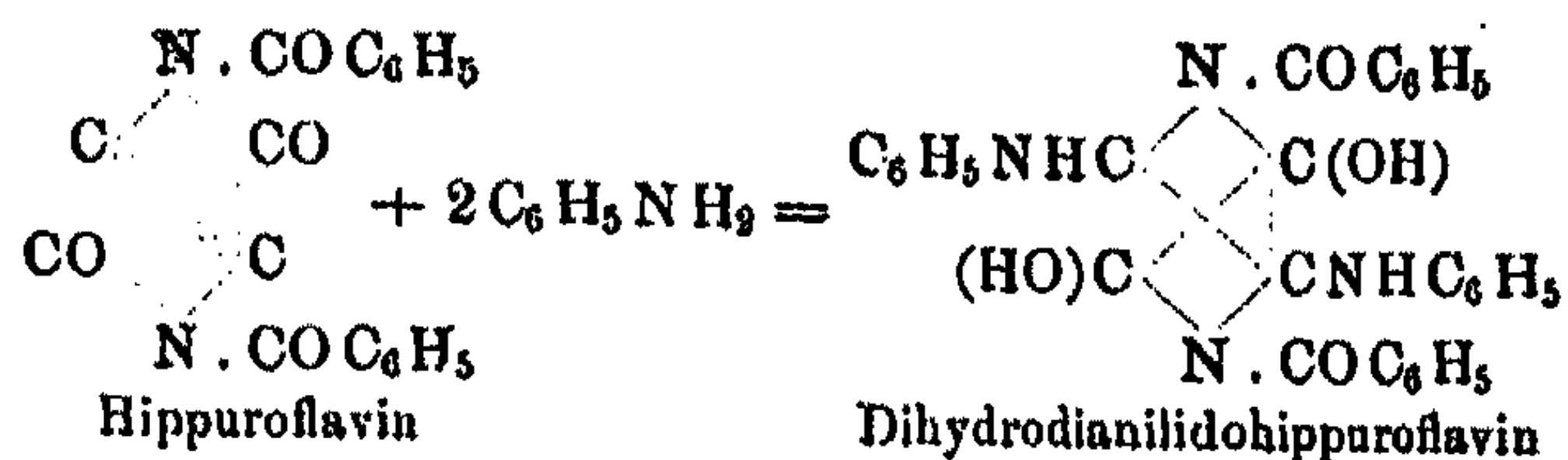
In Alkohol unlöslich, löst sie sich in alkoholischem Kali unter Bildung einer gelben Flüssigkeit, und ist die Lösung concentrirt genug, so setzt sich ein gelb gefärbtes Kaliumsalz ab. Durch Wasser wird dieses Salz zerlegt. Wird die Anilinverbindung mit Anilin längere Zeit unter Rückfluss erhitzt, so liefert sie Mono- und Dianilidohippuroflavin. Diese beiden Körper entstehen auch unter Auftreten von Anilin, wenn jene Verbindung für sich erhitzt wird. Die Bildung des Monoanilidohippuroflavins ist die Folge einer Abspaltung von Anilin, diejenige des Dianilidohippuroflavins die Folge eines Oxydationsprocesses, durch welchen zwei Wasserstoffatome herausgenommen worden:



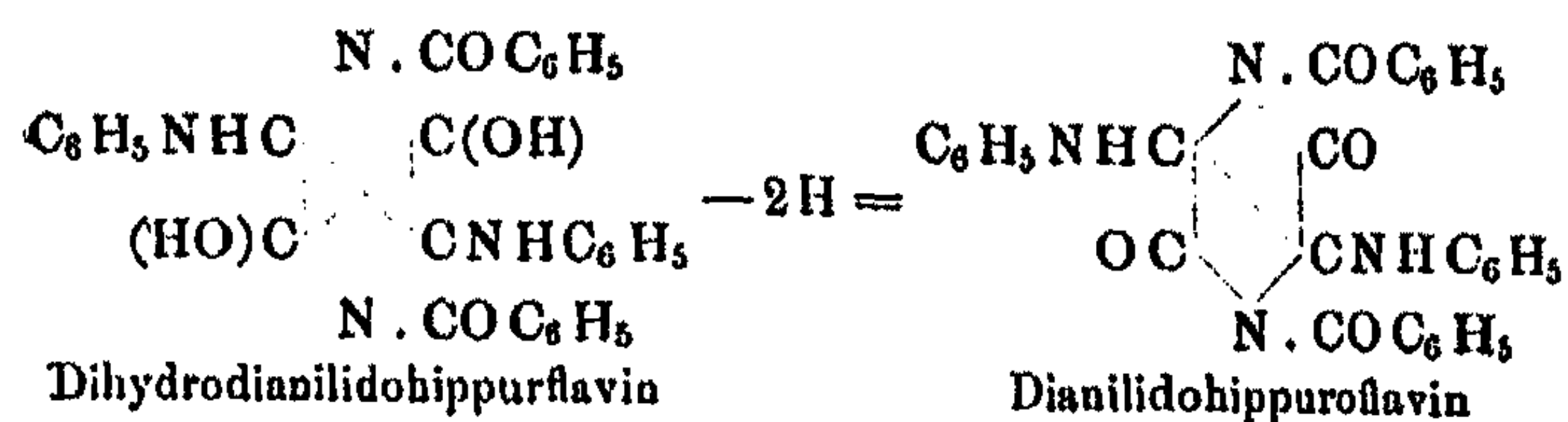
Sehr glatt erfolgt diese Oxydation, wie ich gefunden habe, beim Erwärmen mit Nitrobenzol. Wird jenes farblose Dianilinadditionsproduct durch Erhitzen mit Nitrobenzol in Lösung gebracht und diese sodann noch einige Minuten im Kochen erhalten, so lässt sich nach dem Erkalten durch Ligroin das gelbe Dianilidohippuroflavin aus der Lösung ausfällen.

Das farblose Anilinadditionsproduct, das Dihydrodianilidohippuroflavin besitzt, wie bereits erwähnt wurde, schwach phenolartige Eigenschaften und steht zu dem gelb gefärbten Dianilidohippuroflavin in

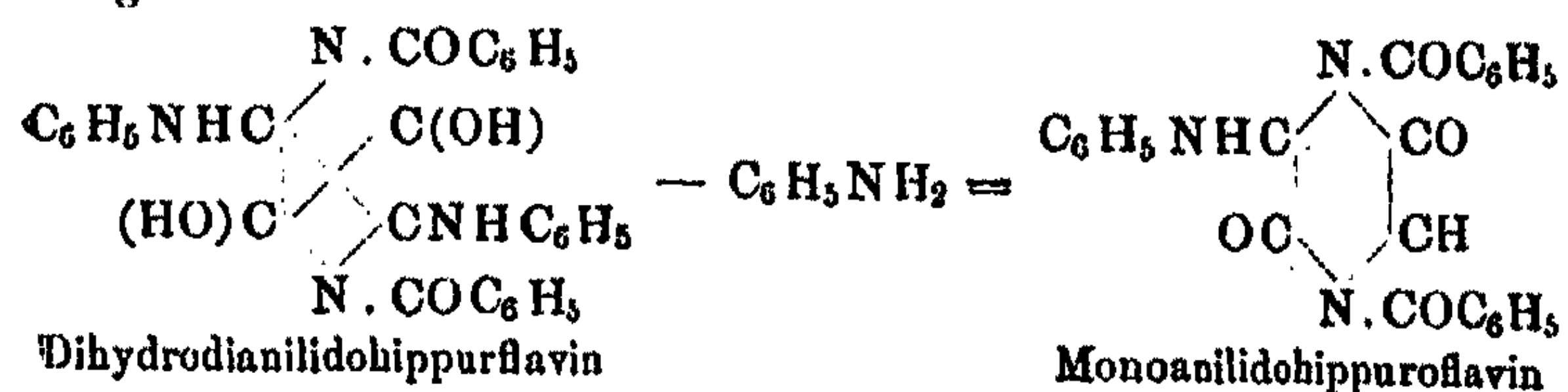
einer ähnlichen Beziehung, wie das Hydrochinon zum Chinon. Dies macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Dihydrodianilidohippuroflavin zwei Hydroxylgruppen besitzt und dass seine Entstehung aus Hippuroflavin im Sinne folgender Gleichung stattfindet:



und daher der Uebergang in das Dianilidohippuroflavin:



Die Bildung des Monoanilidohippuroflavins erfolgt nach der Gleichung:



Bemerkenswerth ist die verhältnissmässig grosse Leichtigkeit, mit welcher bei den oben besprochenen Reactionen die nicht zum Zusammenhalt des Kohlenstoffstickstoffringes nothwendigen Bindungen gelöst werden und andererseits solche Bindungen entstehen, eine Eigenschaft übrigens, welche mit dem in Rede stehenden mehr oder minder alle »ungesättigten« ringförmigen Gebilde zu theilen scheinen — wohl eine Folge der Nähe, in welcher sich die dieselben constituirenden Atome befinden.

Im Hinblick auf diesen Umstand könnte die gegenseitige Sättigung der nicht zum Zusammenhalt des Ringes nothwendigen Kohlenstoffvalenzen im Dihydrodianilidohippuroflavin auch derart stattfinden, dass je ein eine Hydroxylgruppe und ein die Anilidogruppe tragendes Kohlenstoffatom mit einander doppelt gebunden sind; ja vielleicht würde diese Auffassung noch leichter ein Bild des näheren Mechanismus der Reactionen nach den üblichen Vorstellungen zu geben gestatten. Ich will hierauf an dieser Stelle nicht näher eingehen und habe die obige Formel für das Dihydrodianilidohippuro-

flavin nur gewählt, weil sie sich enger gerade in Betreff der inneren Bindungsverhältnisse an diejenige des Hippuroflavins anschliesst.

Das Dihydrodianilidohippuroflavin ist in Eisessig fast unlöslich, nicht löslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es wurde durch Lösen in alkoholischer Kalilauge und Wiederausfällen durch Wasser gereinigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 258—260°.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{24}N_4O_4$.

Procente: C 71.43, H 4.76, N 11.11.

Gef. » » 71.53, » 5.27, » 11.24.

Auch das Product der Addition von *o*-Toluidin an Hippuroflavin, das Dihydrodi-*o*-toluidohippuroflavin ist ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur äusserst wenig oder nicht löslicher Körper. Doch konnte dasselbe aus sehr viel heissem Eisessig umkrystallisirt werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 235—238°.

Analyse: Ber. für $C_{37}H_{28}O_4$.

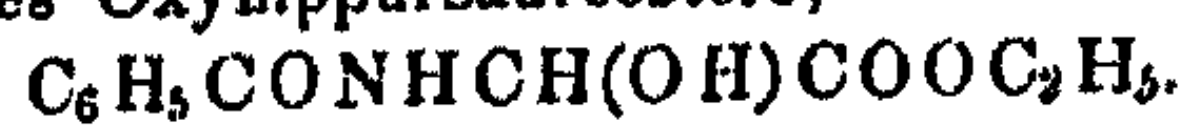
Procente: C 72.18, H 5.27, N 10.53.

Gef. » » 72.02, 71.85, » 5.47, 5.82, » 10.52.

Mit der Untersuchung des Verhaltens der farblosen Einwirkungsproducte der Homologen des Anilins gegen Nitrobenzol bin ich noch beschäftigt.

Was nun die Frage nach der Entstehung des Hippuroflavins bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäureester betrifft, so habe ich auch nach dieser Richtung Versuche angestellt. Bei der Darstellung wird der Ester zunächst mit Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler behandelt. Das hierbei entstehende Product wird sodann auf 140° erhitzt. In jener ersten Phase entstand noch kein Hippuroflavin. Für die Frage nach seiner Bildung war es wichtig, die Veränderung festzustellen, welche der Hippursäureester während derselben erleidet.

Die Flüssigkeit, welche man durch Erhitzen von Hippursäureester mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erhält, wurde daher auf Eis gegossen. Nachdem die Chloride des Phosphors sich zersetzt hatten, hinterblieb ein krystallinischer Körper. Er wurde abfiltrirt, sodann im Mörser mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlen-saurem Natrium durchgearbeitet, mit Wasser abgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Er schmolz dann bei 108—109°. Durch Krystallisation aus Aether, aus welchem Lösungsmittel er in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln ausfällt, liess sich der Schmelzpunkt auf 114—115° erhöhen. Die Analyse führte zur Formel $C_{11}H_{13}NO_4$; das ist die Formel des Oxyhippursäureesters,

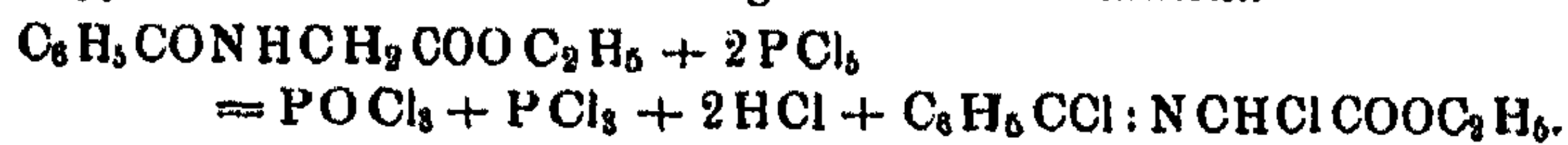


Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4$.

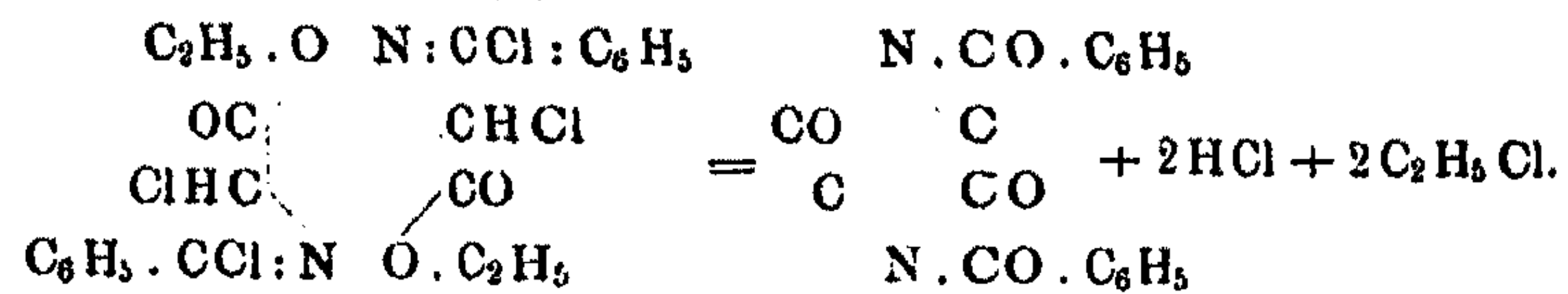
Procente: C 59.19, H 5.83, N 6.28.

Gef. » » 58.83, » 5.85, » 6.91.

Es geht daraus hervor, dass das Phosphorpentachlorid auf Hippursäureester zunächst in folgender Weise einwirkt.



Die Entstehung des Hippuroflavins aus diesem Körper kann durch die Gleichung gegeben werden:



Die Untersuchung wird fortgesetzt und an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Kiel, im August 1893.

447. C. Böttinger: Zur Kenntniss der Lagsäure.

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

Von der Lagsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$, welche ich unter den Oxydationsproducten der Gallussäure (Ann. d. Chem. 260, 345; 268, 121) gefunden habe, sind einige Abkömmlinge dargestellt worden, über welche in Kürze berichtet werden soll.

Die Lagsäure¹⁾ habe ich bislang nicht krystallisirt erhalten können. Durch fractionirtes Fällen ihrer ätherischen Lösung mit Petroläther gelang die völlige Entfernung der stark färbenden Galsäure (Ann. d. Chem. 260) und die Abscheidung kleiner Mengen ganz farbloser krystallisirender Säure, von welcher unten berichtet wird. Die Galsäure wird zuerst von Petroläther niedergeschlagen, die krystallisirende Säure zuletzt. Man kann annähernd die Galsäure von der Lagsäure mit Hilfe von Bleiacetat scheiden. Das Reagens schlägt aus der heissen, wässrigen Lösung beide Säuren nieder; das stark gefärbte, galsäure Blei fällt aber vor dem schwachgelblich-weissen, lagsäuren Blei.

Die Lagsäure bildet einen dicken, zähen, schwach gelben Syrup, der sich leicht in kaltem Wasser, nicht in Chloroform, mit gelblicher Farbe in Aether löst. Charakteristisch ist ihr Bleisalz. Dasselbe

¹⁾ Die Untersuchung wird fortgesetzt. Von den Condensationsproducten, welche die Gallussäure beim Erhitzen mit Glycerin und Kaliumbisulfat bildet, welche sich scharf, insbesondere auch in den Acetylderivaten von den entsprechend bereiteten Abkömmlingen des Tannins unterscheiden (Arch. f. Pharm. 29. Bd., Heft 6, 1891) wird später berichtet werden.

fällt beim Versetzen der kalten wässrigen Lagsäurelösung mit Bleiacetat als gelblichweisser, voluminöser Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit allmählich in ein dichtes, krystallinisches, fast weisses Salz verwandelt. Die Umformung vollzieht sich rasch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist oder beim Fällen der mit einigen Tropfen Essigsäure versetzten heissen Lagsäurelösung. Die Zusammensetzung des exsiccatorgetrockneten Bleisalzes ist $(C_4H_3O_3)_2Pb$.

Die Verbindungen der Lagsäure mit Anilin und mit Dimethylanilin werden in Form zäher Massen beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Componenten niedergeschlagen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und wenig charakteristisch. Dagegen geht der nach demselben Verfahren gefällte, zähweiche Phenylhydrazinabkömmling nach gehörigem Durcharbeiten mit Aether, welcher auch Wasser entzieht, in eine gelbe krystallinische Substanz über, welche bei 108° schmilzt. In höherer Temperatur erfolgt starkes Aufblähen, dann destillirt unter weit gehender Zersetzung ein Oel ab. Dieses Phenylhydrazinderivat löst sich langsam aber reichlich in kaltem, rasch in heissem Wasser. Es erleidet beim Kochen mit Salzsäure oder starker Essigsäure unter Verlust von Phenylhydrazin Zersetzung. Wenn die wässrige Lösung der Lagsäure mit Phenylhydrazin versetzt — auch nach Zusatz von Eisessig, z. B. 2 ccm Lagsäuresyrup, 2 ccm Phenylhydrazin, 1 ccm Eisessig — und gekocht wird, so entsteht vorwiegend der vorhin beschriebene Körper. Derselbe wird als Bleisalz aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen. Das Bleisalz bildet einen voluminösen gelben, in der heissen Flüssigkeit sich etwas verdichtenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{10}H_9N_3O_2)_2Pb$. Bei dem Vorgange entstehen aber noch in Wasser unlösliche gelbgefärbte Abkömmlinge des eben erwähnten Körpers, deren Aufspaltung mittels Ammoniak gelingt, sowie anderweite Zersetzungsproducte. So wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure eine in Wasser unlösliche, braungelbe Substanz niedergeschlagen, die nicht weiter untersucht wurde. Endlich isolirte ich eine Substanz (Spuren) welche die Eigenschaften des Brenztraubensäurehydrazons zeigte.

Die Lagsäure verliert beim Erhitzen im Wasserbade mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr Kohlensäure und wird so total aufgespalten, dass die alkalionlöslichen Zersetzungsproducte lediglich aus Bromoform und anderen bromhaltigen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Von der oben erwähnten krystallisirenden Säure wurden nur 3 Centigramm gewonnen. Sie wird bei 171° durchscheinend, giebt ein aus irisirenden, langen Stäbchen bestehendes Sublimat und fliesst bei 178° zusammen. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt sie einen durchdringenden, erstickenden und zu Thränen reizenden Geruch. Einige

Stübchen genügen vollkommen für diese Reaction. Das Bleisalz ist ein weisser, in Wasser ganz unlöslicher Körper und fällt beim Versetzen der Säurelösung mit Bleiacetat nieder. Dagegen ist das Silbersalz in Wasser und Ammoniak ganz leicht löslich. Auch gegen Kupfersulfat — dann Ammoniak, in der Folge Essigsäure — zeigt die krystallisirende Säure das Verhalten der Lagsäure, d. h. es entsteht ein grünlicher Niederschlag beim Erhitzen der grünen, mit Kupfersulfat und Ammoniak versetzten Säurelösung, der in verdünnter Essigsäure schwer löslich ist. Die krystallisirende Säure ist leicht löslich in Wasser. Sie hat also viele Eigenschaften mit der Lagsäure gemein und steht derselben offenbar sehr nahe. An Identität ist aber nicht zu denken. (Siehe Ann. d. Chem. 257, 248.).

Darmstadt, 25. August 1893.

448. Paul Jannasch: Ueber Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingeg. am 6. October; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Will.)

[V. Mittheilung.]

Verhalten von Kupferlösungen.¹⁾

Versetzt man die neutrale Lösung eines Kupfersalzes tropfenweise mit verdünntem Ammoniak, bis sich der entstandene Niederschlag von Kupferhydroxyd eben wieder gelöst hat, und fügt nun eine etwa 3 procentige Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu, so erhält man unter lebhaftem Aufbrausen der Flüssigkeit einen flockig voluminösen Niederschlag von schwarz-olivengrünlich gefärbtem Kupferhyperoxydhydrat²⁾. Leider gelang es mir noch nicht, diese Fällung quantitativ auszuführen, denn bei zahlreichen unter den mannigfaltigsten Concentrations- und Temperaturverhältnissen angestellten Proben mit etwa 0.5 g Kupfervitriol blieben stets nicht unerhebliche Mengen von Kupfer gelöst (durchschnittlich 1.5—2 pCt Kupferoxyd). Zu diesen annähernd quantitativen Ausfällungen waren zudem grössere Mengen von Wasserstoffhyperoxyd erforderlich (150—250 ccm); ausserdem ergaben die Wägungen regelmässig viel zu hohe Resultate in Folge von ganz beträchtlichen Kieselsäurebeimengungen, was darauf hin-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3204 u. 3945; ferner 26, 1496 u. Journ. f. prakt. Chem. 43, 402.

²⁾ Bei Gegenwart von wenig mehr Ammonsalz u. freiem Ammoniak entstehen gar keine Fällungen durch das Reagens; ebenso verhalten sich saure Kupferlösungen.

deutet, dass das Kupferhydroxydhydrat in alkalischer Flüssigkeit die Porzellengefäße etwas angreift.

Bei dem Studium des Einflusses, welchen die Mitwesenheit von organischen Substanzen, wie Weinsäure u. s. f. auf die Kupferfällung durch Wasserstoffhydroxyd ausübt, hatte ich Gelegenheit, eine bemerkenswerthe chemische Einwirkung zu beobachten, vermittelt welcher man einerseits die gleichzeitig oxydirenden und reducirenden Eigenschaften einer leicht Sauerstoff abgebenden Verbindung demonstrieren, sowie andererseits die Bildung aller drei Oxydationsstufen des Kupfers in ein und derselben Reaction zeigen kann. Man fällt hierzu eine Kupfervitriollösung in einer geräumigen Proberöhre mit überschüssiger Natronlauge (Kupferhydroxyd), fügt darauf soviel Weinsäure hinzu, dass wiederum völlige Lösung erfolgt und sodann Wasserstoffhydroxyd bis zur Entstehung eines reichlichen Niederschlages (Kupferhydroxydhydrat). Erwärmt man nun rasch mit hoher Flamme diese Fällung, so tritt sehr bald unter lebhaftem Aufschäumen ein vollständiges Verschwinden des Niederschlages ein unter vorübergehender prächtiger Dunkelgrünfärbung der Flüssigkeit; aus der wieder blau gewordenen Lösung scheidet sich schliesslich eine reichliche Menge gelbrothes Kupferoxydul ab. Die Kupferoxydulausscheidung erfolgt meistens plötzlich von selbst beim Erkalten der von der Flamme fortgenommenen und einige Augenblicke ruhig gehaltenen Lösung, sodass sich jetzt der ganze Vorgang zu einer sogenannten Zeitreaction gestaltet und auch von diesem Standpunkte aus unser Interesse verdient. Aber noch weitere eigenartige Niederschläge wurden von mir unter gewissen Abänderungen der Zusätze beobachtet. Bei dem vielfachen Wechsel der Erscheinungen ist es recht nötig, der Reaction durch Berücksichtigung bestimmter Verhältnisse eine sichere Form ihres Auftretens zu geben, wozu die nachfolgende übersichtliche Zusammenstellung der anzuwendenden Mengen beitragen soll. Zur Benutzung gelangte hierbei eine 10procentige Kupfervitriollösung, eine gleichconcentrirte Lösung von Weinsäure und eine 20procentige vollkommen reine Natronlauge.

1. Ein Gemisch von 2 ccm Kupferlösung, 3 ccm Weinsäure, 4 ccm Natronlauge und 15 ccm 2procent. Wasserstoffhydroxyd giebt nach raschem momentanen Aufkochen eine beim Erkalten freiwillig eintretende reichliche Ausscheidung von hochrothem körnigen Kupferoxydul.

2. 2 ccm Kupfersulfat, 1 ccm Weinsäure, 1 ccm Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffhydroxyd geben nach dem Kochen bis zur Wiederblaufärbung eine braunröthliche flockige Fällung unter Entfärbung der Flüssigkeit.

3. 2 ccm Kupfervitriol, 1 ccm Weinsäure, 0,5 ccm Natronlauge (5 Tropfen) und 5—10 ccm Wasserstoffhydroxyd geben flockige, rein

hellgrün gefärbte, kochbeständige Niederschläge, welche sich beim längeren ruhigen Stehenlassen in einen schweren gelblichen Absatz (Kupferhydroxydul) und darüber gelagerte schön hellblaue Flocken trennen.

4. 2 ccm Kupfersulfat, 1 ccm Weinsäure, 0.5 ccm Natronlauge und 15 ccm Wasserstoffhyperoxyd liefern einen lebhaft hellblau gefärbten, beim Kochen vollkommen unveränderlich bleibenden Niederschlag.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. August 1893.

449. P. Jannasch und J. Lesinsky: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.

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

[VI. Mittheilung.]

Die Trennung von Blei und Kupfer.

Als Ausgangspunkt für unsere Trennungen verwandten wir Bleinitrat, reines metallisches Kupfer und Kupfervitriol. Zur Ausführung der Trennung wurden ungefähr 0.5 g Bleinitrat und 0.3 g metallisches Kupfer in 50 ccm Wasser und 10 ccm starker Salpetersäure gelöst (geräumige Porzellan-Henkelschale) und darauf mit einer Mischung von 60 ccm mindestens zweiprocentigem Wasserstoffhyperoxyd und 20 ccm concentrirtem Ammoniak in der Kälte versetzt. Zu der gelblichbraunen Fällung von Bleihyperoxydhydrat fügt man schliesslich noch 5 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoncarbonat, um sicher die letzten Spuren von Blei auszufällen, und sammelt den Niederschlag auf einem nicht zu grossen Filter. Dieser Niederschlag wird nun zunächst kalt mit einer Mischung von Wasserstoffhyperoxyd (1 Volumen), concentrirtem Ammoniak (1 Volumen) und Wasser (6 bis 8 Volumen) 4 bis 5 Mal gewaschen, bis die blaue Kupferfarbe im Filter nicht mehr sichtbar ist, sodann mit verdünntem, etwa 60 bis 80° heissem Ammoniak (1 Volumen starkes Ammoniak auf 8 Volumen Wasser) und zum Schluss vollständig mit gleich warmem Wasser. Durch blosses kaltes Auswaschen des Bleihyperoxydhydrats mit Ammoniak und Wasser waren wir nicht im Stande, den Niederschlag völlig kupferfrei zu erhalten, sodass die Bleibestimmungen durchschnittlich um 0.5 pCt. zu hoch ausfielen. Unsere anfänglichen Befürchtungen, das Bleihyperoxyd möchte in heissem Wasser und Ammoniak etwas löslich sein, bestätigte sich glücklicherweise nicht, denn reichliche Proben der auf einem Platindeckel verdampften

Schlussfiltrate erwiesen sich als vollkommen rückstandsfrei. Zu beachten ist übrigens noch bei dem Abfiltriren der Bleifällung, dass mitunter kleine Theilchen des Niederschlages durch das Filter gehen, was unter Umständen ein nochmaliges Zurückgiessen der ersten Filtrate wünschenswerth macht. Der ausgewaschene Bleiniederschlag wird nunmehr in einem Luftbade getrocknet, dann im Porzellantiegel zusammen mit Filter verascht, das resultirende Oxyd mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei Alles in Lösung gehen muss, und diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Nitrat besass eine rein weisse Farbe, wogegen es früher (Auswaschungsverfahren in der Kälte) immer schwach grünlich aussah infolge beigementen kleiner Kupfermengen. Jetzt bringt man den bedeckten Tiegel in ein offenes Luftbad und erwärmt darin wenigstens eine halbe Stunde lang, um das vorhandene Bleinitrat gänzlich wasserfrei zu bekommen. Nach dem völligen Trocknen erhitzt man mit einer kleinen Flamme so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen und es nicht mehr nach Salpetersäure riecht. Zuletzt hat man ziemlich stark zu erhitzen, um sicher alles Nitrat auch zu zersetzen (Glühung bis zur Gewichtsconstanz).

Die vom Bleihyperoxyd abfiltrirte tiefblaue Kupferlösung wird zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks zunächst stark concentrirt, alsdann eine entsprechende Menge Wasser hinzugegeben und schliesslich mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, worauf man von Neuem eindampft und am Schlusse so lange auf dem Wasserbade stehen lässt, bis sich alle Salpetersäure völlig verflüchtigt hat; jetzt fügt man etwa 100 ccm Wasser hinzu, filtrirt erforderlichenfalls von ausgeschiedener Kieselsäure ab, verdünnt das Filtrat auf 350 bis 400 ccm, erwärmt zum Kochen und leitet in die heiss zu erhaltende Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein bis zum vollständigen Absitzen des nun rein schwarz gefärbten Kupfersulfids. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, mit warmem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, direct mit dem Filter zusammen verascht, nach dem Wiedererkalten im Porzellantiegel mit einem dicken Glasstäbchen gut zerdrückt und gepulvert und schliesslich gelinde in einem durch erwärmte gesättigte Ammoncarbonatlösung geleiteten Luftstrome geglüht, sodass sich aus dem noch vorhandenen Kupfersulfat leichtflüchtiges Ammonsulfat bilden kann, während die Wasserdämpfe die Oxydation des bei dem Veraschen des Kupfersulfids gleichzeitig gebildeten metallischen Kupfers übernehmen. Diese Methode giebt in geübter Hand ganz genaue Resultate, sie verlangt aber eine sorgfältige Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse, da bei zu starkem Erhitzen eine theilweise Reduction zu metallischem Kupfer stattfindet. Es hat sich daher als sicherer und bequemer herausgestellt, das nach dem Veraschen des Kupfersulfids erhaltene Gemisch von Kupferoxyd, Kupfersulfat und

metallischem Kupfer im Tiegel mit einer concentrirten Ammoncarbonat-Lösung zu überschütten, einzutrocknen und den Trockenrückstand in einem Sauerstoffstrome zuerst gelinde und später stark bis zu einem constanten Gewichte zu glühen¹⁾.

Beabsichtigt man das Kupfer aus den entsprechend concentrirten kochend heissen Lösungen vermittelt überschüssiger, chemisch reiner Natronlauge zu fällen, so darf man das ausgeschiedene Kupferoxyd nicht eher abfiltriren, als bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht.

Resultate:

I. Analyse: 0.5086 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.2727 g Cu gaben = 0.3420 g PbO = 67.24 pCt. PbO (die Theorie verlangt = 67.34 pCt.) und 0.3424 g CuO = 0.2733 g Cu = 100.22 pCt.

II. Analyse: 0.4878 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.2600 g Cu gaben = 0.3284 g PbO = 67.32 pCt. und 0.3254 g CuO = 0.2597 g Cu = 99.88 pCt.

Im Verlaufe unserer Trennungen machten wir die werthvolle Beobachtung, dass, wenn wir zur Ausfällung des Bleis einen reichlichen Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd (je nach den Concentrationsverhältnissen 80—125 ccm und mehr) anwandten, der röthlich-braune, flockige Niederschlag rasch in weisse, lebhaft perlmutterglänzende Blättchen überging, welche sich ebenfalls als vollkommen unlöslich in kaltem wie heissem Wasser und desgleichen in verdünntem Ammoniak erwiesen. Dieselben sinken in der Flüssigkeit rasch zu Boden und lassen für die Zwecke des Auswaschens, Glühens und Wägens dieselbe Behandlung zu, wie wir sie oben ausführlich beschrieben haben. In den nachfolgenden zwei Analysen ist das Blei in dieser krystallinischen Form ausgeschieden worden. Wir benutzten hier als Trennungsmaterial ein Gemisch von Bleinitrat und Kupfersulfat, und brachten das bei der Auflösung in Wasser sich ausscheidende Bleisulfat vor der Ausfällung mit Wasserstoffhyperoxyd durch Zusatz von 5 ccm Eisessig und 10 ccm concentrirtem Ammoniak in Lösung. Man achte auch hier bei sehr genauen Bestimmungen darauf, ob Spuren des Niederschlages im Anfang durch die Filterporen gehen, um alsdann die ersten Filtratmengen nochmals durch dasselbe Filter zu geben. Im Uebrigen ist das Verfahren genau wie bei der Ausfällung des Bleis in der amorphen Form. Für gewandte Analytiker empfiehlt sich die Veraschung des Bleiniederschlages im Sauerstoffstrom zur Glühung des kohlen- und metallfreien Bleioxyds im Platintiegel²⁾.

¹⁾ Vorzüglich geeignet hierzu erwiesen sich uns die weniger hoch, aber mehr flach geformten Berliner Porzellantiegel, deren Deckel wir mit einer besonderen Durchbohrung versehen liessen. Die Zuleitungsröhre bestand aus Kaliglas, an der Abschlussstelle kugelförmig erweitert.

²⁾ Diese Berichte 26, 1497.

Auf die chemische Zusammensetzung der von uns durch Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Bleiniederschläge kommen wir später in einer besonderen Arbeit zurück.

Resultate.

I. Analyse: 0.5336 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.3966 g $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ gaben = 0.3600 g PbO = 67.46 pCt. und 0.1252 g CuO = 31.57 pCt. (die Theorie verlangt = 31.81 pCt.).

II. Analyse: 0.4382 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.4040 g $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ gaben = 0.2942 g PbO = 67.14 pCt. und 0.1282 g CuO = 31.73 pCt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium. August 1893.

450. P. Jannasch und J. Lesinsky: Ueber quantitative Metall-Trennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)
[VII. Mittheilung]).

Die Trennung des Bleis von Zink und Nickel.

1. Trennung von Blei und Zink.

Zur Trennung von Blei und Zink nach der Wasserstoffhyperoxyd-methode wurden ca. 0.5 g Bleinitrat und 0.3 g Zinkoxyd in 50 ccm Wasser unter Zusatz von 2 ccm concentrirter Salpetersäure aufgelöst, darauf mit einer Mischung von 40 ccm Wasserstoffhyperoxyd (2–3 pCt.) und 15 ccm concentrirtem Ammoniak und zum Schluss mit 5 ccm Ammoncarbonatlösung in der Kälte versetzt. Man lässt jetzt die röthlichgelbe Bleifällung einige Minuten unter öfterem Umrühren stehen, filtrirt sodann und wäscht den Niederschlag zuerst mit verdünntem Ammoniak und zuletzt nur mit kaltem Wasser aus. Der getrocknete Bleiniederschlag wird genau so behandelt, wie wir es bei der Trennung von Blei und Kupfer ausführlich beschrieben haben (cf. VI. Mittheilung S. 2331).

Die Lösung des Zinks dampft man in einer Berliner Porzellanschale stark ein zur vollständigen Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, fügt nun 5 g chemisch reines Natriumhydroxyd hinzu und kocht, bis es nicht mehr nach Ammoniak riecht, worauf man mit Salzsäure ansäuern und mit Natriumcarbonat, wie üblich, das Zink fällen kann. Das erhaltene Zinkoxyd ist nur allzu leicht durch Kieselsäure verunreinigt, und muss dieselbe alsdann durch Lösen des Präparates in Salzsäure, Eintrocknen dieser Lösung u. s. f. für sich

¹⁾ Siehe die früheren Arbeiten bei VI. Mitth. S. 2331.

bestimmt und in Abzug gebracht werden. War das erhaltene Zinkoxyd vollständig rein, so löst es sich in kalter, verdünnter Essigsäure rasch und vollkommen auf; hierbei erkennt man gleichzeitig eine etwaige Beimengung an Thonerde.

Sicherlich wird sich die Trennung von Blei und Zink durch Wasserstoffhyperoxyd auch unter anderen Verhältnissen als den hier zunächst gewählten ausführen lassen; jedoch bedürfen dieselben der experimentellen Bestätigung. Besonders günstigen Erfolg versprechen wir uns auch von der Ausscheidung des Bleis in krystallisirter Form, Auswaschen des betreffenden Niederschlages mit ammoniakalischem Wasserstoffhyperoxyd in der Wärme u. s. f. (cf. die Trennung von Blei und Kupfer, a. u. O.).

1. Analyse. 0.6414 g Bleinitrat u. 0.3770 g Zinkoxyd gaben = 0.4310 g Bleioxyd = 67.20 pCt. (Theorie = 67.34 pCt.) u. 0.3761 g = 99.76 pCt.

2. Analyse. 0.5782 g Bleinitrat u. 0.2964 g Zinkoxyd gaben = 0.3910 g Bleioxyd = 67.62 pCt. u. 0.2960 g Zinkoxyd = 99.86 pCt.

2. Trennung von Blei und Nickel.

Angewandt wurden zu dieser Trennung Bleinitrat, sowie das leicht rein darstellbare und an der Luft sehr beständige, mit 6 Mol. Wasser krystallisirende Nickel-Kaliumsulfat.

Man löst 0.5 g Bleinitrat und 0.4 g Nickelkaliumsulfat in 50 ccm Wasser unter gleichzeitigem Zusatz von 5 ccm concentrirter Salpetersäure, fügt 5 ccm Eisessig und 15 ccm concentrirtes Ammoniak hinzu, um das gebildete Bleisulfat wieder in Lösung zu bringen, und fällt nun das Blei wie oben mit einer Mischung von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniak. In dem vorliegenden Falle benutzten wir 75 ccm Wasserstoffhyperoxyd auf 20 ccm concentrirtes Ammoniak. Ein nachträglicher Zusatz von Ammoncarbonatlösung war hier nicht erforderlich, da sich das bei der Trennung gewonnene Nickeloxyd stets als vollkommen bleifrei erwies¹⁾. Der erhaltene Bleiniederschlag war flockig (nicht krystallinisch) und wurde zur Wägung wie bei der Trennung von Blei und Kupfer behandelt (siehe weiter oben).

Das ammoniakalische Nickelfiltrat dampft man zur Trockne ein, versetzt darauf mit 15 ccm concentrirter Salzsäure (zur Verjagung der Essigsäure etc.) und trocknet nochmals. Nun löst man von Neuem unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure und filtrirt von ausgeschiedener Kieselsäure ab. Diese Lösung (ca. 250—300 ccm) wird in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, alsdann mit 4 g Hydroxylaminchlorid (in Lösung) und am Ende unter Umrühren mit

¹⁾ Das erhaltene Bleihyperoxydhydrat schliesst seinerseits kein Bleisulfat ein; die vorhandene Schwefelsäure kann in dem ammoniakalischen Filtrat quantitativ bestimmt werden: cf. Journ. f. prakt. Chem., N. F. 45, 111.

60—70 cem einer 15 procentigen reinen Natronlauge versetzt. Der Nickelniederschlag entsteht nicht sofort, sondern erst, wenn die nöthige Menge Natronlauge zugegen und nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit entsprechend lange (3—5 Minuten) gekocht hat. Jetzt verdünnt man wiederum stark mit heissem Wasser, lässt den Niederschlag sich absetzen, decantirt zweckmässig einige Male und bringt erst dann den Niederschlag vollständig auf das Filter, woselbst er mit kochendem Wasser sorgfältig ausgewaschen wird. Zu bemerken ist an dieser Stelle, dass man auch mit Natron allein bei gleichzeitigem Vorhandensein geringer Ammoniakmengen das Nickel vollständig auszufüllen im Stande ist¹⁾. Dieser letztere Niederschlag filtrirt hier aber äusserst langsam ab und lässt sich nur schwierig auswaschen, während im Gegensatz dazu die Hydroxylaminfällung weit vortheilhaftere Eigenschaften aufweist. Der Hydroxylaminniederschlag besitzt nicht den mattgrünen Farbenton der blossen Natronfällung, sondern ist lebhafter und mehr bläulichgrün gefärbt.

Bei obigen Blei-Trennungen ist von uns noch nicht die besondere Wirkung grösserer Ueberschüsse von Wasserstoffhyperoxyd (cf. die Trennung von Blei und Kupfer) studirt worden, auch ist genauer zu untersuchen, wie sich die Bleifällungen in der Wärme und Kochhitze verhalten. Ausser diesen letzteren Versuchen und weiteren Blei-Trennungen beschäftigen uns gegenwärtig die Trennungen des Wismuths vom Kupfer, Cadmium und anderen Metallen, sowie mit Herrn J. Locke zusammen diejenigen des Eisens und Zirkons von Cobalt, Titan und Nickel in ammoniakalischen Lösungen durch Wasserstoffhyperoxyd.

1. Analyse. 0.5653 g Bleinitrat und 0.4186 g Nickelkaliumsulfat gaben = 0.3390 g Bleioxyd = 67.09 pCt. und 0.0710 g Nickeloxyd = 16.96 pCt. (Theorie = 17.10 pCt.)

2. Analyse. 0.4616 g Bleinitrat und 0.4164 g Nickelkaliumsulfat gaben = 0.3100 g Bleioxyd = 67.16 pCt. u. 0.0726 g Nickeloxyd = 17.44 pCt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium. September 1893.

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse I, 264.

451. **Wilhelm Koenigs: Notiz über die Bildung von Trimethylbernsteinsäure aus Camphersäure.**

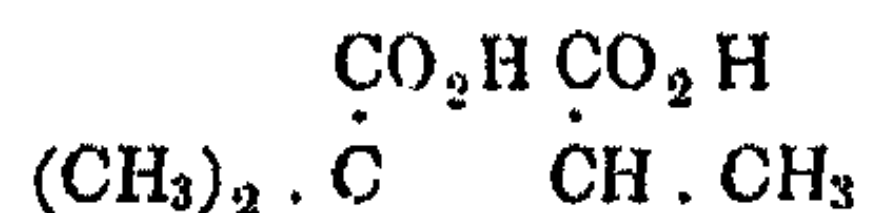
[Mittheilung aus dem ehem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 5. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie vor Kurzem¹⁾ berichtet, habe ich, veranlasst durch die Bildung von Dimethylmalonsäure aus Sulfocamphylsäure, die Oxydation verschiedener dem Campher nächstehender Derivate — und zwar namentlich der Camphersäure und des Campheroxims — in Angriff genommen. Die damals schon ausgesprochene Vermuthung, dass sich unter den zahlreichen Oxydationsproducten eines finden würde, in welchem sich der in der Dimethylmalonsäure enthaltene Atomcomplex $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} : \text{C}_2$ nachweisen liesse, hat sich als richtig erwiesen.

Durch Oxydation der Camphersäure mittels schwefelsaurer Chromsäure-Lösung erhielt ich ausser Camphoronsäure, Essigsäure und Kohlensäure auch geringe Mengen — ca. 3 pCt. — Trimethylbernsteinsäure. Dieselbe Säure bildet sich nun auch neben Isobuttersäure nach neueren Versuchen von J. Bredt²⁾ bei langsamer Destillation der Camphoronsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$, welche bekanntlich ein Hauptproduct der Oxydation des Camphers darstellt, und welche durch weitere Oxydation der Camphersäure und Camphansäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, gewonnen werden kann. Die reichliche Ausbeute an Trimethylbernsteinsäure, welche Bredt bei Destillation der Camphoronsäure erhielt, rechtfertigt die Aufstellung neuer²⁾ Constitutionsformeln für die Camphoronsäure, die Camphan- und Camphersäure, sowie für den Campher

selbst, in welchem dieselbe Atomgruppierung $(\text{CH}_3)_2 \cdot \overset{\text{C}}{\overset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{C}}{\overset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$ angenommen wird, wie sie in der Trimethylbernsteinsäure,



enthalten ist.

¹⁾ Koenigs und Hoerlin, diese Berichte 26, 2044. In dieser Mittheilung muss es S. 2047 in Zeile 12 von unten, in welcher vom Silbersalz der Diaterobinsäure die Rede ist, heissen: »krystallisirt nach ein- bis zweitägigem Stehen« (statt zweistündigem Stehen).

²⁾ Referat über den Vortrag, welchen Hr. Dr. J. Bredt auf der diesjährigen Naturforscher-Versammlung zu Nürnberg gehalten hat, s. Chemiker-Zeitung 17, S. 1385. Hrn. Dr. Bredt bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Ueberreichung der unter seiner Leitung ausgeführten Dissertation des Hrn. A. Helle: »Ein Beitrag zur Constitution der Camphoronsäure«, Bonn, Aug. 1893, in welcher die Spaltung dieser Säure in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure und Kohle eingehender beschrieben ist.

Die Oxydation der Camphersäure führte ich in folgender Weise aus: Auf je 1 g der Säure wurden 5 g Chromsäure, 5 ccm reiner Schwefelsäure und 35—40 ccm Wasser angewandt. Da die Camphersäure sich in dieser Chromsäure-Mischung auch beim Kochen nur unvollständig löst, so wurde dieselbe in möglichst wenig Soda aufgenommen, mit viel Wasser verdünnt und diese Lösung durch einen Tropftrichter ganz allmählich zu dem schwach siedenden Oxydationsgemisch hinzugegeben. Die Oxydation wurde in einem Rundkolben vorgenommen, der mit abwärts gerichtetem Kühler verbunden war, und die Operation wurde so geleitet, dass langsam nahezu ebensoviel Flüssigkeit abdestillirte, als durch den Tropftrichter zuzufloss. Die Oxydation dauerte bei 10 g Camphersäure etwa 12 Stunden; es war dann noch viel Chromsäure unangegriffen, indessen nur sehr wenig Camphersäure mehr vorhanden. Es wurde nun so lange mit Wasserdampf destillirt, bis das Destillat, welches die gebildete Essigsäure und Trimethylbernsteinsäure enthält, nur mehr schwach sauer reagierte.

Ein grosser Theil der Camphersäure scheint zu verbrennen, ein anderer Theil verwandelt sich in Camphoronsäure, welche, abgesehen von der Kohlensäure, unter den Oxydationsproducten überwiegt; ihre Menge betrug etwa 10 pCt. des Ausgangsmaterials. Sie wurde dem Destillationsrückstand nach Reduction der Chromsäure durch Natriumbisulfid und nach einigem Einengen durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen und vermittelst des schwer löslichen Barytsalzes¹⁾ gereinigt. Aus der in Wasser leicht löslichen krystallisirten Säure wurde das Kalksalz und aus diesem das Silbersalz dargestellt, welches 59.24 pCt. Silber enthielt (ber. für $C_7H_{11}Ag_3O_6$ 60.11 pCt. Ag).

Aus dem Filtrat vom camphoronsauren Baryt fiel auf Zusatz von Silbernitrat das beim Erwärmen sich schwärzende Salz einer Säure, die aus Essigäther krystallisirte und bei 220—222° unter Gasentwicklung schmolz. Leider reichte die Menge derselben — etwa $\frac{1}{3}$ pCt. der Camphersäure — zu einer Analyse nicht aus.

Als fernere Nebenproducte treten bei der Oxydation der Camphersäure Essigsäure, welche durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes identificirt wurde, und Trimethylbernsteinsäure auf. Die letztere Säure geht auffallender Weise aus der schwefelsauren Lösung mit den Wasserdämpfen über, wahrscheinlich in Form ihres Anhydrids. Dasselbe Verhalten zeigt übrigens auch nach Auwers und V. Meyer²⁾ die Tetramethylbernsteinsäure.

Zur Gewinnung der Trimethylbernsteinsäure wurde das Destillat mit kochendem Barytwasser übersättigt, von einer geringen Menge Niederschlag abfiltrirt, darauf durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, etwas eingeeengt und mit Silbernitrat versetzt. Der

¹⁾ Kachler, Ann. d. Chem. 159, 292.

²⁾ Diese Berichte 23, 298.

ausgeschiedene weisse, schwer lösliche und beständige Niederschlag wurde zur Entfernung von etwa mit ausgefallenem Silberacetat mit heissem Wasser ausgezogen, darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelsilber wiederholt ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine schön krystallisirte, in Wasser leicht lösliche Säure zurück, welche aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche der Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure entsprechen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procento: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.73, » 7.64.

Aus der krystallisirten Säure wurde durch Fällen der neutralen Barytsalzlösung mit Silbernitrat wiederum das sehr schwer lösliche beständige Silbersalz dargestellt, welches sich als krystallwasserfrei erwies.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}Ag_2O_4$.

Procento: C 22.46, H 2.67, Ag 57.75.

Gef. » » 22.42, 22.24, » 2.80, 2.93, » 57.94, 57.88, 57.93, 57.84.

Eine Trimethylbernsteinsäure vom Schmp. 140°, welche sich durchaus ähnlich verhält wie die von mir aus Camphersäure gewonnene Säure, ist dargestellt worden durch Einwirkung von α -Bromisobuttersäureäther auf Natriummethylmalonsäureäther¹⁾, sowie auf Natrium- α -Cyanpropionsäureäther²⁾, späteres Verseifen und Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure.

Hrn. Dr. P. Walden in Riga bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Vergleichung meiner Säure mit der synthetischen Trimethylbernsteinsäure von Bischoff. Beide Säuren schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig bei 139—140°. Ferner fand Hr. Dr. Walden das elektrische Leitungsvermögen der beiden Säuren so vollkommen übereinstimmend, dass die Identität derselben als erwiesen gelten darf.

Ueber die Fähigkeit der Trimethylbernsteinsäure vom Schmp. 140°, aus schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf überzugehen, habe ich keine Angabe finden können. Vielleicht lässt sich dieses Verhalten verwerthen zur Trennung der synthetisch dargestellten Säure von den gleichzeitig gebildeten Isomeren³⁾.

¹⁾ Bischoff, diese Berichte 24, 1047.

²⁾ Zelinsky und Besredka, ib. 24, 471.

³⁾ Vergl. ausser Bischoff und Zelinsky l. c. auch Auwers und Köbner, diese Berichte 24, 1923.

Schliesslich seien noch kurz die Resultate erwähnt, welche ich bei einigen vorläufigen Versuchen über die Oxydation des Campher-oxims erhalten habe.

Bei längerem Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt war, bildete sich etwas Camphersäure, ferner ein noch nicht genauer untersuchtes stickstoffhaltiges, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Product, welches aus Methylalkohol umkrystallisirt, unscharf bei 215—218° schmolz und bei weiterem Erhitzen rothe Dämpfe und Blausäure entwickelte. Als drittes Oxydationsproduct wurden ca. 10 pCt. einer aus Essigäther krystallisirten, stickstofffreien Säure $C_9H_{14}O_6$ erhalten, welche nach Schmp. 166°, Analyse, Verhalten ihres Barytsalzes und Löslichkeit identisch ist mit der »Isocamphoronsäure«.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.59, » 6.43.

Diese Säure ist von W. Thiel ¹⁾ im Laboratorium von J. Wislicenus aufgefunden worden unter den Oxydationsproducten der Campholensäure; sie entsteht dabei in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. Eine genauere Untersuchung derselben ist von den HHrn. Wislicenus und Thiel in Aussicht gestellt worden.

Bei Oxydation des Campher-oxims in alkalischer Lösung mit Permanganat auf dem Wasserbad liess sich Camphersäure und salpetrige Säure nachweisen.

Bei Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der eifrigen Unterstützung des Hrn. K. Bernhart zu erfreuen.

452. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Paracotoïn.
(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zur Vervollständigung unserer Studien über die verschiedenen in der sogen. Paracotoïnde erhaltenen Körper blieb uns schliesslich noch, nachdem wir die Constitution des Hydrocotoïns, $C_6H_2(OCH_3)_2OH$. CO. C_6H_5 , des Protocotoïns, $C_6H_2(OCH_3)_2OH$. CO. $C_6H_3(O_2CH_2)$, des Methylhydrocotoïns (Benzoylhydrocotoïns), $C_6H_2(OCH_3)_3$. CO. C_6H_5 , und des Methylprotocotoïns (Oxyleucotins), $C_6H_2(OCH_3)_2$. CO. $C_6H_3(O_2H_2)$, dargelegt und das Jobst-Hesse'sche Leucotin als Gemisch von Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn erkannt hatten, das eingehendere Studium des Paracotoïns, für welches Jobst und Hesse die Formel » $C_{15}H_{12}O_6$ « angeben, übrig.

¹⁾ Diese Berichte 26, 926.

Nach unseren mit dem sogenannten Leucotin seinerzeit gemachten Erfahrungen mussten wir selbstverständlich unser Hauptbestreben zunächst darauf richten, uns zu vergewissern, ob das Paracotoïn in der That als chemisches Individuum anzusprechen sei, um sodann mit Sicherheit seine Zusammensetzung und Formel festzustellen.

Die für das Paracotoïn von Jobst-Hesse aufgestellte Formel ist, wie wir zeigen werden, zweifelsohne unrichtig, aber auch die von uns vorgeschlagene besitzt nur einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Wie früher bezogen wir auch jetzt das zu unserer Untersuchung dienende Material von der Firma E. Merk; sein Aussehen und seine Eigenschaften entsprachen vollständig den von Jobst und Hesse für das Paracotoïn¹⁾ beschriebenen. Wir reinigten zum Zweck der Analyse das oben erwähnte Product durch Krystallisiren aus Alkohol und Benzol. Im ersteren Falle erhielten wir nach 12 Krystallisationen ein bei 150—151° schmelzendes Präparat, im zweiten war nach 7 nach einander folgenden Krystallisationen der Schmelzpunkt 149 bis 151°. Jobst und Hesse geben den Schmelzpunkt ihres Productes bei 152° an.

Die Analysen der so auf verschiedene Weise gereinigten Körper ergaben folgende Zahlen:

C 66.38, 66.77. H 4.08, 3.90;

Zahlen, wie man sieht, die durchaus nicht übereinstimmen mit den von Jobst und Hesse gefundenen und in Folge dessen auch mit der von ihnen aufgestellten Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6$ nicht in Einklang zu bringen sind.

	Gefunden von Jobst-Hesse				Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6$
C	67.02	67.42	67.49	67.40	67.85 pCt.
H	3.91	3.87	3.79	3.85	3.57 »

Um uns von der Reinheit unseres Präparates zu überzeugen und gegebenen Falles es von fremden Körpern noch zu befreien, versuchten wir irgend ein Derivat zu erhalten. Unglücklicher Weise giebt das Paracotoïn nun weder Acetyl- noch Benzoylderivate, es enthält keine Methoxylgruppe und scheint auch nicht mit Hydroxylamin sich zu verbinden. Mit wässriger Kalilauge gekocht, löst es sich unter theilweiser Zersetzung, denn wie schon Jobst-Hesse beobachteten und auch wir fanden, bilden sich kleine Mengen eines Körpers, den sie »Paracumarhydrin« nannten, welcher aber, wie wir nachwiesen, als Acetopiperon, $\text{-(CH}_2\text{O}_2\text{)C}_6\text{H}_3\text{.CO.CH}_3$ aufzufassen ist.

Der grösste Theil des Paracotoïns verwandelt sich aber beim Kochen mit Kalilauge nach den erwähnten Autoren in Paracotoïnsäure; indessen dieser Körper, den Jobst-Hesse in Form eines

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 31.

gelben amorphen Pulvers analysirten, eignet sich sicher noch weniger als die Muttersubstanz, um daraus mit Sicherheit die Zusammensetzung und eine Formel zu berechnen.

Wir haben nun gefunden, dass das Paracotoïn im Stande ist, Bromwasserstoff zu addiren. Trägt man z. B. 1 g fein gepulverter Substanz in ein Gefäss mit Glasstopfen, das etwa 10 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure enthält, ein und schüttelt stark, so färbt sich die Flüssigkeit nach Braun hin und nach kurzer Zeit geseht der ganze Fläschcheninhalt zu einer halbfesten, aus gelben Nadeln bestehenden Masse. Filtrirt und über Aetzkalk getrocknet, verlieren sie Bromwasserstoffsäure, in Folge dessen das so erhaltene Product nicht analysirbar ist.

Es diene uns indessen gut dazu, um die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz noch ein Mal zu bestätigen. Zu diesem Zweck behandelten wir die Krystalle mit Wasser, welches sie sofort zersetzte und krystallisirten das erhaltene Product aus Alkohol um. Wir erhielten so das Paracotoïn in gelben bei 151—152° schmelzenden Blättchen, die bei der Analyse uns Zahlen lieferten, die wenig verschieden sind von den oben erwähnten beiden ersten Analysen.

Alle diese Analysen führen zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$, die wir auch in Folge weiterer unten noch zu beschreibender Versuche als den wahrscheinlichsten Ausdruck der Zusammensetzung des Paracotoïns ansehen.

Analysen: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$.

Procente: C 66.66, H 3.70.

Gef. » » 66.38, 66.77, 66.45, » 4.08, 3.90, 3.65.

1. Aus Alkohol krystallisirt.
2. Aus Benzol krystallisirt.
3. Mit Bromwasserstoff behandelt, wie oben beschrieben.

Obige Formel wurde auch noch weiter durch die Moleculargewichtsbestimmung bestätigt. Das durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte Product gab nach der Gefrierpunktmethode in essigsaurer Lösung folgendes Resultat:

Moleculargewicht. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$

216

Gefunden 196

Da das Paracotoïn nur wenig löslich in Benzol und Eisessig ist, haben wir noch eine Bestimmung nach der Siedemethode in Aceton ausgeführt:

Moleculargewicht. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$

216

Gefunden 250

Das auf die oben beschriebene Weise gereinigte Paracotoïn besitzt alle schon von Jobst-Hesse angegebenen Eigenschaften. Es ist mässig löslich in Aether, Chloroform, heissem Alkohol, Aceton,

Benzol und Eisessig. Auch in heissem Wasser ist es etwas löslich, aber wie bei der Behandlung in der Wärme mit den Alkalien, so hat auch hier durch längeres Kochen eine theilweise Zersetzung statt, denn die kochende Lösung riecht nach Acetopiperon.

Dinitroparacotoïn.

Fast alle in dieser unserer Abhandlung beschriebenen Versuche haben den einzigen Zweck, unsere für das Paracotoïn aufgestellte Formel noch weiter zu bestätigen. Hierzu eignet sich nun besonders gut das durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehende Product. Jobst und Hesse beobachteten schon die Bildung eines Nitroderivats, ohne es indess näher zu untersuchen.

Man trägt nach und nach vorsichtig das Paracotoïn in conc. Salpetersäure ($d = 1.42$) ein, unter Anwendung von 10 ccm Säure auf je 1 g Paracotoïn, erhitzt die rothbraune entstandene Lösung während einiger Minuten kurz auf dem Wasserbade und erhält dann beim Abkühlen eine gelbe, krystallinische Masse. Die weitere Reinigung derselben ist nicht ohne Schwierigkeiten; man erreicht den Zweck am besten, indem man das Product zuerst aus Aceton, worin es sehr löslich ist, dann aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt. So erhält man schliesslich goldgelbe, schöne, bei 195° schmelzende Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_6(NO_2)_2O_4$ entspricht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_6N_2O_8$.

Procente: C 47.06, H 1.96, N 9.15.

Gef. » » 46.97, 46.70, » 2.11, 2.29, » 9.43.

Dinitroparacotoïn ist leicht löslich in Aether, Aceton, Essigäther und Eisessig, weniger löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Bromparacotoïn.

Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes Paracotoïn erhielten Jobst und Hesse ein scharlachroth gefärbtes Additionsproduct, das unter Bromwasserstoffverlust leicht sich zersetzte. Für die bei 100° getrocknete Substanz, die hierbei eine chromgrüne (!) Farbe angenommen hatte, stellten die beiden Autoren die von vornherein wenig wahrscheinlich erscheinende Formel $C_{38}H_{21}Br_3O_{12}$ auf. Sie beobachteten ferner, dass ihr gebromtes Product, mit Kalihydrat gekocht, genau wie das Paracotoïn Acetopiperon liefert.

Wir haben nun die Versuche der beiden Herren wiederholt, sind dabei aber, wie leicht vorauszusehen war, zu etwas verschiedenen Resultaten gelangt. Behandelt man eine 10procentige Lösung von Paracotoïn in Chloroform, die auf 0° abgekühlt ist, mit überschüssigem Brom, so wird dieses absorbirt, indem sogleich ein tiefgelber Niederschlag entsteht. Der so erhaltene Körper ist sicher

ein Additionsproduct, indessen so wenig beständig, dass an ein Analysiren nicht zu denken ist. An der Luft, auch wenn man ihn rasch filtrirt, verliert er freiwillig Bromwasserstoff. Wir haben den vom Chloroform möglichst getrennten Körper daher direct mit Schwefligsäurelösung behandelt und die entstandene weisse Masse aus Alkohol, worin sie nur wenig löslich ist, umkrystallisirt. Das ursprüngliche Additionsproduct verwandelt sich so in ein Monobromparacotoïn, das sich aus Alkohol in dicken, diamantglänzenden, bei 200—201° schmelzenden Krystallen abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_7BrO_4$.

Procente: C 48.82, H 2.37, Br 27.11.

Gef. » » 48.53, » 2.76, » 27.76.

Auch unser Product besass die Eigenschaft, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge nach Acetopiperon zu riechen. Das Brom ist also nicht in jenen Theil des Moleküls des Paracotoïns eingetreten, der beim Kochen mit Alkalien obige Verbindung entstehen lässt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ist ohne Einwirkung auf Paracotoïn; erhitzt man sie indessen ohne weiteres Lösungsmittel direct, so erhält man eine neue Verbindung. Wir erwärmten 2 g Paracotoïn mit überschüssigem Phenylhydrazin in einem Proberöhrchen in einem Metallbad während einiger Minuten. Die durch das Kochen wenig gefärbte Schmelze wurde mit überschüssigem Eisessig versetzt und sodann in Wasser gegossen. Die sich abscheidende, gelbliche flockige Fällung wurde aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielten wir weisse Warzen, die aus feinen Nadelchen bestanden und bei 200—201° schmolzen. Die alkoholische Lösung derselben besass eine schwache blaue Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_4O_3$.

Procente: C 69.56, H 5.31, N 13.52.

Gef. » » 69.35, » 5.46, » 13.47.

Nimmt man für das Paracotoïn die sehr wahrscheinliche Formel $C_{12}H_8O_4$ an, so liesse sich die Bildung dieses Körpers durch die folgende Gleichung erklären:



Einwirkung von Anilin.

In ähnlicher Weise wie Phenylhydrazin wirkt auch Anilin, nur dass in diesem Fall kein Wasser austritt. In derselben Weise wie oben beschrieben, wurde Anilin mit Paracotoïn erhitzt, nur wurde das Erhitzen etwas länger fortgesetzt. Das schliesslich aus Alkohol umkrystallisirte Product besteht aus weissen, bei 162° schmelzenden Warzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2O_4$.

Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.96.

Gef. » » 71.40, » 5.72, » 7.08, 7.19.

Dieses Anilid würde entstanden sein durch Addition zweier Moleküle Anilin:



Einwirkung von Kalihydrat.

Schon vorher erwähnten wir, dass das Paracotoïn beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zum geringeren Theil in Acetopiperon zerfällt, der weitaus grösste Theil indessen löst sich auf und zwar in Form einer Verbindung, die Jobst und Hesse Paracotoïnsäure nannten, die wir jedoch vergebens uns bemühten, im Zustande genügender Reinheit zu erhalten. Eine analoge Zersetzung findet übrigens noch statt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, nur beobachtet man in diesem Fall nicht das Auftreten von Acetopiperon; aus der alkalischen Lösung lässt sich indessen in gleicher Weise ein saurer Körper, ähnlich dem, den man beim Kochen mit wässriger Kalilauge erhält, gewinnen.

Schmilzt man das Paracotoïn mit Kalihydrat, so hat eine tiefere Zersetzung statt und man erhält als Hauptproduct: Piperonylsäure. Jobst und Hesse, die die Schmelze augenscheinlich zu weit getrieben haben, geben an, Protocatechusäure, Ameisensäure und eine kohlige Masse erhalten zu haben.

Wir erhitzen 5 Th. Stangenkali mit 1 Th. Paracotoïn, bis die geschmolzene Masse sich braun färbte und die Entwicklung von Wasserstoff begann. Beim Beginn der Schmelze beobachteten wir auch hier die Dämpfe von Acetopiperon. Die Producte der Schmelze waren, wie wir schon sagten, hauptsächlich Piperonylsäure, die an ihrem Schmelzpunkt 228° und sonstigen Eigenschaften leicht erkennbar war, und in zweiter Linie etwas Protocatechusäure. Kohlige Materie beobachteten wir nicht, dagegen konnten wir ausser Ameisensäure die Gegenwart höherer Fettsäuren (Buttersäure?) constatiren.

Das Paracotoïn enthält also zweifelsohne den Piperonylsäurerest, und seine Formel liesse sich daher in folgender Weise schreiben:



Ob in ihm eine Carbonylgruppe in Ketonform enthalten ist, konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen. Es scheint, als ob im Paracotoïn eine Verbindung lactonartiger Natur vorliege, in der, falls die von uns angenommene Formel richtig ist, die Seitenkette — $C_5H_5O_2$ — zwei doppelte Bindungen enthalten müsste. Dies wird wahrscheinlich gemacht auch durch die schon erwähnte Eigenschaft, mit Brom und Bromwasserstoff Additionsproducte zu bilden.

Ohne Zweifel ist das Paracotoïn ein interessanter Körper, der in seinen chemischen Eigenschaften durchaus abweicht von den übrigen

in der Paracotorinde enthaltenen Derivaten: sein hoher Preis gestattet uns indessen vor der Hand nicht, sein Studium weiter fortzusetzen.

Dimethylparacotoïn.

Diesen merkwürdigen Körper erhielten wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf Paracotoïn bei Gegenwart von Kalihydrat. Merkwürdig bezeichnen wir ihn insofern, als die beiden Methyle in ihm nicht in Form von Methoxylgruppen enthalten sind, oder wenigstens nach der bekannten Zeisel'schen Methode sich nicht nachweisen lassen, denn das Dimethylparacotoïn giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl ab.

Behufs Darstellung dieser neuen Verbindung fügten wir 10 g Paracotoïn zu einer Lösung von 15 g Kalihydrat in 75 ccm Methylalkohol und gaben zu dieser braunen, stark abgekühlten Flüssigkeit 45 g Jodmethyl. Der dies Gemisch enthaltende Kolben war mit einem langen Kühler verbunden, an welchem letzterem sich seinerseits wieder ein Glasrohr anschloss, das ungefähr 40 cm in Quecksilber tauchte. Die Reaction beginnt langsam von selbst; damit sie nicht zu heftig werde, muss man für gute Kühlung des Kolbens Sorge tragen. Nach einigen Stunden beginnt man vorsichtig im lauen Wasserbad zu erwärmen, um später, wenn die Hauptreaction beendet ist, direct zu kochen. Nach etwa 4 bis 5 Stunden ist die Einwirkung beendet und die über dem ausgeschiedenen Jodkalium stehende alkoholische Lösung ist nahezu farblos geworden. Der Alkohol wird nun abdestillirt und der Kolbenrückstand mit Wasser versetzt. Die harzartige Fällung besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher von einem dickölgigen Nebenproduct, das beim späteren Umkrystallisiren in den ersten Mutterlaugen bleibt, herrührt. Das Rohproduct wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und erhält man so hervorragend schöne, glänzende, gelbgefärbte, geruchlose, bei 141° schmelzende Krystalle. Die Ausbeute ist befriedigend. Die Analyse führte zur Formel: $C_{14}H_{12}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. » » 68.66, » 5.02.

und werde auch noch weiter durch die Bestimmung des Moleculargewichts in Eisessig bestätigt.

Moleculargewicht: Ber. 244.

Gef. 249.

Dieser Körper enthält nun, wie aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, zwei Methyle mehr als das Paracotoïn, aber augenscheinlich sind diese an Sauerstoff nicht in der Form von Aether gebunden: die Ausführung der bekannten Zeisel'schen Methode ergibt ein durchaus negatives Resultat.

Dimethylparacotoïn ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, hauptsächlich in der Wärme, es ist unlöslich in Wasser. Aus Alkohol erhält man unschwer grosse, schön ausgebildete Krystalle, die unser Freund, Hr. Prof. G. B. Negri in Genua eingehend untersucht hat. Derselbe theilte uns mit¹⁾.

Krystalssystem: monoklin.

$$a : b : c = 2.1771 : 1 : 0.6159.$$

$$\beta = 88^{\circ} 43' \frac{1}{2}.$$

Beobachtete Formen: (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}11$) (321).

Ofters vorkommende Combinationen:

1a. (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}11$) (321).

2a. (101) (210) (111) ($\bar{1}11$) (321).

3a. (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}11$).

Dimethylparacotoïn löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Grünfärbung, diese Färbung schlägt später nach schmutzig-braun um; auf Zusatz von Wasser erhält man eine weissliche Fällung. Mit Salpetersäure liefert es ein Nitroproduct, das indessen nur schwer sich reinigen lässt. Phenylhydrazin reagirt nicht mit Dimethylparacotoïn, weder in essigsaurer Lösung, noch auch beim directen Erhitzen ohne weiteres Lösungsmittel: in beiden Fällen erhält man die Muttersubstanz unverändert wieder.

Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erhält man ein sehr unbeständiges Additionsproduct; in gleicher Weise verhält es sich zu Brom. Behandelt man unter Abkühlung eine Chloroformlösung des Dimethylparacotoïns mit Brom, so erhält man eine ziegelrothe sehr unbeständige Fällung; dieselbe wird, mit schwefliger Säurelösung behandelt, sogleich weiss und liefert aus Alkohol umkrystallisirt wieder die ursprünglichen bei 141° schmelzenden Krystalle der Muttersubstanz. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man auf die warme Chloroformlösung Brom einwirken lässt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.91.

Gef. » » 68.77, » 4.97.

In beiden Fällen bildet sich augenscheinlich als Hauptproduct ein Bromür, das aber durch Einwirkung der schwefligen Säure sein ganzes Halogen wieder abgibt und die unveränderte Muttersubstanz liefert.

Sehr interessant ist schliesslich das Verhalten des Dimethylparacotoïns zu Kalilauge. Kocht man z. B. 3 g mit 50 cem einer 25procentiger Kalilauge, so löst sich das Dimethylparacotoïn in der alkalischen Flüssigkeit, gleichzeitig beobachtet man aber das Auftreten

¹⁾ Für die weiteren krystall. Details siehe Gazz. chim. 23 [2], 194.

eines Aldehydgeruchs und die Bildung eines schweren Oeles, das sich am Boden des Kolbens abscheidet. Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf geht zuerst ein Oel von Tiglinaldehyd-ähnlichem Geruch über, dann aber sogleich erstarren die übergehenden Oeltropfen in Form einer weissen krystallinischen Masse. Die Ausbeute an letzterer ist befriedigend: aus 3 g Dimethylparacotoïn erhielten wir ungefähr 2 g. Der so erhaltene Körper lässt sich leicht aus Petroleumäther weiter reinigen und liefert farblose bei 38,5° schmelzende Krystalle. Die Analyse führte zur Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$,
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Procento: C 67.41, H 5.62.

Gef. » » 67.47, » 5.59.

und der Körper besass alle Eigenschaften einer im vorigen Jahre von Angeli durch längeres Kochen des Diisonitrosoisosalicylperoxyds¹⁾ mit Zink und Essigsäure erhaltenen Substanz. Dieser, welche ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach ein Keton ist, kann nach Angeli nur eine der beiden Formeln: $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ oder $(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ zukommen.

Angeli giebt der ersteren Formel den Vorzug. Wir glauben, dass die zweite indessen mehr dem in Rede stehenden Product entspräche, weil durch sie leichter seine Entstehung aus dem Dimethylparacotoïn sich erklären lässt. In derselben Weise wie man aus dem Paracotoïn Acetopiperon erhält, gelangt man vom Dimethylparacotoïn zu seinem Homologen, dem Propiopiperon, oder nach Angeli Homoacetopiperon:



Die Bildung dieser interessanten Verbindung stimmt mit der Thatsache überein, dass das Paracotoïn bei der Einwirkung von Jodmethyl zwei Methylreste aufnimmt, die nicht in der Form von Aether in der Molekel vorhanden sind: augenscheinlich sind sie an Kohlenstoff gebunden.

Ausser Homoacetopiperon scheint sich bei der Einwirkung von Kalilauge auf Dimethylparacotoïn der oben erwähnte Aldehyd und eine Säure, die natürlich in der alkalischen Flüssigkeit bleibt, zu bilden. Es war uns indessen nicht möglich, diese weiteren Spaltungsproducte in genügender Menge zu erhalten, um sie weiter zu charakterisiren und ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

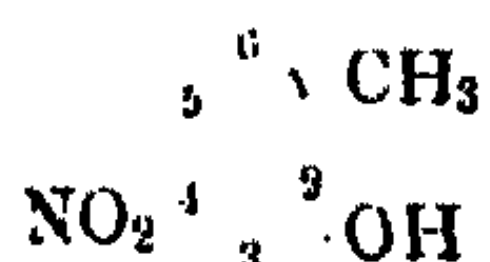
Unsere schon vor einiger Zeit begonnene Untersuchung über das wahre Cotoïn, mit welcher wir unsere Studien über die verschiedenen Cotorindenkörper zu beendigen gedenken, wird in nächster Zeit erscheinen.

¹⁾ Gaz. chim. 22 (II), 181.

453. O. Michel und E. Grandmougin: Ueber das Meta-nitroorthokresol (Nitro . 4 . methyl . 1 . benzenol . 2 .) und Derivate desselben ¹⁾).

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule Mülhausen i/E.]
(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vorliegende Abhandlung bezweckt die Verhältnisse bei der Indazolbildung aus Nitrotoluidin, Schmp. 107^o, aufzuklären, eine schärfere Trennungsmethode des gleichzeitig gebildeten Nitroindazols und Nitrokresols anzuführen, sowie das ursprünglich von E. Noelting und A. Collin ²⁾ entdeckte Nitrokresol:



und dessen Derivate zu studiren.

Trennung des Nitrokresols vom Nitroindazol.

Die früher ausgeführte Trennung ³⁾ durch fractionirte Krystallisation ist etwas mühsam und langwierig und liefert nur das Nitroindazol leicht in reinem Zustande. Viel einfacher gelangt man zum Ziel, wenn man sich auf die verschiedenen sauren Eigenschaften der beiden in der Reaction gebildeten Körper stützt; das Nitroindazol ist weniger sauer als das Nitrokresol und wird daher beim Neutralisiren einer alkalischen Lösung des Gemisches beider Verbindungen mittels einer schwachen Säure zuerst ausgefällt.

Die ursprünglich versuchte Essigsäure führte zu keinem Ziel, während die von Hrn. Noelting vorgeschlagene Kohlensäure sich vortrefflich bewährte.

15 g des, wie früher beschrieben ⁴⁾, zu erhaltenden Gemisches von Nitroindazol und Nitrokresol wird in ca. 300 ccm Wasser und

¹⁾ Gelegentlich unserer Untersuchungen über Indazolabkömmlinge waren wir auf Grund einer noch unvollkommenen Trennungsmethode zu dem Resultat gelangt, dass beim Einfließenlassen der Nitritlösung in die kochend heisse saure Lösung des Nitrotoluidins, Schmp. 107^o, nur das entsprechende Nitrokresol gebildet wird. Wie sich später bei einer sorgfältigen Wiederholung des Versuches unter Zuhilfenahme einer besseren Trennungsmethode zeigte, bildet sich selbst unter diesen Bedingungen stets etwas Nitroindazol. Auf unsere Veranlassung hin haben sich die Herren O. Michel und E. Grandmougin daher der Mühe unterzogen, die einschlägigen Verhältnisse bei der Indazolbildung aus Nitrotoluidin nochmals zu prüfen und berichten dieselben über ihre Versuche in obiger Abhandlung. (Witt, Noelting und Grandmougin.)

²⁾ Diese Berichte 16, 269. ³⁾ Diese Berichte 23, 3635.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 3636.

9.5—10 cem 30 proc. Natronlauge heiss aufgelöst, warm filtrirt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und Kohlensäure eingeleitet, die eine hellgelbe Fällung von fast reinem Nitroindazol verursacht, von der abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat kann das Nitrokresol mit Hilfe einer Mineralsäure abgeschieden werden. Bei allzu langem Einleiten von Kohlensäure kann etwas Nitrokresol mit dem Nitroindazol ausgefällt werden, es empfiehlt sich daher, nur so lange einzuleiten, als eine Vermehrung des Niederschlags ersichtlich ist und keine nennenswerthe Fällung mehr in einer filtrirten Probe erzeugt wird, hierauf zu filtriren, nochmals mit Kohlensäure zu sättigen, u. s. f. bis die Kohlensäure keinen Niederschlag mehr bewirkt (die letzten Fractionen sind mittels der Schmelzpunktsprobe auf ihre Reinheit zu prüfen) und nun das Nitrokresol mit einer Mineralsäure auszufällen.

Mit geringer Uebung ist die Trennung auf diese Art rasch und sicher zu bewerkstelligen¹⁾.

Das Nitroindazol wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, das Nitrokresol, wie später ausgeführt, gereinigt.

Gebildete Mengen von Nitrokresol und Nitroindazol bei der Zersetzung von Diazonitrotolnol.

Mit Hilfe der eben erläuterten Trennungsmethode war diese Bestimmung leichter und genauer wie früher.

Es würde zu weit führen die gemachten Versuche ausführlich mitzuthellen — wir werden uns mit den Resultaten begnügen.

Die früher angegebenen Verhältnisse²⁾ haben sich bewährt — grösserer Ueberschuss an Nitrit ist schädlich.

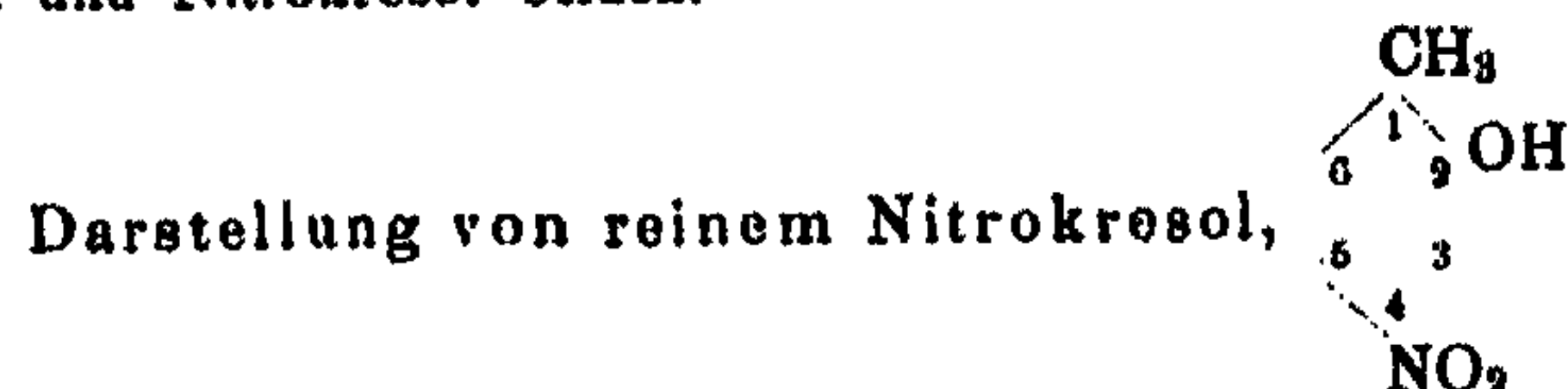
Bei Einfliessenlassen der Nitritlösung in die siedende Lösung des Nitrotoluidinsulfats bilden sich ca. 85 pCt. angewandten Nitrotoluidins des Gemisches von Nitroindazol und Nitrokresol [das direct auskrystallisirende Product wurde als solches gewogen; das Product der Mutterlaugen wurde mit Hilfe von Bromwasser abgeschieden, das bromirte Product gewogen und auf Nitrokresol umgerechnet, was einen kleinen Fehler ausmacht, da die sauren Mutterlaugen ebenfalls Nitroindazol (M.-G. = 163) enthalten, das durch Brom in ein Monosubstitutionsproduct³⁾ (M.-G. = 242) umgewandelt wird, während das Nitrokresol (M.-G. = 153) ein Bibromderivat (M.-G. = 310) liefert] und 15 pCt. unlösliche, harzige Verbindungen.

Das direct auskrystallisirende Product enthält immerhin noch 30 pCt. Nitroindazol neben 70 pCt. Nitrokresol.

¹⁾ Das Nitroindazol besitzt eine immerhin nicht unbedeutende Löslichkeit in verdünnten Säuren, auch hierauf liesse sich eine allerdings nicht sehr praktische Trennungsmethode gründen.

²⁾ Diese Berichte 23, 3636. ³⁾ loc. cit.

Wird das Nitrotoluidin regelrecht diazotirt und die Diazolösung langsam erwärmt, so bildet sich noch viel mehr Nitroindazol — es dürften sich unter diesen Bedingungen annähernd gleiche Theile Nitroindazol und Nitrokresol bilden.



Es erhellt aus dem vorhergehenden, dass dieselbe gar nicht so leicht war, wie ursprünglich gedacht. Am besten geht man von dem beim Einfließenlassen der Nitritlösung in die siedende Lösung des Nitrotoluidinsulfats erhaltenen Gemische aus, das zweimal der Kohlensäuretrennung unterworfen wird.

Die zweite Fällung mit Kohlensäure erzeugt keinen Niederschlag mehr. Das mit Salzsäure abgeschiedene und hierauf getrocknete Nitrokresol wird acetylirt (siehe weiter unten), das Acetylproduct mit Dampf destillirt, wobei das leicht flüchtige Acetylnitrokresol übergeht, das beinahe nicht flüchtige Acetylnitroindazol zurückbleibt; das überdestillirte Product wird mit verdünnter Lauge verseift, und das mit Säure abgeschiedene Nitrokresol aus Wasser (einmal auch aus verdünnter Schwefelsäure um auch die letzten Spuren von Nitroindazol zu entfernen) bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Man erhält es so in schwachgelblichen, scharf bei 118° schmelzenden Nadeln ¹⁾ (Noelting und Collin ²⁾ fanden 106—108°).

Analyse: Ber. für C₇H₇NO₃.

Procento: N 9.15.

Gef. » » 9.03.

Acetylnitrokresol.

Nach der üblichen Methode erhältlich: durch einstündiges Erhitzen des ganz trocknen Nitrokresols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Leicht löslich in den meisten Solvienten, ebenfalls in kochendem Wasser. Mit Wasserdampf leicht flüchtige glänzende weisse Nadeln, Schmp. 74°.

Analyse: Ber. für C₉H₉NO₄.

Procento: N 7.18.

Gef. » » 7.20.

¹⁾ Die wässrige Auflösung in Glasgefäßen ist nahezu farblos, in Porcellan-gefäßen roth-orange, was offenbar auf der Bildung eines Alkalisalzes beruht, da die betreffende Färbung durch Zusatz von Säure verschwindet.

²⁾ Diese Berichte 17, 269.

Benzoylnitrokresol.

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Nitrokresolnatriums mit Benzoylchlorid. In kaltem Alkohol wenig löslich, in siedendem leicht. Aus demselben in weissen, seidenglänzenden feinen Nadeln erhältlich, Schmp. 126°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_4$.

Procente: N 5.45.

Gef. » » 5.73.

Dibromnitrokresol

wurde schon von Noeltig und Collin beschrieben¹⁾, die es durch Zugabe von überschüssigem Bromwasser zu den Mutterlaugen des Nitrokresols isolirten. Das erhaltene Product war offenbar nicht ganz rein und enthielt sehr wahrscheinlich Bromnitroindazol. Zur Darstellung des reinen Productes löst man am besten nitroindazol-freies Nitrokresol in sehr wenig Eisessig auf, fügt etwas über 2 Mol. Brom hinzu und giesst nach halbstündigem Stehen in viel Wasser. Das ursprünglich ölige Product erstarrt bald. Ebenso verhält es sich, wenn man Bromwasser zu einer Nitrokresollösung zufügt, das Brom-product scheidet sich zunächst geschmolzen aus, erstarrt aber nach einiger Zeit.

Aus Ligroin, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in gelblichen Nadeln erhältlich; Schmelzpunkt 115° (Noeltig und Collin: 91—92°).

Acetyldibromnitrokresol.

In bekannter Weise leicht erhältlich. Ursprünglich flüssig, dann fest. In den meisten Solventen leicht löslich. Aus Alkohol in körnigen, kurzen, weissen Prismen, Schmelzpunkt 127°.

Analyse: Ber. für $C_9H_7Br_2NO_4$.

Procente: N 3.97.

Gef. » » 4.05.

Nitrotoluol-azo-nitrokresol.

Wir haben ebenfalls diazotirtes Nitrotoluidin, Schmelzpunkt 107°, auf unser Nitrokresol einwirken lassen. Wir konnten nur zwei Monazoverbindungen: die Ortho- und die Paraverbindung isoliren. — Die Disazoverbindung scheint sich selbst bei Einwirkung von zwei Molekülen Diazonitrotoluidin unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht zu bilden.

Die Diazotirung des Nitrotoluidins geschieht in der schon beschriebenen Weise²⁾, die Copulirung mit dem Nitrokresol in kalter alkalischer Lösung; die tiefrothe alkalische Lösung, die einen geringen

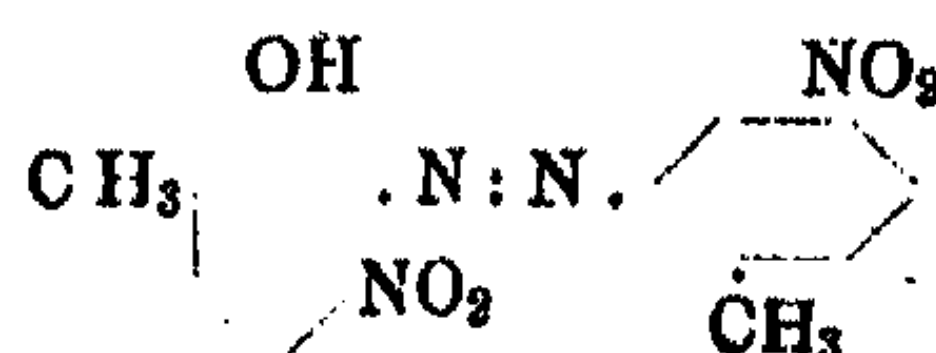
¹⁾ Diese Berichte 17, 270.

²⁾ Diese Berichte 24, 269. Diese Berichte 28, 3636.

rothen Niederschlag enthält, wird nach 24stündigem Stehen angesäuert, der gelbe Niederschlag filtrirt und mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen (um event. Nitrokresol und Nitroindazol zu entfernen) und hierauf auf dem Wasserbade scharf getrocknet.

Das Mengenverhältniss der Ortho- und der Paraazoverbindung scheint nicht immer dasselbe zu sein und von den Darstellungsbedingungen abzuhängen, bei überschüssiger Diazoverbindung scheint mehr der Orthoverbindung zu entstehen; die Trennung erfolgt am besten durch Krystallisation aus Anilin unter Zusatz von Alkohol resp. mit Hilfe dieses letzteren und erhält am besten aus den Eigenschaften der nachfolgend beschriebenen Verbindungen.

Orthoazonitrotoluolnitrokresol,



Ist in wässriger Natronlauge selbst beim Kochen unlöslich — daher ohne Zweifel die Orthoazoverbindung —, in Alkohol beinahe unlöslich, krystallisirt sehr gut aus Anilin mit oder ohne Alkoholzusatz in braunen verfilzten Nadeln, die sich gegen 250—260° unter Schwärzung und Gasentwicklung zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löslich, beim Verdünnen mit wenig Wasser röthlich, durch einen Ueberschuss abgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_4O_6$.

Procente: N 17.72.

Gef. » » 17.44, 18.23.

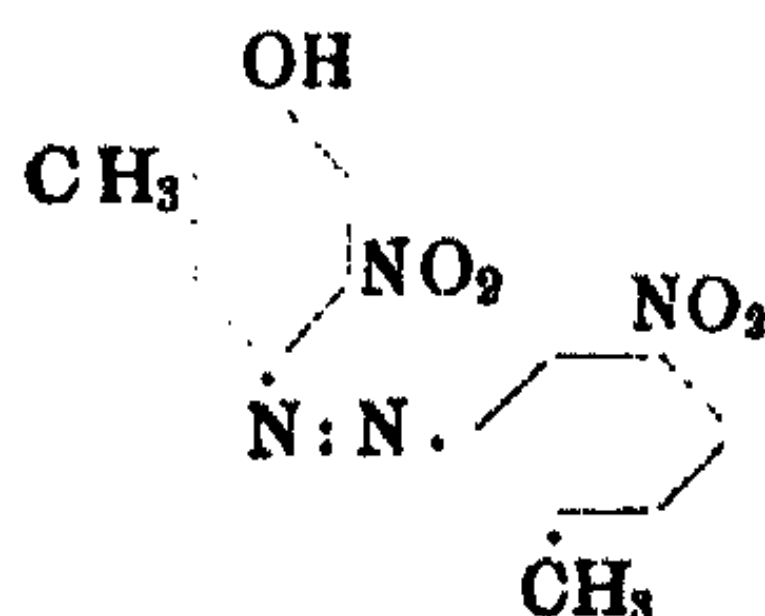
Die Acetylverbindung wird durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Schwer in Benzol, Toluol und Alkohol löslich, leicht in siedendem Eisessig, und daraus in spitzen, tiefbraunen Nadeln erhältlich, Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_6$.

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.58.

Das Paraazonitrotoluolnitrokresol,



löst sich hingegen mit Leichtigkeit in warmer verdünnter Natronlauge auf, die Lösung gerinnt beim Erkalten, ebenso ist es in Natriumäthylat löslich.

Ist in den meisten Solventen viel leichter löslich wie die Ortho-Verbindung, so in siedendem Alkohol, aus dem man es in gelben Nadeln erhält (gelbe Lösung), in Anilin äusserst leicht (rothe Lösung) und krystallisirt hieraus in rothen, glänzenden Nadeln, ebenfalls in siedendem Eisessig löslich, in Benzol wenig. Das aus Alkohol krystallisirte Product erweicht gegen 250—255° und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 260—270°.

In concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_6$.

Procente: N 17.72.

Gef. » » 18.29.

Die Acetylverbindung bildet aus Eisessig krystallisirt glänzende, flache, gelb-orange Nadeln, Schmelzpunkt 211°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Benzol, Toluol, wenig in Alkohol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen sind gelb-orange.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_6$.

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.75.

454. C. Graebe: Ueber die Farbe des Acenaphtylens.

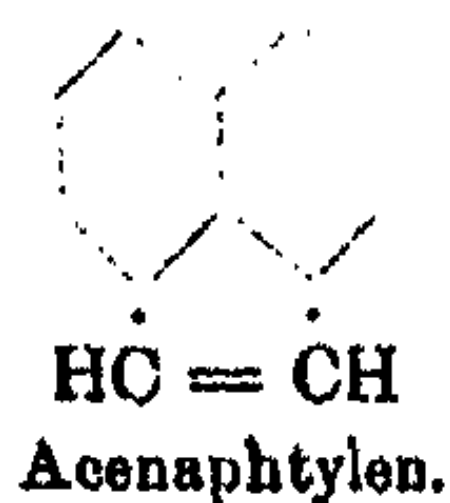
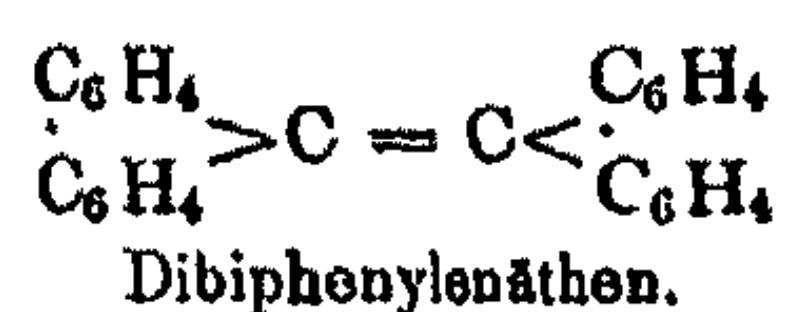
(Eingegangen am 9. October.)

Zu den Kohlenwasserstoffen, welche, meiner Ansicht nach, als deutlich gefärbt anzusehen sind, gehört das Acenaphtylen. Die Entdecker desselben, Behr und van Dorp, geben an, dass es in Blättchen von goldgelber Farbe krystallisire, fügen aber hinzu: »es ist nicht wahrscheinlich, dass letztere dem Körper eigenthümlich ist; bis jetzt war aber bei mehrmaligem Umkrystallisiren eine Abnahme der Färbung nicht zu bemerken«. Blumenthal, der denselben Kohlenwasserstoff später untersuchte, giebt an: »Acenaphten krystallisirt in gelblich gefärbten Tafeln; den Kohlenwasserstoff ganz weiss zu erhalten gelang bis jetzt niemals«.

Bei einer Reihe von Oxydationsversuchen des Acenaphtens wurde sowohl von mir wie von Hrn. D. Gfeller wiederholt Acenaphtylen als Nebenproduct erhalten und immer besass es dieselbe goldgelbe Farbe. Schmilzt man es mit Acenaphten zusammen und destillirt dann das Gemenge mit Wasserdampf, so geht anfangs als Hauptproduct gelbes Acenaphtylen und dann farbloses Acenaphten über. Es spricht dies dafür, dass die Färbung für das erstere charakteristisch ist. Um eine weitere Stütze für diese Ansicht aufzufinden, habe ich das Acenaphtylen aus seiner Bromverbindung in gleicher Weise

regenerirt, wie den rothen Kohlenwasserstoff, das Dibiphenyläthen¹⁾ aus dem farblosen Bromadditionsproduct desselben. Das nach Blumenthal dargestellte und durch sorgfältigstes Krystallisiren ganz farblos erhaltene Acenaphtylenbromid wurde in Toluol gelöst und mit Natrium erwärmt. Die Lösung nahm rasch eine gelbe Farbe an, und es bildete sich Bromnatrium. Nach dem Abdestilliren des Toluols lieferte der Rückstand beim Destilliren mit Wasserdampf die charakteristischen, goldgelben Blättchen des Acenaphtylens.

Hiernach erscheint mir die Ansicht, dass das Acenaphtylen ein gefärbter Körper sei, höchst wahrscheinlich. Da nun Acenaphten sowie Acenaphtylenbromid farblos sind, so wird das Gefärbtsein des Acenaphtylens wie das des rothen Kohlenwasserstoffs, des Dibiphenyläthens, in erster Linie durch den Atomcomplex, $>C = C<$, bedingt.



In zweiter Linie sind die Gruppen, welche den Wasserstoff in Aethylen ersetzen, von Einfluss, wie dies aus dem Nichtgefärbtsein von Diphenyläthen und Tetraphenyläthen hervorgeht. In ähnlicher Weise, wie ich dies früher für die Biphenylgruppen des rothen Kohlenwasserstoffs angenommen habe, würde dies also auch für das 1.8-Naphtylen der Fall sein.

Armstrong²⁾ hat die jetzt für Chinon und die meisten Farbstoffe angenommenen Anschauungen auch auf das Dibiphenyläthen ausgedehnt. Mir scheint aber, dass die von ihm aufgestellte Formel für diesen Kohlenwasserstoff die bekannten chemischen Thatsachen nicht in so ungezwungener Weise zu erklären vermag wie obige. Für das Acenaphtylen dürfte eine andere Ansicht über die Constitution, wie die bisher allgemein angenommene, wohl kaum zulässig sein. In erster Linie müssen aber doch die Constitutionsformeln der Bildung und dem Verhalten entsprechen. Da ich diese gefärbten Kohlenwasserstoffe noch weiter zu untersuchen gedenke, so werde ich noch Gelegenheit haben, auf diese Fragen zurück zu kommen.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3146.

²⁾ Proc. Chem. Soc. 1892, 192.

455. S. Ruhemann: Ueber gebromte Alkylmalonsäureester
und deren Einwirkung auf Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 14. August.)

In der Absicht, aus der Malonsäure und ihren Homologen Ester tetracarboxylierter Säuren darzustellen und ihr Verhalten gegen Ammoniak zu studiren¹⁾, habe ich die gebromten Malonsäureester der Einwirkung von Natriummalonsäureester preisgegeben und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche einiges Interesse beanspruchen dürfen.

Die Darstellung der gebromten Säureester aus den Estern der Homologen der Malonsäure gelingt leicht, wie die des Monobrommalonsäureesters (cf. Knoevenagel, diese Berichte 21, 1356), wenn man ein Mol. des betreffenden Esters allmählich mit einem Molekül Brom versetzt und die Reaction durch gelindes Erwärmen einleitet. Die Einwirkung des Halogens tritt besonders rasch ein bei Anwesenheit einer Spur Jod.

Der Brommethylmalonsäureester siedet bei 115—118° unter einem Drucke von ca. 15 mm und hat ein spec. Gewicht von 1.3370 bei 12°/12°.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Procente: C 37.94, H 5.09, Br 31.62.

Gef. » » 38.11, » 5.00, » 31.65.

¹⁾ In einer Notiz über die Dihydroxypyridine (diese Berichte 26, 1560) habe ich, um die für das Trichlor- und Tribromcitrazinamid, sowie für die aus denselben entstehenden Verbindungen (cf. diese Berichte 20, 3369; 21, 1247) aufgestellten Formeln zu stützen, den Versuch der Bromirung der Citrazinsäure in Aussicht gestellt. Ich habe seitdem diesen Versuch ausgeführt und gefunden, dass in der That auch in diesem Falle ein Tribromderivat gebildet wird. Dasselbe wurde erhalten durch allmählichen Zusatz von Bromwasser zu dem in conc. Salzsäure aufgeschwämmten Pyridinderivat. Mit der Aufnahme des Halogens geht die Säure in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich die gebromte Säure in farblosen Krystallen ab, welche an feuchter Luft ebenso unbeständig sind, wie das entsprechende Amid. Die im luftverdünnten Raume getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Procente: Br 58.53.

Gef. » » 58.84.

Die Tribromcitrazinsäure ist inzwischen von Sell und Easterfield dargestellt worden (Journ. Chem. Soc. 1893, 1042). Bezüglich der Ausführungen, welche die Abhandlung jener Herren enthält, genügt der Hinweis auf meine in diesen Berichten und dem englischen Journal veröffentlichten Arbeiten. Ich möchte schliesslich bemerken, dass ich meine Untersuchungen über die Transformation fetter Säuren in Pyridinderivate und das nähere Studium der letzteren fortsetze.

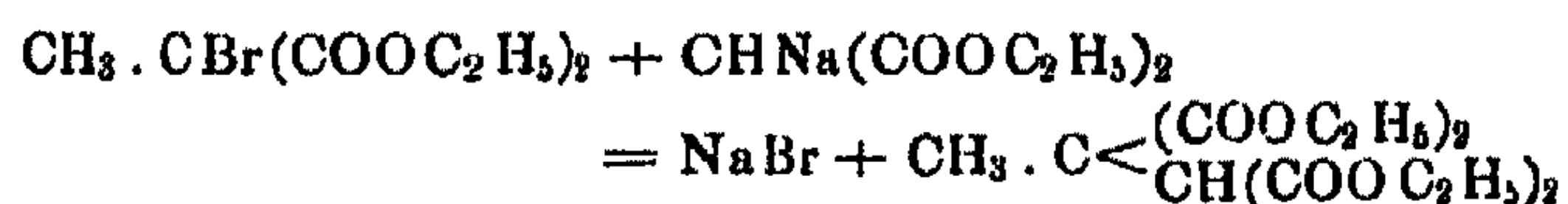
Der Bromäthylmalonsäureester siedet bei 125° unter einem Drucke von ca. 10 mm und hat ein spec. Gewicht von 1.3150 bei 12°/12°.

Analyse: Ber. für $C_2H_5CBr(COOC_2H_5)_2$.

Procente: C 40.44, H 5.61, Br 29.96.

Gef. » » 40.11, » 5.63, » 29.93.

In der Erwartung, dass ein Molekül Brommethylmalonsäureester mit einem Molekül Natriummalonsäureester im Sinne der Gleichung



einwirken würde, versetzte ich 16 g Malonsäureester mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in ca. 100 g absolutem Alkohol, fügte alsdann 25 g des gebromten Esters hinzu und erhitzte die Mischung ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Der Alkohol wurde darauf abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegeben und das Reactionsproduct der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Das nach Entfernung des letzteren verbleibende Oel wurde schliesslich der Destillation in vacuo unterworfen. Unter einem Drucke von ca. 14 mm geriebt dasselbe bei 86° ins Sieden, allein das Thermometer stieg allmählich bis auf 230°. Die Fraction, welche zwischen 170° und 230° übergang, erfüllte sich nach kurzer Zeit mit farblosen Krystallen, deren Gewicht 7.5 g betrug. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmolz bei 58° und zeigte alle Eigenschaften des von Conrad und Guthzeit (Ann. d. Chem. 214, 76) aus dem Natriumchloromalonsäureester erhaltenen Dicarbondetracarbonsäureesters, $(C_2H_5OOC)_2C:C(COOC_2H_5)_2$, dessen Zusammensetzung überdies durch eine Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}O_8$.

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.17, » 6.46.

Wird der Ester mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin kurze Zeit erhitzt, so geseht die Mischung zu einer halbfesten Masse. Das Reactionsproduct, mit kochendem Alkohol gewaschen, bildet ein weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, Benzol, Alkohol, nur wenig löslich in Eisessig; es zersetzt sich bei 255° und wird von conc. Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen, welche beim Erwärmen in ein tiefes Blau übergeht. Die Verbindung ist das Hydrazid der Dicarbondetracarbonsäure,



Analyse: Ber. Procente: N 19.85.

Gef. » » 19.80.

Die niedrig siedende Fraction des durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf den Ester der Brommethylmalonsäure entstande-

nen Oeles kochte unter einem Druck von 14 mm zum grössten Theile bei 86—87°, unter Atmosphärendruck bei 194—195°. Die Analyse dieses Oeles zeigte, dass Methylmalonsäureester vorlag.

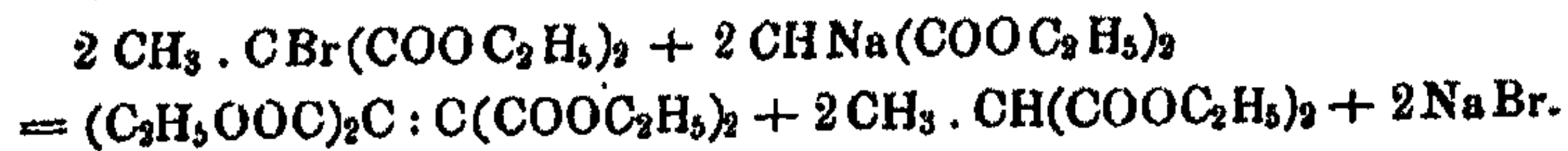
Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Procente: C 55.17, H 8.04.
Gef. » » 54.44, » 7.96.

Das Deficit in der Analyse wurde durch eine geringe Menge des dem Oele anhaftenden gebromten Esters hervorgerufen.

Die Mittelfraction des Einwirkungsproductes zeigte keinen constanten Siedepunkt.

Die Reaction verläuft daher grösstentheils in dem Sinne, dass ein Austausch der Bromatome zweier Moleküle des gebromten Esters mit dem Wasserstoff zweier Moleküle Natriummalonsäureesters und alsdann unter Austritt von Natriumbromid aus dem primär gebildeten Natriumbrommalonsäureester eine Vereinigung der beiden Reste, $\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, stattfindet. Dieser Process lässt sich kurz durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Der Ester der Bromäthylmalonsäure zeigt ein dem entsprechenden Methylderivat analoges Verhalten gegen Natriummalonsäureester. Das Reactionsproduct liess sich auch hier wesentlich in zwei Fractionen scheiden, deren höhere zum grössten Theile erstarrte und als Dicarbotetracarbonsäureester erkannt wurde, während der niedrig siedende Antheil unter Atmosphärendruck bei 207—208° kochte und bei der Analyse Zahlen gab, welche annähernd für Aethylmalonsäureester stimmen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Procente: C 57.44, H 8.51.
Gef. » » 56.38, 56.51, » 8.52, 8.45.

Auch hier war der Unterschied zwischen den analytischen und den berechneten Werthen durch die Anwesenheit einer kleinen Quantität des gebromten Esters veranlasst.

Gonville und Caius College, Cambridge.

456. J. Toherniac: Ein Wort über Extractionsapparate.

(Eingegangen am 1. October.)

Hr. C. Th. L. Hagemann beschreibt einen neuen Extractionsapparat¹⁾, dessen Nützlichkeit er durch die Annahme gewisser Mängel an dem von mir unlängst beschriebenen Apparate²⁾ begründen zu müssen glaubt.

Hr. Hagemann hat vielleicht übersehen, dass mein Apparat, im Gegensatz zu dem seinigen, zur Extraction mit heissem Aether bestimmt ist, dessen Anwendung bei schwer extrahirbaren Substanzen eine grosse Zeitersparniss bedingt. Jedenfalls aber besitzt mein Apparat die Nachtheile nicht, die Hr. Hagemann an ihm vermuthungsweise rügt; er nimmt, im Verhältniss zu seiner Leistungsfähigkeit, wenig Raum ein, und da er, in der beschriebenen Grösse, ausschliesslich für präparative Arbeiten in grösserem Maassstabe bestimmt ist, leidet er wenig an der »Unmöglichkeit innerhalb gewisser Grenzen beliebig grosse Flüssigkeitsmengen mit Vortheil extrahiren zu können«. Dass man übrigens innerhalb gewisser Grenzen den Raum zum Theil durch Aether ausfüllen kann, versteht sich von selbst.

Ob es sich bei der Extraction kleiner Mengen überhaupt lohne, eine specielle Vorrichtung zusammenzustellen, lasse ich dahingestellt sein; meinen Erfahrungen nach benutzt man solchen Falles am besten einen guten Scheidetrichter.

Ein nicht zu unterschätzender Vortheil des von mir beschriebenen Apparates besteht in der Abwesenheit von Korken aller Art, deren ständiges Dichthalten beim Arbeiten mit Aetherdämpfen keine leichte Aufgabe ist. Man erzielt so eine sonst nicht zu erreichende Sicherheit im Betriebe, wodurch allein die Extraction zu einer wahrhaft kontinuierlichen wird.

Einen Apparat für kalte kontinuierliche Extraction, in welchem die lebhafteste Bewegung der Flüssigkeit, ein wesentliches Moment für die Beschleunigung der Arbeit, mechanisch zu Stande gebracht wird, habe ich seit mehreren Monaten im Gebrauche, die Beschreibung desselben hoffe ich später geben zu können.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1975.²⁾ Diese Berichte 25, 3651

457. G. Pulvermacher: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

(Eingegangen am 9. October.)

Während die Umsetzung von Formaldehyd mit fetten und aromatischen Aminen und Amidn Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist, steht als Reactionsproduct zwischen Formaldehyd und einem Hydrazin lediglich das von Tollens und Wellington ¹⁾ mit Hilfe des Phenylhydrazins erhaltene Anhydroformaldehydphenylhydrazin, $C_{15}H_{16}N_4$, da, welches sich nach den Angaben dieser Experimentatoren durch Verbindung dreier Moleküle Formaldehyd mit zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von drei Molekülen Wasser bildet. In demselben haben sich demnach alle mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome des Phenylhydrazins mit dem Gesamtsauerstoff des Formaldehyds vereinigt. Die Verbindung bildet rhombische Täfelchen vom Schmp. $183-184^{\circ}$ und wird durch Salzsäure zersetzt.

Es schien mir nicht ohne Interesse, die Einwirkung des Formaldehyds auf das einfachste Hydrazin zu studiren. Die im Folgenden beschriebenen Versuche behandeln diesen Gegenstand. Ich will an dieser Stelle nicht unterlassen, Hrn. Prof. Dr. Curtius für die Erlaubniss, das Hydrazin nach dieser Richtung hin zu prüfen, meinen besten Dank auszusprechen.

Beim Uebergiessen einer 40procentigen Formaldehydlösung mit einer concentrirten Lösung von Hydrazinhydrat (erhalten durch Destillation von Hydrazinsulfat mit Kalihydrat) findet eine starke Wärmeerzeugung statt. Man arbeitet daher zweckmässig unter Kühlung. Es wurde so lange Hydrazinhydrat hinzugefügt, bis die zuerst stetig verschwindende alkalische Reaction desselben bestehen blieb. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, wird allmählich dicker, und nach Verlauf von mehreren Stunden ist sie in eine breiige weisse Masse übergegangen. Dieselbe wurde gewöhnlich über Nacht stehen gelassen, dann an der Pumpe abgesaugt, oftmals nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und zunächst im Vacuum, dann bei 80° getrocknet. Auf diese Weise erhalten, stellt das Reactionsproduct eine amorphe, zu einem äusserst feinen Staub zerreibliche Masse dar, welche etwas hygroskopisch ist.

Die Analysen deuteten darauf hin, dass der gesammte Amidwasserstoff des Hydrazins durch Methylengruppen ersetzt war. Dieser Vorgang kann durch die einfachste Gleichung in folgender Weise veranschaulicht werden: $2 CH_2O + H_2N \cdot NH_2 = C_2H_4N_2 + 2 H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 42.85, H 7.14, N 50.00.
Gef. » » 42.29, » 7.11, » 50.06, 49.85.

¹⁾ Diese Berichte 18, 3300.

Die Verbindung wäre demnach als Dimethylenhydrazin oder analog dem von Curtius aus Benzaldehyd und Hydrazin erhaltenen und von ihm Benzalazin genannten Körper als Formalazin zu bezeichnen.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass man zu demselben Condensationsproduct gelangt, wenn man die Formaldehydlösung mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat, die mit der für die Absättigung der Schwefelsäure berechneten Menge Kalilauge versetzt ist, digerirt.

Die Eigenschaften des Formalazins deuten mit aller Bestimmtheit darauf hin, dass hier ein polymeres Product vorliegt. Ueber die Moleculargrösse lassen sich zur Zeit keine sicheren Angaben machen, da die Verbindung in allen üblichen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt; schon bei 100° macht sich eine beginnende Zersetzung durch Gelbfärbung bemerkbar, und beim stärkeren Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein unter Verkohlung und Entwicklung von Ammoniak und einem hummerartigen Geruch.

Mit Wasser und Alkalien kann man das Formalazin längere Zeit kochen, ohne dass es im geringsten Grade verändert wird. Auf Fehling'sche Lösung wirkt es nicht ein. Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren; von diesen wird es in der Kälte mit Leichtigkeit gelöst; auf Zusatz von Alkali wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt, beim Erwärmen jedoch gallertartig ausgeschieden.

Die Lösungen des Formalazins in Mineralsäuren sind äusserst unbeständig; schon in gelinder Wärme wird Formaldehyd entwickelt und die Flüssigkeit enthält dann das entsprechende Salz des Diamids. Anhaltendes Kochen mit concentrirter Salzsäure führt unter Dunkelfärbung zu tiefgreifender Zersetzung und Bildung beträchtlicher Mengen Salmiak.

Wenn man unter Eiskühlung Formalazin in verdünnter Salzsäure löst und zur Lösung absoluten Alkohol hinzufügt, so fällt ein amorpher, feiner weisser Niederschlag aus. Derselbe wurde nach dem Absaugen erst mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen. Beim Trocknen im Vacuum — bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein — konnte keine Gewichtsconstanz erzielt werden. Dies rührte, wie vielfache Analysen zeigten, von Salzsäureverlust her. Eine einheitliche Verbindung konnte nicht isolirt werden. Offenbar liegt hier ein Gemenge verschiedener salzsaurer Salze vor. Die Analysenzahlen gestatteten keinen sicheren Schluss.

[Es wurde u. a. in verschiedenen Producten gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
N	30.45	31.07	32.32	34.71	38.03	38.30. pCt.

Die für Chlor gefundenen Zahlen schwankten zwischen 16 und 25 pCt. — Eine Verbindung $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 6 HCl$ z. B. verlangt 30.27 pCt. Stickstoff, e. V. $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 4 HCl$: 34.85 pCt. Stickstoff, e. V. $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 3 HCl$: 37.90 pCt. Stickstoff und 23.9 pCt. Chlor, e. V. $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 2 HCl$: 41.07 pCt. Stickstoff und 17.36 pCt. Chlor.]

Die wässrigen Lösungen dieser salzsauren Salze reduciren kräftig Silbernitrat und in ganz gelinder Wärme Fehling'sche Lösung; diese Fähigkeit ist jedenfalls einer schnell erfolgenden Spaltung des Formalazins in die Componenten zuzuschreiben.

Fügt man zu der stark gekühlten wässrigen Lösung dieser Salzsäureverbindungen Platinchlorid, so erhält man einen gelben amorphen Niederschlag, welcher schnell abfiltrirt und mit eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte das Platindoppelsalz die Zusammensetzung $(C_2H_4N_2)_6 \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4$.

Analyse: Ber. Procente: N 22.53, Pt 26.09.
Gef. „ „ 22.24, „ 25.71.

Die Fällung des Platinsalzes geschah in der Kälte, da schon bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung (wahrscheinlich Stickstoff) Abspaltung von Formaldehyd und Ausscheidung von Platin beobachtet wurde. Das getrocknete Platinsalz muss im Tiegel behufs Platinbestimmung äusserst vorsichtig erhitzt werden, da es sonst stark verpufft.

Curtius¹⁾ gelangte durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung seines Benzalazins zum Benzylamin und, was noch interessanter ist, mit Hilfe von Natriumamalgam zum symmetrischen Dibenzylhydrazin. Es lag nahe, das Formalazin auf seine Reducirbarkeit zu untersuchen. Die von Curtius angewendeten Methoden waren infolge der Unlöslichkeit und Alkalibeständigkeit des Formalazins ohne Erfolg, Mineralsäuren und Zink resp. Zinn bildeten ausschliesslich Ammoniak. Um eine nicht zu weit gehende Reduction zu erzielen, zeigte sich folgender Weg als zweckmässig. Das Formalazin wurde mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure am Rückflusskühler im gelinden Sieden erhalten, bis es vollständig in Lösung gegangen war, dann die vom überschüssigen Zink abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelzink nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne gebracht. Der krystallinische Rückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wobei Chlorammonium ungelöst blieb, während die alkoholische Flüssigkeit beim Adampfen in zerfliesslichen Blättern krystallisirendes Salz hinterliess. Dasselbe erwies sich in allen seinen Reactionen als das salzsaure Salz eines primären Amins. Eine Platinbestimmung des in

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 1.

goldgelben hexagonalen Blättchen erhaltenen Platindoppelsalzes machte die Identität der Base mit Methylamin unzweifelhaft.

Analyse: Ber. Procente: Pt 41.26.

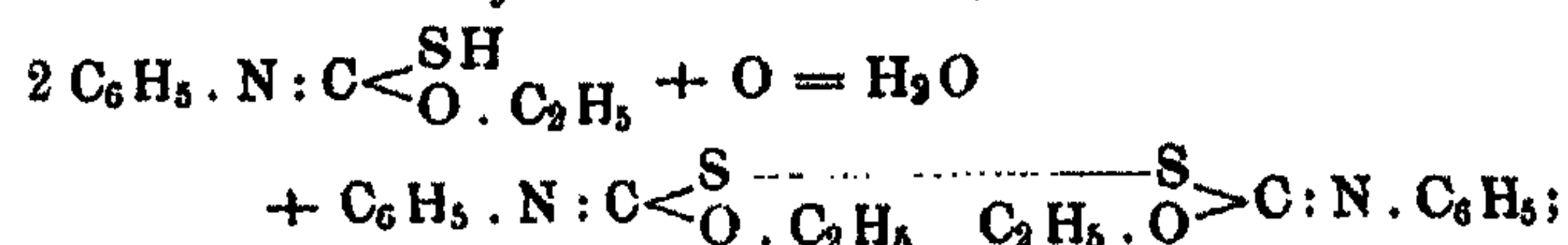
Gef. » » 41.11.

Trägt man das Formalazin in eine Lösung von Brom in Eisessig ein und schüttelt die Flüssigkeit einige Zeit gut durch, so erhält man ein orange-gelb gefärbtes Bromderivat. Dasselbe wurde mit Aether gewaschen, konnte jedoch nicht zur Analyse gebracht werden, da es beständig Bromwasserstoff entwickelte und nach einiger Zeit in einen Syrup übergegangen war. Einwirkung von Reductionsmitteln auf die in Eisessig suspendirte Substanz führten ebenfalls zu Methylamin und Ammoniak. Die Bildung des symmetrischen Dimethylhydrazins konnte bislang nicht constatirt werden.

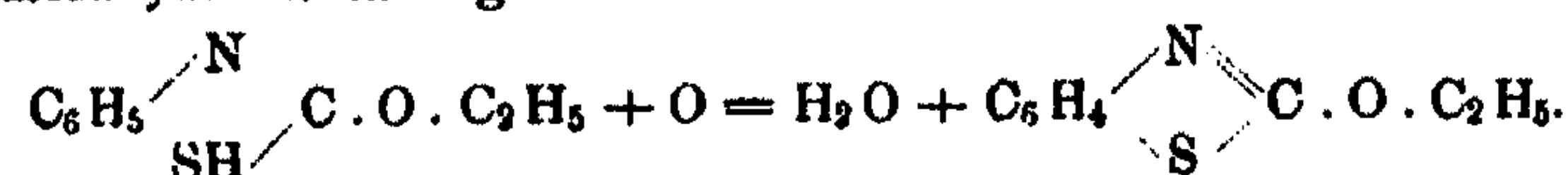
458. P. Jacobson und J. Klein: Ueber die Oxydationsproducte einiger aromatischer Sulfurethane.

(Eingegangen am 10. October.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns über das Verhalten des Phenylsulfurethans in alkalischer Lösung gegen Kaliumferricyanid berichtet¹⁾; man erhält, wenn man in kalter Lösung arbeitet, als Hauptproduct der Oxydation das Disulfid des Phenylsulfurethans — C. Liebermann's Phenylsulfurethansulfür²⁾:



arbeitet man dagegen in der Wärme und sorgt für einen erheblichen Ueberschuss des Oxydationsmittels, so entsteht als Hauptproduct eine Thioanhydroverbindung:



Das Verhalten anderer Sulfurethane wurde seiner Zeit nicht geprüft; da sich eine ähnliche Reaction der Thioanilide an einer grösseren Zahl von Beispielen als allgemein gültig erwies³⁾, so konnte

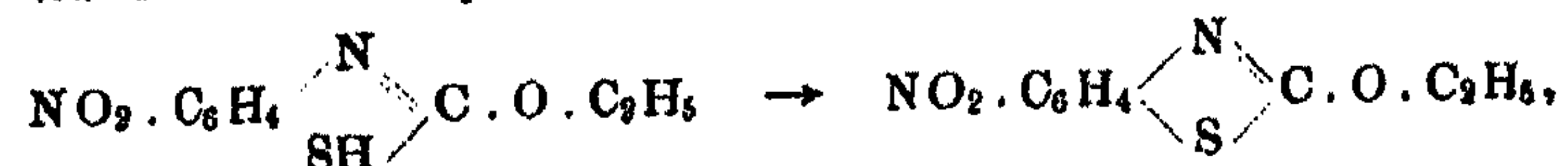
¹⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1076, 1811.

²⁾ Ann. d. Chem. 207, 159.

³⁾ Jacobson, diese Berichte 19, 1067; 20, 1895. — Jacobson und Söllwald, diese Berichte 21, 2627. — Jacobson und Ney, diese Berichte 22, 904. — Pfitzinger und Gattermann, diese Berichte 22, 1065. — Gattermann und Neuberg, diese Berichte 25, 1083. — Tust und Gattermann, diese Berichte 25, 3528.

man voraussetzen, dass auch das Verhalten des Phenylsulfurethans bei der Oxydation typisch für die Gruppe der aromatischen Sulfurethane sei.

Als indessen im hiesigen Laboratorium Hr. A. Kwaysser — gestützt auf diese Voraussetzung — bei einer Versuchsreihe, welche die Gewinnung eines Nitroamidothiophenols zum Ziel hatte, das *p*-Nitrophenylsulfurethan in eine Anhydroverbindung des nitriten Orthoamidothiophenols überführen wollte:



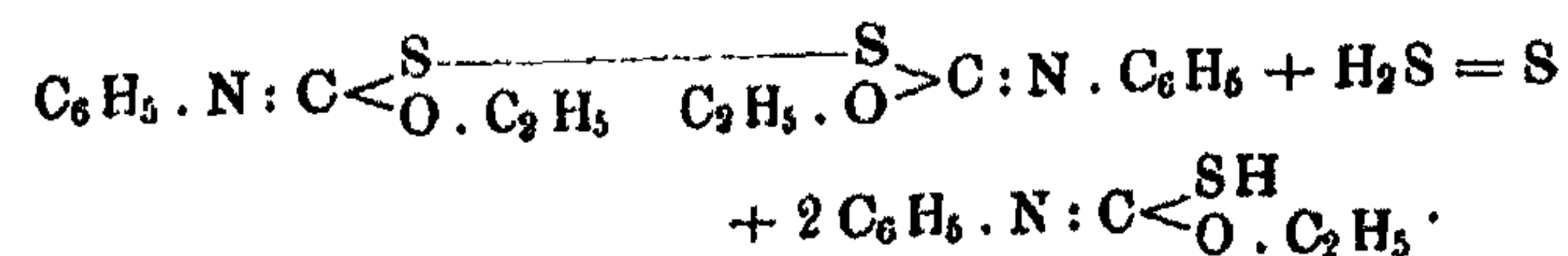
ergab es sich, dass das Kaliumferricyanid in diesem Falle durchaus anders wirkt, nämlich das Sulfurethan schon in der Kälte entschweifelt und einfach in die entsprechende Sauerstoffverbindung verwandelt.

Diese Beobachtung gab uns Veranlassung, noch einige andere Sulfurethane in Bezug auf ihr Verhalten bei der Oxydation zu prüfen. Die dabei gesammelten Erfahrungen theilen wir im Folgenden mit.

Vorher indess mögen einige Beobachtungen über

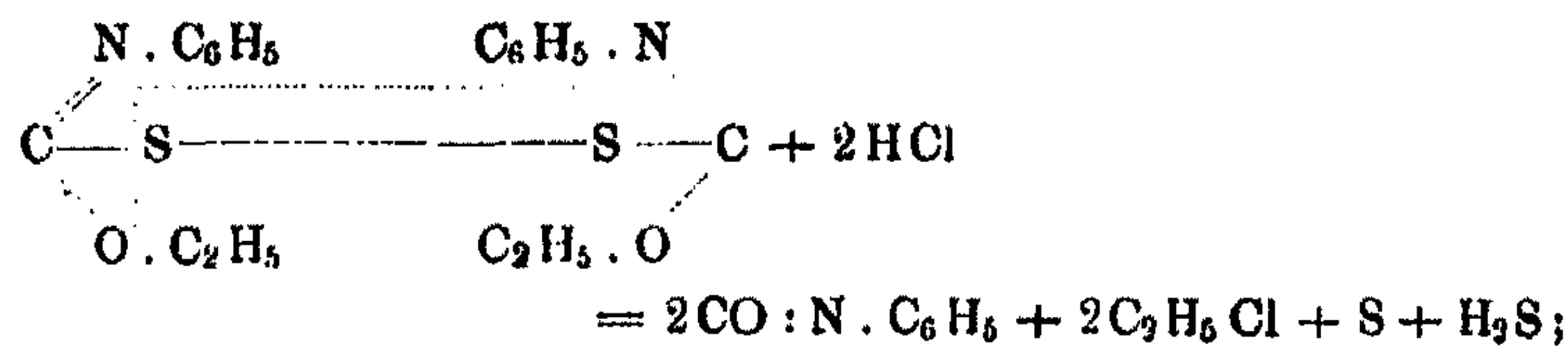
Spaltungen des Phenylsulfurethansulfüres

kurz erwähnt werden. Auf die ausserordentlich leichte Reducirbarkeit dieses Disulfids ist schon früher aufmerksam gemacht worden¹⁾; es kann hinzugefügt werden, dass die Reduction des Disulfids zum Sulfurethan auch äusserst glatt eintritt, wenn man dasselbe in warmer alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt:



Bemerkenswerth ist ferner das Verhalten des Disulfids, wenn man in seine Benzollösung Salzsäuregas einleitet; während mit dem austretenden Salzsäuregas Chloräthyl — aber weder Schwefelwasserstoff, noch Aethylmercaptan — entweicht, erhält man eine Lösung, welche nach dem Verdunsten ein zähes Oel hinterlässt; in diesem Oel giebt sich die Anwesenheit von Phenylcyanat sofort durch den furchtbar stechenden Geruch zu erkennen; schärfer konnte man das Phenylcyanat noch identificiren, nachdem es durch Kochen mit Wasser in Carbanilid verwandelt war; jenes Oel enthält ferner neben Phenylcyanat noch freien Schwefel und Phenylsulfurethan. Das Auftreten dieser Producte findet in der folgenden Gleichung Erklärung:

¹⁾ Diese Berichte 19, 1073, 1813.



der hiernach gebildete Schwefelwasserstoff wird indessen nicht frei, sondern wirkt sofort auf noch unverändertes Phenylsulfurethansulfür, indem er dasselbe im Sinne der oben gegebenen Gleichung zu Phenylsulfurethan reducirt. — Die Abspaltung von Phenylecyanat bemerkt man auch bei der Einwirkung von wässriger concentrirter Salzsäure; das fein gepulverte Disulfid löst sich beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure zunächst einfach auf; lässt man aber die Lösung stehen, so tritt nach kurzer Zeit Zersetzung unter Abscheidung eines zähen, deutlich nach Phenylecyanat riechenden Oeles ein.

Oxydation des β -Naphtylsulfurethans.

Behufs Darstellung des β -Naphtylsulfurethans wurde zunächst β -Naphtylamin nach dem allgemeinen Verfahren von Billeter und Steiner¹⁾ in sein Senföl verwandelt, letzteres darauf mit der zwanzigfachen Menge absolutem Alkohol durch $1\frac{1}{2}$ Tage auf dem Wasserbade gekocht. Die über β -Naphtylsenföl und β -Naphtylsulfurethan vorliegenden Angaben²⁾ können wir bestätigen.

Die Oxydation des β -Naphtylsulfurethans wollten wir anfänglich genau unter denselben Bedingungen ausführen, deren Anwendung beim Phenylsulfurethan zur Gewinnung des Phenylsulfurethansulfürs führt³⁾. Allein es zeigte sich, dass das β -Naphtylsulfurethan nicht so leicht in kalter Natronlauge löslich ist, wie das Phenylsulfurethan. Wir waren daher genöthigt, die Sulfurethanlösung in gelinder Wärme herzustellen, und wandten andererseits, um den Einfluss der höheren Temperatur abzuschwächen, die Kaliumferricyanidlösung verdünnter an. So entstanden die folgenden Versuchsbedingungen:

1 g Naphtylsulfurethan wurde behufs leichterer Benetzbarkeit mit etwas Alkohol durchfeuchtet, darauf mit 7 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.3) versetzt und nach dem Verdünnen auf 35—40 ccm bei ca. 60—70° in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde portionenweise in 100 ccm einer 4 procentigen Kaliumferricyanidlösung eingetragen. Das Gemisch trübte sich sofort, nahm eine gelbe Farbe an und nach ganz kurzer Zeit schieden sich tafelförmige gelbliche Kryställchen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos wurden. Das Oxydationsproduct ist als der Aethyläther eines Carbamidothionaphtols,

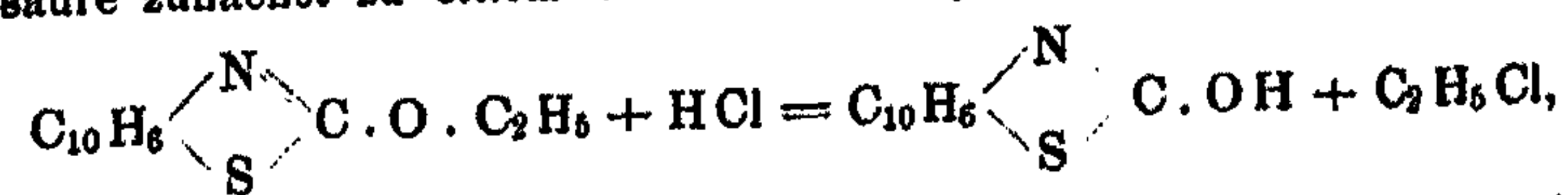
¹⁾ Diese Berichte 20, 229. ²⁾ Cosiner, diese Berichte 14, 61—62.

³⁾ Diese Berichte 19, 1076.

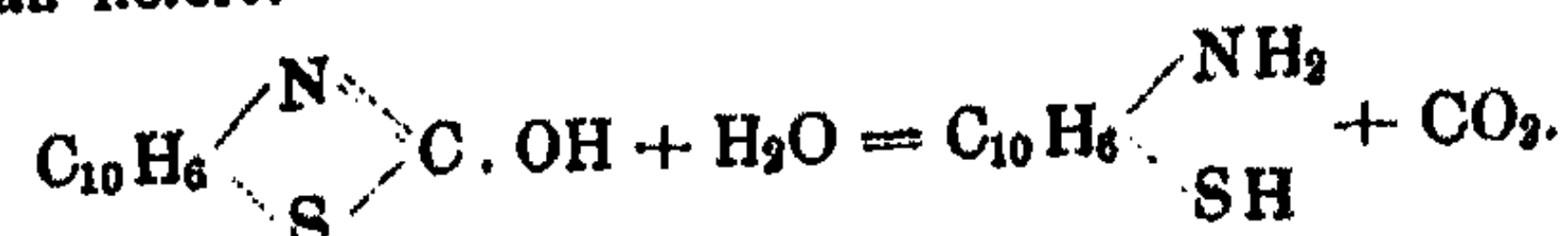
$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C.O.C_2H_5$, aufzufassen; es schmilzt bei 78—79°, löst sich in Benzol sehr leicht schon in der Kälte, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NSO$.
 Procente: N 6.11, S 13.97.
 Gef. » » 5.85, » 14.32.

Die Substanz wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert, kann demnach nicht ein Analogon des Phenylsulfurethansulfürs sein¹⁾. Die ihr oben ertheilte Strukturformel wird durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche bewiesen, aus denen hervorgeht, dass sie durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure zunächst zu einem Carbamidothionaphtol verseift wird:



welch letzteres dann bei der Spaltung durch Alkali Amidonaphtylmercaptan liefert:



Versetzt man das Oxydationsproduct mit concentrirter Salzsäure, so löst es sich anfangs in Folge seines schwach basischen Charakters vollständig darin auf, und aus der Lösung fallen Goldchlorid und Platinchlorid gelbe krystallinische Doppelsalze; lässt man aber die salzsaure Lösung stehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Kochen sehr erheblich vermehrt und bald die Flüssigkeit erfüllt. Das so entstandene Carb-

amidothionaphtol, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C.OH$, wurde durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt; es stellt weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 235—236° dar, ist in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroin sehr schwer, in kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_7NSO$.
 Procente: N 6.98, S 15.94.
 Gef. » » 6.90, » 16.17.

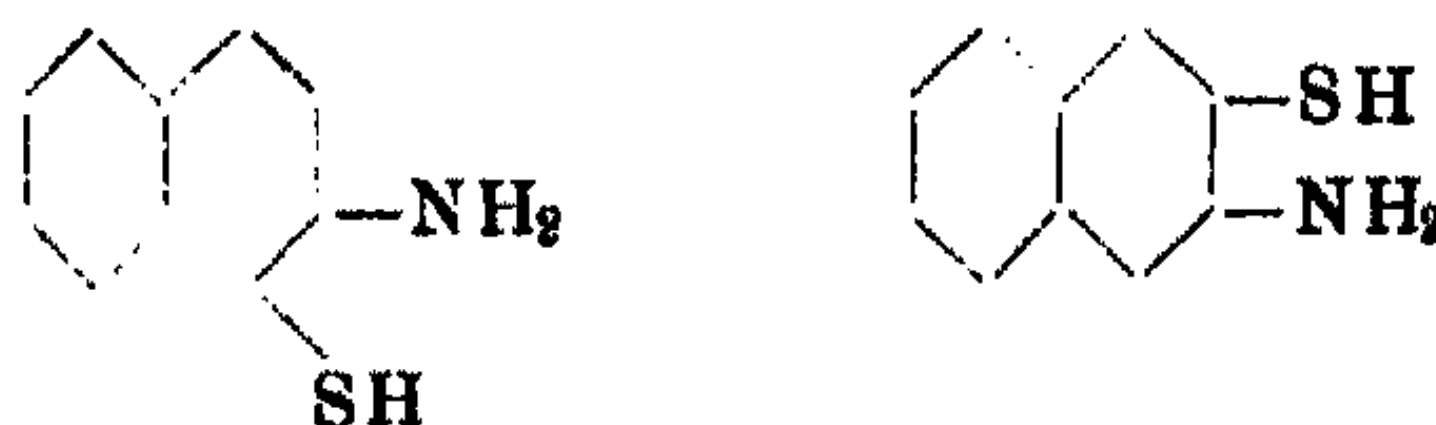
Sein Natriumsalz fällt aus der wässrigen Lösung bei Zusatz von überschüssiger Natronlauge in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen aus.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1813.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8NSONa$.
 Procente: Na 10.82.
 Gef. » » 10.98.

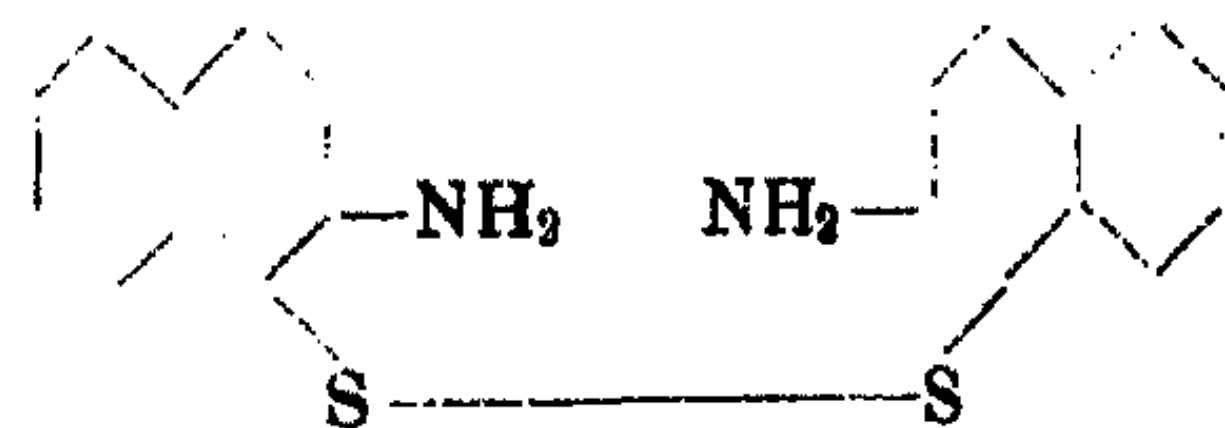
Ein dieser Verbindung entsprechendes Thiocarbamidionaphthol,
 $C_{10}H_7 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot SH$, ist von Jacobson und Frankenbacher¹⁾, eine

entsprechende Asthenylverbindung, $C_{10}H_7 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot CH_3$, von Süll-
 wald²⁾, die Benzenyl- und Oxalylverbindung von A. W. v. Hof-
 mann³⁾ dargestellt. Dem Amidonaphthol, welches diesen
 durch Umwandlung von β -Naphthylaminderivaten entstandenen Anhydro-
 verbindungen zu Grunde liegt, kann eine der beiden Structurformeln:



zukommen, von denen die erstere grössere Wahrscheinlichkeit besitzt,
 da bekanntlich $\alpha\beta$ -Naphthalinderivate sich weit leichter bilden als
 $\beta\beta$ -Derivate. Dieses Amidonaphthol sowohl wie das zugehörige
 Disulfid ist bisher nur in amorphem Zustand erhalten worden; wir
 machten nun die Beobachtung, dass sich sein Disulfid leicht in ein
 hübsch krystallisirendes Chlorhydrat verwandeln lässt.

1 g Carbamidonaphthol wurde mit 3 g Kali und 3 ccm Alkohol
 3—4 Stunden auf 180° erhitzt, nachdem sich gezeigt hatte, dass die
 Spaltung durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak hier nicht so leicht
 eintritt wie bei der entsprechenden Phenylverbindung⁴⁾; durch die
 wässrige Lösung des Rohrinhalts wurde längere Zeit Luft durch-
 gesaugt, wobei sich das Diamidodinaphtyldisulfid von vermuth-
 lich folgender Substituentenstellung:



in gelben Flocken abscheidet. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol
 auf; versetzt man nun seine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur
 beginnenden Trübung und fügt dann Salzsäure zu, so wird durch den
 Zusatz der Säure die Lösung zunächst zwar wieder klar, nach kurzer

¹⁾ Diese Berichte 24, 1408.

²⁾ Diese Berichte 21, 2628.

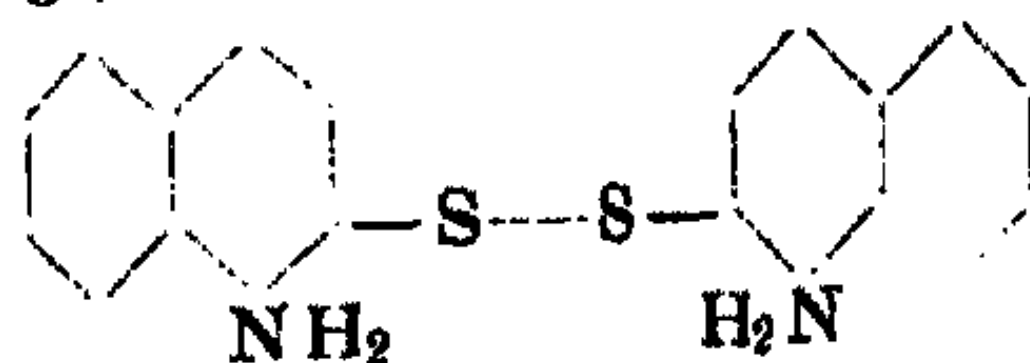
³⁾ Diese Berichte 20, 1803.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1812.

Zeit aber beginnt eine Krystallisation von dunkelgelben, seidenglänzenden, zu Büscheln angeordneten Nadelchen. Dieselben erweisen sich als ein salzsaures Salz dadurch, dass sie in Berührung mit Ammoniak ihren Glanz sofort verlieren und die hellgelbe Farbe des ursprünglichen Disulfids annehmen, während sie in Berührung mit Wasser unverändert bleiben. Ganz dieselben Erscheinungen wurden beobachtet, als das Disulfid aus Sillwald's Aethenylverbindung der gleichen Behandlung unterworfen wurde; eine Chlorbestimmung an dem so erhaltenen salzsauren Salz zeigte, dass von den beiden Amidgruppen des Moleküls nur eine mit Chlorwasserstoff in Verbindung getreten ist.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2 \cdot HCl$.
 Procente: Cl 9.22.
 Gef. » » 9.46.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das eben besprochene Diamidodinaphtyldisulfid durch die Fähigkeit zur Bildung eines gegen Wasser beständigen Chlorhydrats sich an Basisität der stellungsisomeren Verbindung¹⁾:

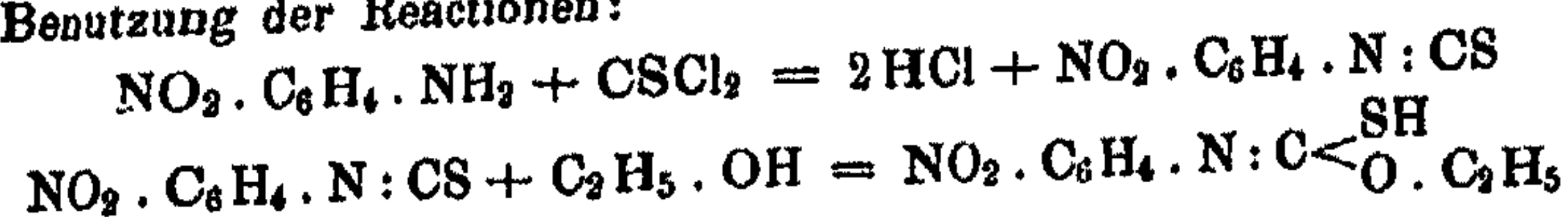


überlegen erweist, da das Chlorhydrat der letzteren von Wasser zersetzt wird²⁾.

• Oxydation des *p*-Nitrophenylsulfurethans.

Nach einer kurzen Mittheilung von Losanitsch³⁾ erhält man das *p*-Nitrophenylsulfurethan, wenn man eine weingeistige stark alkalisch gemachte Lösung von *p*-Nitrilanilin mit Schwefelkohlenstoff kocht; doch ist, selbst wenn man das Kochen eine Woche lang fortsetzt, noch ein grosser Theil des Nitrilanilins unverändert.

Hr. A. Kwaysser⁴⁾ fand im hiesigen Laboratorium, dass unter Benutzung der Reactionen:



¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 20, 1802. — Jacobson, diese Berichte 20, 1899; 21, 2625. — Jacobson und Frankenbacher, diese Berichte 24, 1407.

²⁾ Vergl. über Stellungsisomere auch Ekblom, diese Berichte 23, 1121; 24, 332.

³⁾ Diese Berichte 15, 470.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation: »Substitutionsproducte des Carbamidothiophenols und Phenylendiazosulfids« (Heidelberg 1892), S. 30.

die Ueberführung des *p*-Nitranilins in sein Sulfurethan äusserst glatt verläuft.

Das *p*-Nitrophenylsenföl, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CS}$, welches hier nach als Zwischenproduct gewonnen wurde und bisher noch nicht beschrieben ist, krystallisirt nach den Beobachtungen des Hrn. Kwaysser aus Eisessig in feinen lichtgelben Nadeln, schmilzt bei $112-113^\circ$ und ist leicht löslich in Benzol, Aether und warmem Eisessig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2$.

Procente: N 15.58, S 17.80.

Gef. » » 15.41, » 17.84.

Das *p*-Nitrophenylsulfurethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, wurde in fast farblosen Nadeln vom Schmp. $177-178^\circ$ (Losanitsch $175-176^\circ$) erhalten; es löst sich leicht in Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt; in warmem Benzol, Aether und Eisessig ist es leicht, in Ligroin nur spurenweise löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2$.

Procente: N 12.42, S 14.18.

Gef. » » 12.63, » 14.56.

Während nun bei allen bisher untersuchten Thioaniliden und Sulfurethanen der momentane Eintritt der Oxydation durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung sich dadurch zu erkennen giebt, dass nach dem Vermischen der beiden Lösungen sofort starke Trübung durch Abscheidung des alkaliunlöslichen schwefelhaltigen Oxydationsproducts erfolgt, beobachtet man in diesem Falle einen ganz anderen Verlauf. Giesst man die alkalische Lösung des *p*-Nitrophenylsulfurethans in Kaliumferricyanidlösung ein, so bleibt das Gemisch zunächst durchaus klar und zeigt eine Veränderung nur durch Annahme einer dunkleren Färbung an; erst nach mehrstündigem Stehen beginnt die Abscheidung eines Reactionsproducts, welche sich in einigen Tagen vollendet. Es erwies sich, dass die Ausbeute an diesem Product bei Verwendung einer grösseren Menge des Oxydationsmittels, als in den analogen Fällen benutzt war, besser wird. Hr. Kwaysser fand die folgenden Oxydationsbedingungen günstig: 4 g Nitrophenylsulfurethan werden fein zerrieben, mit etwas Alkohol durchfeuchtet und in 25 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.3) aufgelöst; durch Zusatz von Wasser wird das Flüssigkeitsvolum auf 137 ccm gebracht und in 183 ccm einer 20 procentigen Kaliumferricyanidlösung eingegossen. Das Gemisch bleibt im verschlossenen Kolben einige Tage stehen; man findet dann eine reichliche Menge langer, fast farbloser Nadeln abgeschieden, die zweckmässig durch mehrfache Krystallisation aus Benzol gereinigt werden.

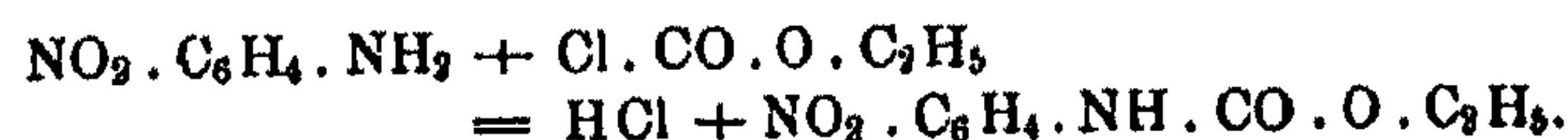
Das Oxydationsproduct bildet fast farblose, seidglänzende Nadeln, schmilzt bei 132°, ist in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich; es erwies sich überraschender Weise als schwefelfrei; seine Analyse führte zur Formel des *p*-Nitrophenylurethans $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 51.40, H 4.77, N 13.37,

Gef. » » 51.68, 51.81, » 5.38, 5.20 » 13.15, 13.18.

Dass das Oxydationsproduct wirklich als *p*-Nitrophenylurethan anzusprechen ist, wurde noch dadurch erwiesen, dass es bei der Spaltung durch Kochen mit alkoholischem Kali *p*-Nitranilin lieferte, ferner durch den Vergleich mit der synthetisch nach der Gleichung:



entstehenden Substanz. Letztere schon von Hager¹⁾ bearbeitete Reaction führten wir aus, indem wir 1 g *p*-Nitranilin mit 10 g Benzol und 0.4 g Chlorkohlensäureester 3—4 Std. auf 130° erhitzen. Während Hager das *p*-Nitrophenylurethan als hell- bis dunkelbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 129° beschreibt, erhielten wir es auch auf diesem Wege in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° — genau übereinstimmend mit dem Oxydationsproduct des *p*-Nitrophenylsulfurethans.

Nachdem sich nun in diesen Versuchen gezeigt hatte, dass das nitrierte Phenylsulfurethan sich bei der Oxydation so wesentlich verschieden von seinem Stammkörper verhält, musste sich die Frage aufdrängen:

»Ist es die Nitrogruppe allein, welche den Schwefel zwingt, bei der Oxydation auszutreten, oder haben andere negative Substituenten denselben Einfluss?«

Wir haben daher noch die

Oxydation des *p*-Bromphenylsulfurethans

zum Gegenstand unserer Untersuchung gemacht.

Das schon von Otto²⁾ und von Weith und Landolt³⁾ beschriebene *p*-Bromphenylsenföl, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CS}$, kann bequem durch Einwirkung von Thiophosgen auf *p*-Bromanilin gewonnen werden. Die Darstellung des *p*-Bromphenylsulfurethans, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, durch Anlagerung von Alkohol an das Senföl ist schon von Dennstedt⁴⁾ ausgeführt; wir finden den Schmelzpunkt des Sulfurethans bei 108° (Dennstedt: 105°).

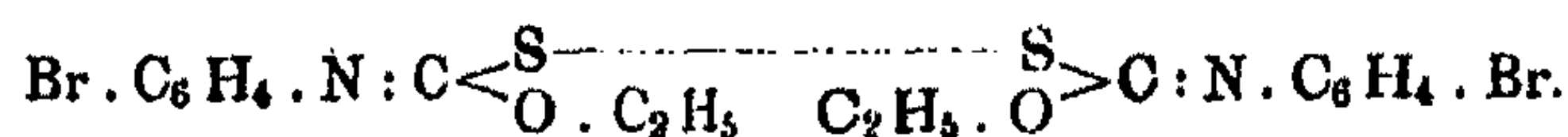
¹⁾ Diese Berichte 17, 2625.

²⁾ Diese Berichte 2, 411.

³⁾ Diese Berichte 8, 716.

⁴⁾ Diese Berichte 13, 231.

Zur Oxydation wurden 25 g Sulfurethan mit etwas Alkohol durchfeuchtet, in 150 ccm Natronlauge gelöst, und die auf ca. 750 ccm verdünnte Lösung portionenweise in 295 ccm der kalten, 20 procentigen Lösung von rothem Blutlaugensalz eingetragen. Das Gemisch trübte sich sofort, und nach ganz kurzer Zeit schied sich eine reichliche Menge gelber Nadelchen ab, die jedoch zusehends dunkler wurden und nach 3—4 Stunden eine dunkelrothe Farbe angenommen hatten. Ihre alkoholische Lösung, mit Thierkohle gekocht, wurde bald entfärbt, und beim Erkalten schoss nun das Oxydationsproduct in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 86—87° an. Es erwies sich durch die Analysen, eine kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung und die unten angegebenen Spaltungen als *p*-Bromphenylsulfurethansulfür,



Analyse: Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_2$.

Procente: Br 30.85, N 5.42, S 12.38.

Gef. » » 31.12, » 5.72, » 12.19.

Moleculargewichtsbestimmung: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_2$.

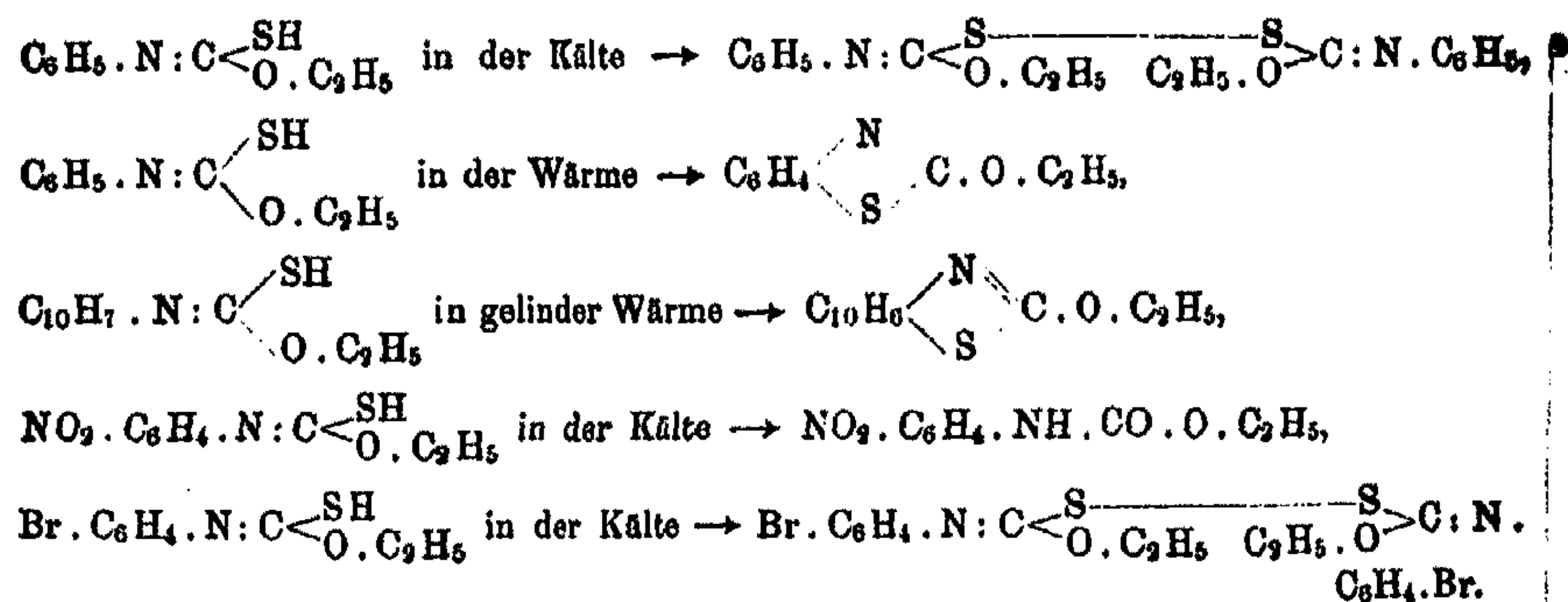
M = 517.

Gefunden: M = 480, 490, 484, 490.

Erhitzt man die Substanz mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so wird sie rasch in Bromphenylsulfurethan verwandelt. Sättigt man ihre alkoholische Lösung mit Salzsäuregas, so scheidet sich reichlich Schwefel ab, und nach dem Eindampfen der davon filtrirten Lösung erhält man einen Rückstand, der zum grössten Theil aus salzsaurem *p*-Bromanilin besteht. Leitet man in die Benzollösung Salzsäuregas ein, lässt verdunsten und zieht darauf den Rückstand mit kaltem Ligroïn aus, so erhält man sehr schöne farblose, glänzende Nadeln, die in ausgezeichneter Weise den stechenden Geruch des Phenylcyanats zeigten und bei 62—64° schmolzen; eine nähere Untersuchung dieses Körpers, dessen Schmelzpunkt mit den über *p*-Bromphenylcyanat vorliegenden Angaben ¹⁾ nicht übereinstimmt, musste wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Menge unterbleiben; wendet man nach Entfernung desselben zum Extrahiren des noch bleibenden Rückstandes heisses Ligroïn an, so erhält man nun Krystallanschlüsse von *p*-Bromphenylsulfurethan.

Es liefert nach den vorliegenden Versuchen bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung:

¹⁾ Dennstedt: Diese Berichte 13, 228; Gattermann und Cantzler: Diese Berichte 25, 1090.



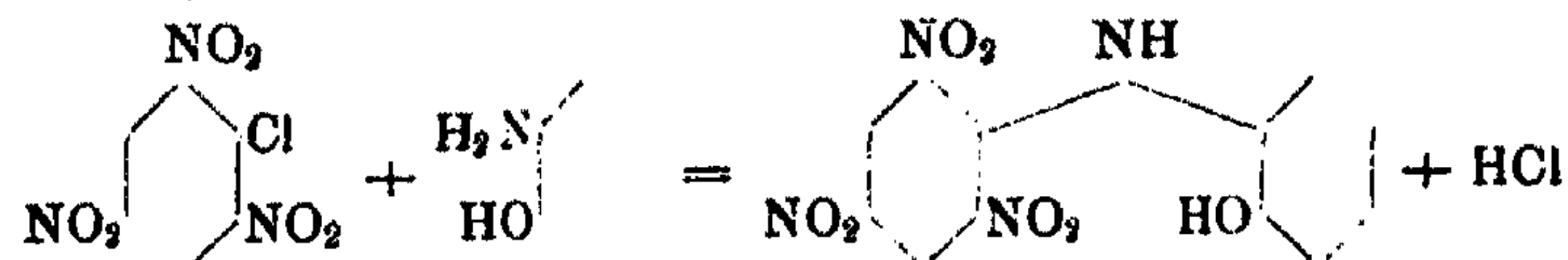
Von den bisher untersuchten Sulfurethanen zeigt demnach nur das *p*-Nitrophenylsulfurethan die Eigenthümlichkeit, das Schwefelatom gegen Sauerstoff auszuwechseln¹⁾; bei allen übrigen verläuft die Oxydation unter Wahrung des Schwefelgehalts.

Heidelberg, Universitätslaborium.

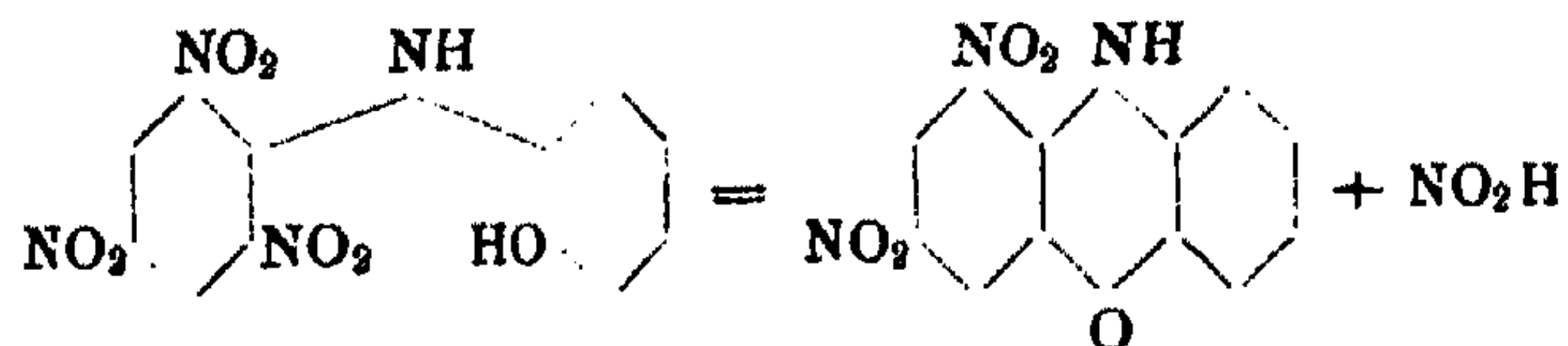
450. F. Kehrman und J. Messinger: Ueber die Einwirkung von Picrylchlorid auf monoalkylirte Orthodiamine.

(Eingegangen am 7. October.)

Vor Kurzem haben wir²⁾ mitgetheilt, dass Picrylchlorid mit monoalkylirten Orthodiaminen ähnliche Umsetzungen eingeht, wie nach einer Beobachtung von G. S. Turpin³⁾ mit dem Orthoamidophenol. Turpin hat gefunden, dass das in erster Phase aus Picrylchlorid und *o*-Amidophenol entstehende Picrylamidophenol



sich so leicht nach folgender Gleichung:



¹⁾ Als Nebenreaction ist die Entschwefelung durch Kaliumferricyanid auch bei der Oxydation der Thiobenzanilids beobachtet, vgl. diese Berichte 19, 1069.

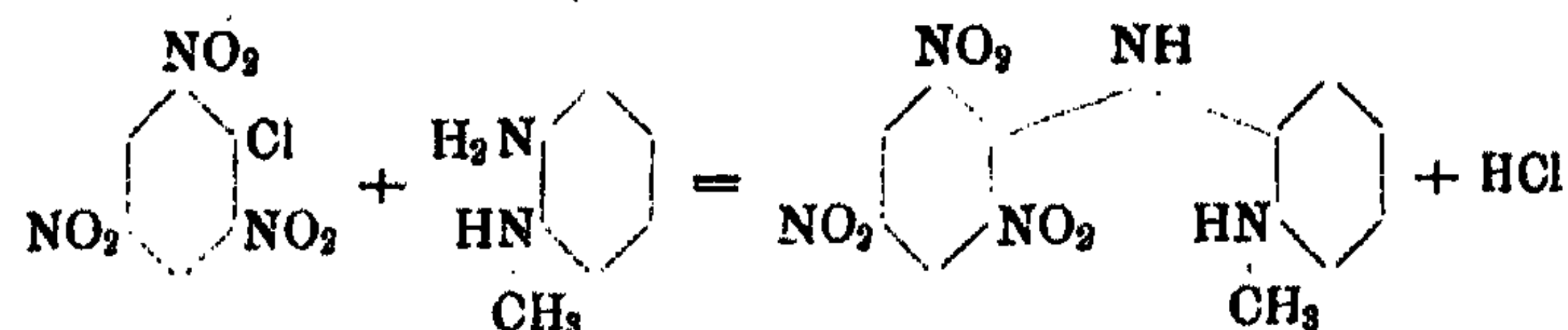
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 46, 566.

³⁾ Chem. Soc. 1891, 1, 714.

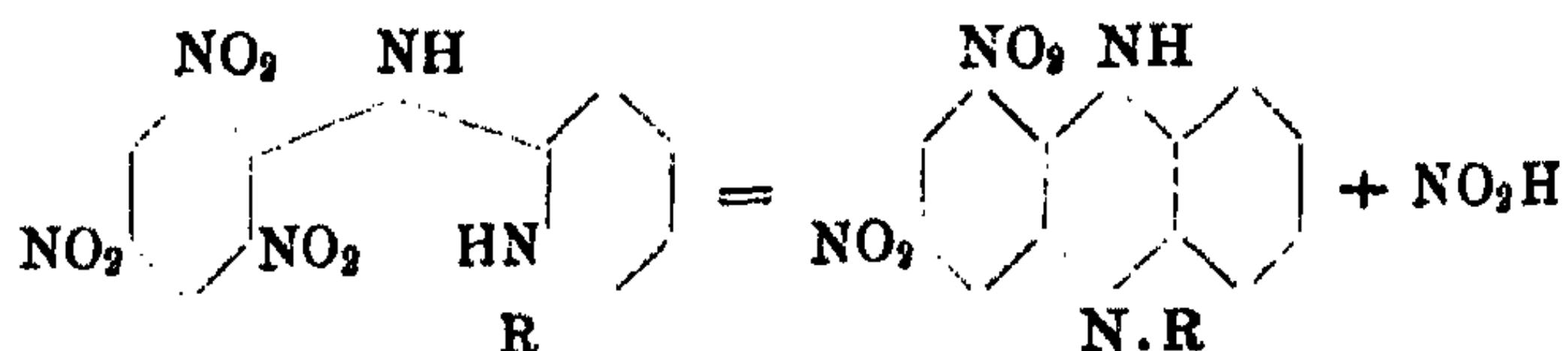
unter Abspaltung von Salpetrigsäure in Dinitrophenoxazin verwandelt, dass seine Reindarstellung nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen gelingt, wozu vor Allem niedrige Temperatur, sowie Abwesenheit von Wasser und alkalisch reagirenden Stoffen gehören.

Ähnliche Ringschliessungen unter Abspaltung einer Nitrogruppe in Gestalt von Salpetrigsäure sind bekanntlich in neuerer Zeit mehrfach beobachtet worden.

Die in erster Phase aus Picrylchlorid und monoalkylieren *o*-Diaminen entstehenden Picrylalkyl-*o*-diamine

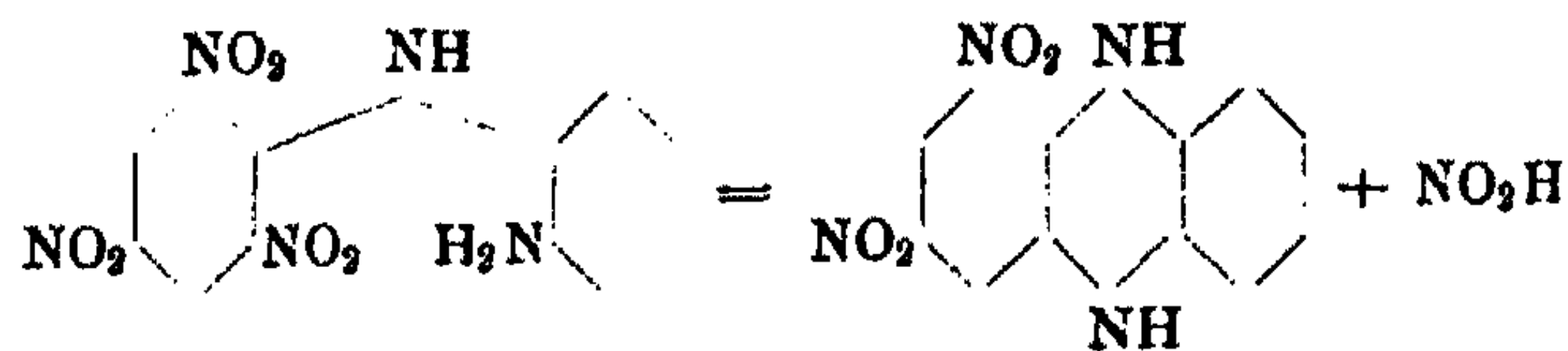


lassen sich zwar leicht isoliren, und sind weit beständiger wie Picryl-*o*-amidophenol. Da deren Untersuchung in anderer Richtung uns zunächst nicht interessirte, haben wir bisher nur ihre nach dem Schema



stattfindende Umwandlung in monoalkylierte Dihydrophenazine studirt.

Auch das mit *o*-Phenylendiamin und Picrylchlorid erhaltliche Picryl-*o*-phenylendiamin lässt sich, wenn auch ziemlich schwierig, entsprechend der Gleichung



in Dinitrodihydrophenazin verwandeln.

Zur Darstellung des Picrylmethyl-*o*-phenylendiamins löst man 1 Molekül Picrylchlorid in soviel Alkohol, dass es nach dem Abkühlen der Lösung nicht sogleich auskrystallisirt, und giesst dasselbe langsam unter fleissigem Schütteln in eine mit 1 Molekül Natriumacetat versetzte Lösung von 1 Molekül Methyl-*o*-phenylendiamin in 50 procentigem Alkohol. Der sich sofort ausscheidende braunrothe, amorphe, klumpige Niederschlag wird durch Schütteln sandig krystallinisch. Man nimmt daher den Versuch zweckmässig in einer verschliessbaren Flasche vor und schüttelt nach dem Zusatz des Picryl-

chloride längere Zeit kräftig um. Der abgesaugte und mit verdünntem Alkohol gewaschene dunkel-rothbraune Niederschlag ist fast reines Diphenylaminderivat. Um dasselbe in das

N-Methyl-dinitro-dihydrophenazin

zu verwandeln, suspendirt man 4 g zugleich mit 4 g Natriumacetat in 200 ccm Alkohol und erhitzt so lange zum Sieden, bis es ganz in Lösung gegangen ist, und die Quantität der sich ausscheidenden violetten Nadelchen des Phenazinkörpers sich nicht weiter vermehrt.

Die anfangs intensiv rothbraune Lösung entfärbt sich dabei in dem Maasse, wie die Umwandlung fortschreitet, da der neue Körper selbst in siedendem Alkohol nur spurenweise löslich ist. Nach längeren vergeblichen Versuchen fanden wir im Benzoësäureäthylester eine Substanz, welche hinreichende Mengen löst, um als Krystallisationsmittel dienen zu können. Zur Darstellung analysenreiner Substanz wurde die bei 130° gesättigte Lösung filtrirt, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, fein zerrieben, mit siedendem Alkohol ausgezogen und schliesslich bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O_4$.

Procente: N 19.58.

Gef. » » 20.03.

Das Dinitrodihydrophenazin bildet dunkelviolette schuppige Krystalle mit deutlichem Kupferglanz, welcher sich beim Zerreiben steigert. Es schmilzt bei 240° unter Zersetzung, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, etwas löslicher in siedendem Benzol, Chloroform, Aceton, Acetonitril, Essigäther, Amylalkohol, ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Benzoläther. Die violette Lösung in Eisessig zersetzt sich beim Kochen unter Rothfärbung und Entwicklung von Stickoxyd. Die kalten Lösungen sind blauviolett, die heissen intensiv rothviolett gefärbt. Die olivengrüne Lösung in engl. Schwefelsäure wird durch Verdünnen zunächst braun, dann fällt der Körper unverändert in dunkelblauen Flocken aus. In Salzsäure unlöslich, in Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. in der Kälte ebenfalls unlöslich, beim Erwärmen oder auf Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine gelbe Lösung, woraus durch Ammoniak ein sich rasch in kupferglänzende Blättchen verwandelnder, dunkler, flockiger Niederschlag ausfällt. In kalter Lauge unlöslich, leicht löslich in kalter, alkoholischer Natronlauge mit tiefblauer Farbe, welche durch Kochen missfarbig wird.

N-Aethyldinitrodihydrophenazin

wurde genau so dargestellt, wie das niedere Homologe. Dasselbe zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und wurde ebenfalls aus

Benzoäther umkrystallisirt. Kupferglänzende Nadelchen; gleich sublimirtem Indigo und schmilzt bei 246° unter Aufblähen und Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_4$.

Procente: N 18.66.
Gef. » » 19.07.

N-Benzyl-dihydrodinitrophenazin,
aus Benzyl-*o*-phenylendiamin und Picrylchlorid, bildet aus siedendem Benzol violettmetallglänzende Tafelchen vom Schmp. 240° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich gut löslich in siedendem Benzol. Die Lösungen sind kalt rothviolett, heiss carminroth.

N-Phenyl-dihydrodinitrophenazin.

Das aus *o*-Amidodiphenylamin und Picrylchlorid erhaltene Picryl-derivat wird mit Alkohol und 1 Mol. Aetznatron auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Ausscheidung der violetten Nadelchen des Phenazin-derivates beendet ist. Dasselbe krystallisirt aus viel siedendem Toluol in violetten, kupferglänzenden Nadelchen und ist mit rothvioletter Farbe äusserst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es zersetzte sich unter Aufblähen bei 246°. Natürlich sind die Schmelzpunkte dieses und der vorhergehend beschriebenen Körper nicht als constant zu betrachten, da in allen Fällen unter starker Gasentwicklung Zersetzung eintritt, und man weiss, dass in solchen Fällen der Zersetzungspunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt.

Aachen und Cassel, im Juli 1893.

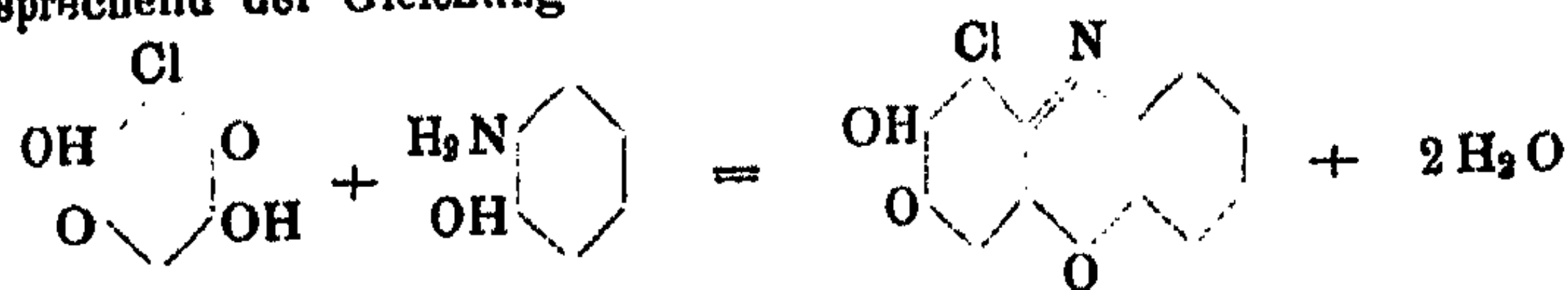
460. F. Kehrman und J. Messinger: Synthese von Oxazin-Derivaten durch Condensation von *o*-Amidophenol mit Oxychinonen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Oktober.)

Wir haben kürzlich beobachtet, dass sich *o*-Amidophenol ganz entsprechend den *o*-Diaminen¹⁾ mit manchen Oxychinonen zu Derivaten des Phenoxazins condensirt.

So verläuft die Reaction zwischen Orthoamidophenol und Monochlor-*p*-dioxychinon in angesauerter wässriger Lösung glatt, entsprechend der Gleichung



¹⁾ Diese Berichte 23, 2446.

2.5 g Chlordioxychinonkalium wurden in wenig Wasser kalt gelöst, mit Salzsäure das Chinon in Freiheit gesetzt und nach Zusatz von mindestens der dreifachen Gewichtsmenge in Wasser gelösten Orthoamidophenolchlorhydrats bis zum Sieden erhitzt. Alsbald beginnt die Ausscheidung langer gelbbrauner Nadeln, welche nach dem Erkalten die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Dieselben wurden nach dem Absaugen und Auswaschen mit destillirtem Wasser aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Berechnet für $C_{12}H_8ClNO_3$.

Procento: Cl 14.34.

Gef. » » 15.70.

Es liegt das Chinonimid-Derivat eines Chlordioxyphenoxazins vor, welches als »Chlor-oxy-phenoxazon« zu bezeichnen ist, und dessen Muttersubstanz, das »Oxyphenoxazon« sich aus Para-dioxychinon und o-Amidophenol wird darstellen lassen.

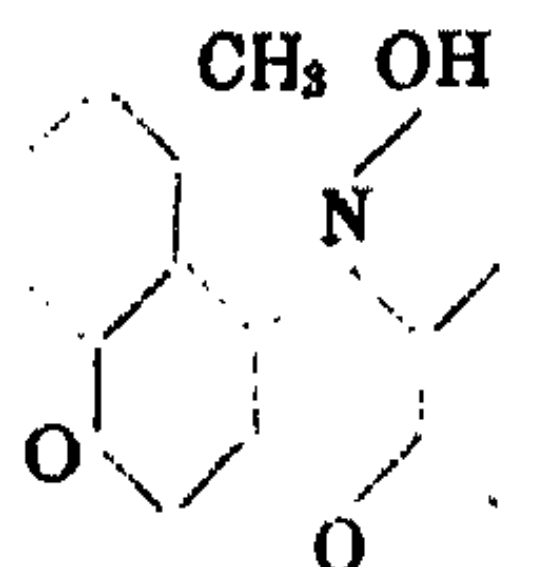
Gelbbraune Nadelchen, aus Alkohol oder Eisessig, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol löslich. Besitzt sauren Charakter und löst sich leicht in verdünnten Alkalien, sogar in den Carbonaten, zu rothgelben Salzlösungen. Die braunrothe Lösung in englischer Schwefelsäure erscheint in dünnen Schichten rosa gefärbt. Zur Salzbildung mit Säuren scheint der Körper nicht befähigt zu sein. Er schmilzt bei 235° unter Zersetzung.

Kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat verwandelt ihn in ein Acetyl-Derivat, welches aus Eisessig oder Alkohol in braunrothen Nadelchen mit grünem Flächenschimmer krystallisirt und gegen 200° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. Procento: Cl 12.30,

Gef. » » 12.45.

Wir beabsichtigen die Untersuchung über Bildung von Oxazin-Derivaten aus Oxychinonen und o-Amidophenolen einerseits auf verschiedene Oxychinone, andererseits auf monalkylirte o-Amidophenole auszudehnen. Vielleicht lassen sich aus den Letzteren »Oxazonium-Basen« wie z. B.



erhalten?

Aachen und Cassel, im Juli 1893.

**461. F. Kehrman und J. Messinger: Notiz über
Meta-Dijodchinon.**

(Eingegangen am 7. October.)

Wir fanden, dass sich das zuerst von R. Seifert¹⁾ aus Dijodparamidophenol erhaltene Metadijodchinon aus symmetr. Trijodphenol durch Oxydation mit Chromsäure gewinnen lässt, wenn man das für die analoge Darstellung des Metadichlorchinons benutzte Verfahren²⁾ anwendet. Die Oxydation des Trijodphenols verläuft aber keineswegs ausschliesslich unter Bildung des Chinons, vielmehr entsteht regelmässig ein in Alkohol fast unlösliches, rosafarbene Flocken bildendes Nebenproduct in erheblicher Menge, welches die Ausbeute an Chinon stark beeinträchtigt, sodass trotz des etwas langwierigen Verfahrens die Darstellung aus Dijodparaamidophenol, welche leicht quantitative Ausbeuten liefert, immer noch den Vorzug verdient.

Das aus Trijodphenol erhaltene und aus Alkohol umkrystallisirte Chinon zeigte den richtigen Schmelzpunkt 178–179°. Ein geeignetes Krystallisationsmittel für grössere Mengen ist Toluol, worin es sich in der Wärme leicht löst und nach dem Erkalten in compacten gelblich-rothen Krystallen anschießt. Wir beabsichtigen, das Chinon zum Ausgangspunkt von Versuchen zur Darstellung von Jodauilsäure zu machen.

Cassel, September 1893.

462. Carl Kjellin: Ueber substituirte Hydroxylamine.

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

Von den β -Monoalkylhydroxylaminen ist bis jetzt kein einziges im freien Zustande bekannt. Da es mir von Interesse schien, diese letzteren kennen zu lernen, habe ich vorliegende Untersuchung vorgenommen.

Diese β -Monoalkylhydroxylamine, also die mit Alkyl an Stickstoff gebundenen, sind nunmehr verhältnissmässig leicht zugänglich, seitdem Beckmann³⁾ nachgewiesen hat, dass beim Alkyliren der aromatischen Synaloxime mit Alkyljodid und Natriumalkoholat, Alkylderivate entstehen, welche ihr Alkyl an Stickstoff gebunden haben und durch Spalten mit Säuren offenbar die erwähnten Hydroxylamine geben,



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 28, 437.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 480.

³⁾ Diese Berichte 22, 429 und 1581.

Diese Stickstoffester sind aber nicht die einzigen Producte, welche sich beim Alkyliren bilden, sondern es entsteht gleichzeitig, wie H. Goldschmidt nachgewiesen hat, eine nicht unbedeutende

Menge der wahren Oximester von der Formel $\begin{matrix} R \cdot CH \\ \vdots \\ NOR_1 \end{matrix}$. Diese

würden aber beim Spalten α -Hydroxylamine liefern und müssen deswegen entfernt werden, was leicht geschieht durch Destillation mit Wasserdampf, womit sie im Gegensatz zu den isomeren Stickstoffestern flüchtig sind, oder durch Ausschütteln mit Aether, worin sie besonders leicht löslich sind.

Als Ausgangsmaterial habe ich die Ester von *m*-Nitrobenzaloxim benutzt, weil diese am leichtesten isolirbar sind. Weil ich die Darstellung von grösseren Mengen der Ester viel schwieriger gefunden habe, als ich erwartete, ist es wohl nicht überflüssig, kurz zu erwähnen, welche Methode am besten zum Ziele führt. Man benutze immer möglichst reines Synoxim, alkylire in der Kälte und in einer so verdünnten Lösung, dass auf 10 g Oxim ungefähr 200 ccm Alkohol kommen. Besonders muss man für eine genügende Verdünnung sorgen, weil sonst die Ausbeute eine ganz schlechte werden kann. Sobald die Reaction vollendet ist, wird die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasserdampf destillirt und aus heissem Wasser, worin sowohl der Methyl- als Aethylester ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt.

1. β -Aethylhydroxylamin, $C_2H_5N \cdot H \cdot OH$.

Der vom Sauerstoffester befreite Stickstoffester wurde mit der 7fachen Menge conc. Chlorwasserstoffsäure 20 Minuten lang im Kolben mit Rückflusskühler gekocht. Da aber noch ungespaltener Ester vorhanden ist, wird die abgekühlte Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und das Kochen wiederholt. Beim Kochen scheidet sich eine grosse Menge *m*-Nitrobenzaldehyd ab, welche abfiltrirt wird, und die Lösung mit Aether extrahirt, um gelösten Aldehyd und noch ungespaltenen Ester zu entfernen, auf dem Wasserbade eingedampft und endlich über Schwefelsäure gut getrocknet. Man erhält so das salzsaure Salz des *p*-Aethylhydroxylamin als ein mehr oder weniger braun gefärbtes Oel, welches mir ebenso wenig wie Berend und Leuchs¹⁾, welche diese Verbindung durch Spalten von α -Diäthylhydroxylamin, $C_2H_5NHO C_2H_5$, zuerst darstellten, gelungen ist, im festen Zustande zu erhalten, auch nicht, wenn es drei Wochen lang unter 0° abgekühlt wurde.

Um aus dem so gewonnenen Salze die freie Base zu gewinnen, habe ich zuerst versucht, dasselbe mit geschmolzenem Kalihydrat zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 257.

destilliren. Wenn auch diese Methode, weil eine starke Zersetzung immer stattfand, und aus anderen Gründen, welche aus dem Folgenden hervorgehen, sich als unbrauchbar erwies, war der Versuch doch deswegen von Interesse, weil er zeigte, wie sehr beständig diese Hydroxylamine sein können, denn nach 10 Minuten langem Kochen konnte ich immer noch in der Kalilauge Aethylhydroxylamin nachweisen. Ich habe dann dieselbe Methode, welche sich bei der Darstellung des freien Hydroxylamins¹⁾ so gut bewährte, eingeschlagen, nämlich durch Zulegen mit Natriumalkoholat.

Das in möglichst wenig absolutem Methylalkohol gelöste chlorwasserstoffsäure Salz wurde unter Abkühlen mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriummethylat versetzt. Es trat ein starke Erhitzung ein, aber ein Geruch nach Amin war nicht zu bemerken. Das abgeschiedene Natriumchlorid wurde durch Asbest filtrirt (Papierfilter kann nicht benutzt werden, weil die Base dasselbe, wie überhaupt organische Substanzen sehr stark angreift) und das Filtrat im Vacuum bei 15 mm destillirt. Zuerst geht Methylalkohol über und dann eine methylalkoholische Lösung der Base und endlich fängt die Base selbst an zu sublimiren und setzt sich in dem Kühler in prachtvollen, zu kleinen Gruppen verbundenen Kryställchen ab, bis der Kühler ganz gefüllt ist. Zwar kann man die Operation so leiten, dass eine wirkliche Destillation stattfindet, aber dabei ist der Verlust durch Verflüchtigung oft bedeutend und vor allem tritt leicht eine theilweise Zersetzung ein, welche nicht nur die Ausbeute vermindert, sondern das ganze Präparat so verschmiert, dass es nicht mehr zu reinigen ist. Das letzte von dem alkoholischen Destillat enthält eine ziemliche Menge der Base, weshalb es wieder destillirt werden kann, wodurch man eine neue Quantität α -Aethylhydroxylamin gewinnt. Die Ausbeute beträgt etwa 45 pCt. von der Theorie.

Das so gewonnene Rohproduct, welches gewöhnlich etwas gelblich gefärbt ist und einen charakteristischen, etwas an Piperidin erinnernden Geruch besitzt, wird nach dem Auspressen auf porösen Thonplatten in ganz farblosen, geruchlosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen gewonnen. Der Körper schmilzt scharf, ohne Zersetzung zwischen 59—60°. Die Krystalle, welche nie scharf begrenzt sind, zeigen eine parallele und senkrechte Auslöschung. Auch nicht durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln waren messbare Krystalle zu erhalten. Im Wasser, Methyl- und Aethylalkohol sind sie sehr leicht löslich, wenig in Aether, Benzol und kaltem Ligroïn. Im heissen Ligroïn lösen sie sich ziemlich leicht und scheiden sich beim Abkühlen in langen Nadeln aus.

¹⁾ Lobry de Bruyn. Rec. trav. chim. 10, 100; 11, 18.

Die freie Base reagirt sehr stark alkalisch und wirkt auf alkalische Kupfer- und Silberlösung ebenso stark reducirend wie das Hydroxylamin selbst ein.

Ist das Präparat absolut rein, so läst es sich ziemlich lange ohne Veränderung zu erleiden aufbewahren, indessen färbt es sich dennoch allmählich gelb und nimmt den oben erwähnten Geruch an.

Aus der Luft zieht es Wasser an und zerfließt, wenn es im schlecht zugestopften Gefässe aufbewahrt wird. Auf einem Uhrglas verflüchtigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig, ohne vorher zu zerfließen, und hält man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab darüber, so bilden sich Wolken von dem salzsauren Salze.

Halogene, besonders Chlor, wirken auf die Base sehr heftig unter Bildung von Halogenwasserstoff ein.

Auf Glas wirkt es nicht ätzend ein, dagegen werden organische Körper stark angegriffen.

Explosive Eigenschaften, wie es beim Hydroxylamin der Fall ist, sind beim β -Aethylhydroxylamin nicht zu bemerken. Beim langsamen Erhitzen im offenen Glasrohr sublimirt es und setzt sich an dem kälteren Theil des Rohres in kleinen Blättchen ab. Auf dem Platinbleche erhitzt fängt es heftig Feuer und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme, ohne zu verpuffen. Gegen Schlag ist die Verbindung ganz unempfindlich.

Analyse: Ber. für C_2H_7NO .

Procente: N 22.95.

Gef. „ „ 22.77.

Mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 120° wird es zu Aethylamin reducirt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 200° mit rauchender Salzsäure war eine Spaltung unter Bildung von Ammoniak, wahrscheinlich nach der Gleichung



eingetreten.

Analyse: Ber. für Am_2PtCl_6 .

Procente: Pt 43.86.

Gef. „ „ 43.70.

Acetaldehyd konnte jedoch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Ausserdem war im Rohr eine die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz — ohne Zweifel ungespaltenes β -Aethylhydroxylamin — vorhanden.

Das chlorwasserstoffsäure Salz habe ich nicht fest bekommen können. Wenn die freie Base in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung eingedampft wird, so hinterbleibt ein weder in Kältemischung noch beim Aufbewahren über Schwefelsäure erstarrendes Oel. Auch wenn in eine absolut ätherische Lösung der Base

trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wird, scheidet sich das Salz ölförmig aus. Ebenso wenig wie es mir gelang, das Chlorid im festen Zustande zu erhalten, war es mir möglich, eine krystallisirte saures oder neutrales Sulfat darzustellen. Beide waren nicht erstarrende Oele.

Saures Oxalat.

Gleiche Moleküle Oxalsäure und β -Aethylhydroxylamin wurden im Wasser gelöst und im Vacuum bis zur Krystallisation eingedampft. Ich erhielt so das Salz in unregelmässig ausgebildeten Krystallen, welche beim langsamen Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen, nicht messbaren, anscheinend rhombischen Blättchen sich absetzten. Schmp. 95—97°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt die Fehling'sche Lösung. Auch nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure war kein Gewichtsverlust zu constatiren und es krystallisirt, wie aus der Analyse hervorgeht, ohne Wasser.

Analyse: Ber. für $C_4H_9NO_5$.

Procente: N 9.27.

Gef. » » 9.57.

β -Aethylhydroxylamin und Phenylisocyanat.

Wird eine ätherische Lösung der Base mit einer Molekel Phenylisocyanat versetzt, so tritt sofort die Reaction ein und der Aether geräth ins Kochen. Die Lösung, im Vacuum eingedampft, hinterliess ein farbloses Oel, welches krystallinisch erstarrte.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich. Aus einem Gemisch von Ligroin und Essigester liess es sich umkrystallisiren und erhielt ich schöne, wasserhelle Krystalle, welche bei 98° schmelzen (*s*-Aethylphenylharnstoff schmilzt bei 99°), aber erst bei 145° sich zu zersetzen anfangen. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung geben sie eine dunkel blauviolette Färbung.

Bei der Analyse ergab sich, dass gleiche Moleküle der beiden Körper sich verbunden hatten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 15.55.

Gef. » » 15.47.

Von verdünnter Natronlauge scheint der Körper in der Kälte nicht verändert zu werden, erst beim Kochen trat eine Spaltung in *s*-Diphenylharnstoff, Anilin, Kohlensäure und β -Aethylhydroxylamin (reducirend und den für die unreine Base charakteristischen Geruch besitzend) ein.

Da alle Verbindungen vom Typus: $NOCONHC_2H_5$ sehr unbeständig sind, unter heftigem Zersetzen schmelzen und gegen verdünnte Natronlauge äusserst wenig widerstandsfähig sind, kommt dem Körper

mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ und nicht die andere denkbare Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCOONHC}_2\text{H}_5$ zu.

Mit einem zweiten Molekül Phenylisocyanat vermag er in der Kälte nicht zu reagiren.

2. β -Methylhydroxylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$.

Darstellungsmethode dieselbe wie bei der entsprechenden Aethylverbindung.

Bei der Vacuumdestillation hält man den Kühler gut mit Eis abgekühlt. Nachdem der grösste Theil des Methylalkohols weggedampft ist, geht zunächst zwischen etwa $35-40^\circ$ eine alkoholische Lösung der Base, dann eine Base über, welche jedenfalls Methylalkohol aufgelöst enthält. Die letztgenannten Destillate werden zusammengegeben und noch einmal destillirt. Bei 62.5° und 15 mm destillirt die reine Base als eine farblose wasserhelle Flüssigkeit über. Beim Eintauchen in eine Kältemischung oder beim Reiben oder Schütteln erstarrt sie unter einer ziemlich bedeutenden Wärmeentwicklung zu langen, farblosen und in reinem Zustande auch geruchlosen Prismen. Wird ein Krystall im Exsiccator auf einer Thonplatte getrocknet und dann rasch in ein weites Schmelzrohr eingeführt, so schmilzt es scharf bei 42° . Mit eingesenktem Thermometer findet man den Schmelzpunkt zu 36° . Der Erstarrungspunkt liegt bei 20° .

Das β -Methylhydroxylamin reagirt stark basisch und reducirt schon in der Kälte alkalische Kupfer- und Silberlösung. Mit Eisenchlorid giebt es eine rothviolette Färbung. — In der Kälte ist es sehr leicht in Wasser und den niederen Alkoholen, wenig in Aether, Benzol und Ligroin löslich. Aus der Luft zieht es begierig Wasser an und zerfliesst zu einer Flüssigkeit, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verflüchtigt. Angezündet brennt es heftig mit schwach leuchtender Flamme. Beim starken Erhitzen im Glühröhr tritt eine theilweise Verkohlung ein. Explosive Eigenschaften sind aber nicht zu bemerken. Von den Halogenen wird es unter Bildung von Halogenwasserstoff zersetzt. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich, wird ziemlich rasch gelb und nimmt einen ammoniakalischen Geruch an. Die methylalkoholische Lösung theilt mit Hydroxylamin die Eigenschaft, Kochsalz in reichlicher Menge aufzulösen.

Analyse: Ber. für CH_3NHOH .

Procente: C 25.53, H 10.63, N 29.78.

Gef. » » 25.04, » 10.58, » 29.46.

Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure auf 120° entsteht Methylamin. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden

lang im Rohr auf 200—210° erhitzt, tritt Zersetzung in Ammoniak und wahrscheinlich Formaldehyd, vielleicht nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{NHOH} = \text{NH}_3 + \text{HCOH}$ ein.

Analyse: Ber. für Am_2PtCl_6 .

Procente: Pt 43.86.

Gef. » » 43.86.

Ausserdem war ein, die Fehling'sche Lösung reducirender Körper (β -Methylhydroxylamin?) vorhanden. Methylchlorid hatte sich nicht gebildet.

Salze des β -Methylhydroxylamins.

Das aus der freien Base und Chlorwasserstoffsäure dargestellte Chlorid besass genau die von Diettrich¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 88—90° (Diettrich giebt 85—90° an).

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch versucht, eine Zinkverbindung, entsprechend derjenigen von L. Crismer²⁾ beschriebenen Zinkchloridbimethylhydroxylamin ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_3\text{NO}$) darzustellen.

Wird eine alkoholische Lösung von zwei Molekeln salzsauren Hydroxylamins mit einem Molekel Zinkoxyd gekocht, so löst sich das Zinkoxyd auf und beim Abkühlen scheidet sich die Crismer'sche Verbindung als ein weisses Pulver aus. Salzsaures β -Methylhydroxylamin giebt unter denselben Umständen kein Zinkchloridbimethylhydroxylamin und das Zinkoxyd löst sich auch beim längeren Kochen überhaupt nicht auf.

Das Sulfat scheint ein Oel zu sein. — Das Oxalat krystallisirt nur schwer.

Trotz aller Mühe gelang es mir nicht, das weinsaure Salz, mit dessen Hilfe ich versuchen wollte, ob sich das β -Methylhydroxylamin nicht in die beiden denkbaren, stereoisomeren Modificationen trennen liesse, fest zu bekommen.

Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in kleinen, gelben, durchsichtigen Tafeln, welche zwischen 128—130° schmelzen. In Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.38.

β -Methylhydroxylamin und Phenylisocyanat wirken in ätherischer Lösung sehr heftig auf einander ein unter Bildung des Körpers



¹⁾ Diese Berichte 23, 599. ²⁾ Bull. soc. chem. [8].

Nach Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn erhielt ich kleine, monokline oder trikline Tafeln, welche ohne Zersetzung zwischen 93–84° schmelzen.

Zersetzung trat erst gegen 145° ein. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tief blauviolette Färbung; wirkt schwach reducirend. Beim Kochen mit Natronlauge tritt ein Zerfall in Diphenylharnstoff, β -Methylhydroxylamin, Anilin und Kohlensäure ein. Verdünnte Natronlauge wirkt in der Kälte nicht ein.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 16.86.

Gef. » » 16.59, 16.86.

Mit zwei Molekeln Phenylisocyanat vermag β -Methylhydroxylamin nicht zu reagiren.

Ich habe weiter zum Vergleich

Phenylisocyanat und Hydroxylamin¹⁾

in Benzollösung auf einander reagiren lassen. Es scheidet sich sofort ein weisses Pulver, welches unter Zersetzung bei 144° schmilzt (Phenylharnstoff schmilzt bei 145° unter Zersetzung), aus. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Wirkt reducirend; giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tief blauviolette Färbung. Gegen verdünnte Alkalien ist es in der Kälte beständig. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Diphenylharnstoff, Hydroxylamin, Anilin und Kohlensäure. Die Verbindung ist als *s*-Phenylloxyharnstoff zu bezeichnen.

Die Analyse des nur abgepressten Pulvers gab:

Ber. für $C_8H_5NHCONHOH$.

Procente: N 18.41.

Gef. » » 17.99.

Als ich versuchte, den Körper aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, erhielt ich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlösliche Nadeln, welche unter Zersetzung bei 178° schmolzen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung gaben.

Kalte Natronlauge ist ohne Einwirkung auf ihn, von kochender wird er in Anilin, Diphenylharnstoff, Hydroxylamin und Kohlensäure zerlegt.

Denselben bei 178° schmelzenden Körper erhielt ich, als ich ein Molekül Phenylisocyanat auf das *s*-Phenylloxyharnstoff einwirken liess.

¹⁾ Das hier benutzte Hydroxylamin habe ich genau nach den Vorschriften Lobry de Bruyn's dargestellt. Aus 15 g salzsaurem Hydroxylamin erhielt ich 4.5 g freie Base, eine Ausbeute, welche nicht unbedeutend besser als die von de Bruyn erhaltene ist.

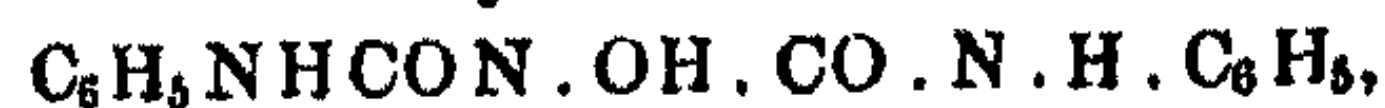
Die Analyse des in letztgenannter Weise erhaltenen Körpers ist die hier nebenan stehende, unter III mitgetheilte.

Analyse: Ber. für $\text{H}_3\text{NO} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}$.

Procente: C 61.99, H 4.8, N 15.50.

Gef. » » 61.57, » 5.13, » 15.75, 15.44.

Sein ganzes Verhalten und seine Entstehungsweise stimmt damit überein, dass in diesem Körper die Verbindung



also ein Diphenyloxybiuret vorliegt.

Die leichte Bildung des Körpers aus *s*-Phenyloxyharnstoff durch Kochen mit Alkohol steht auch mit der äusserst leicht eintretenden Veränderung des Oxyharnstoffs¹⁾ in Oxybiuret im Einklang.

Die Fähigkeit des Hydroxylamins und die Unfähigkeit des β -Methyl- und β -Aethylhydroxylamins, mit zwei Molekülen Phenylisocyanat zu reagiren, scheint mir ein Beweis dafür zu sein, dass in den oben beschriebenen Phenylisocyanatadditionskörpern wirkliche Harnstoffe vorliegen und ausserdem, dass meine Hydroxylamine wirklich ihr Alkyl an Stickstoff gebunden haben.

An dieser Stelle sei es mir auch erlaubt, Hrn. Prof. J. W. Brühl für die Benutzung seines Laboratoriums meinen besten Dank auszusprechen. Auf Wunsch dieses Herrn habe ich ihm die beiden Hydroxylamine für physikalische Untersuchungen abgegeben und wird er jedenfalls bald über die Resultate berichten.

Heidelberg, im Juli 1893.

469. Eug. Bamberger und Paul de Gruyter: Ueber die Constitution der Cyanphenylhydrazine und der aus denselben darstellbaren Triazolkörper²⁾.

[VIII. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

(Eingegangen am 12. October.)

J. A. Bladin hat im Verlauf der letzten Jahre in einer Reihe vortrefflicher Experimentaluntersuchungen³⁾ den Beweis geführt, dass das von Emil Fischer zuerst dargestellte Product der Vereinigung von Cyan und Phenylhydrazin, das »Dicyanphenylhydrazin« in ringförmige Atomsysteme — Derivate des Triazols und Tetrazols — um-

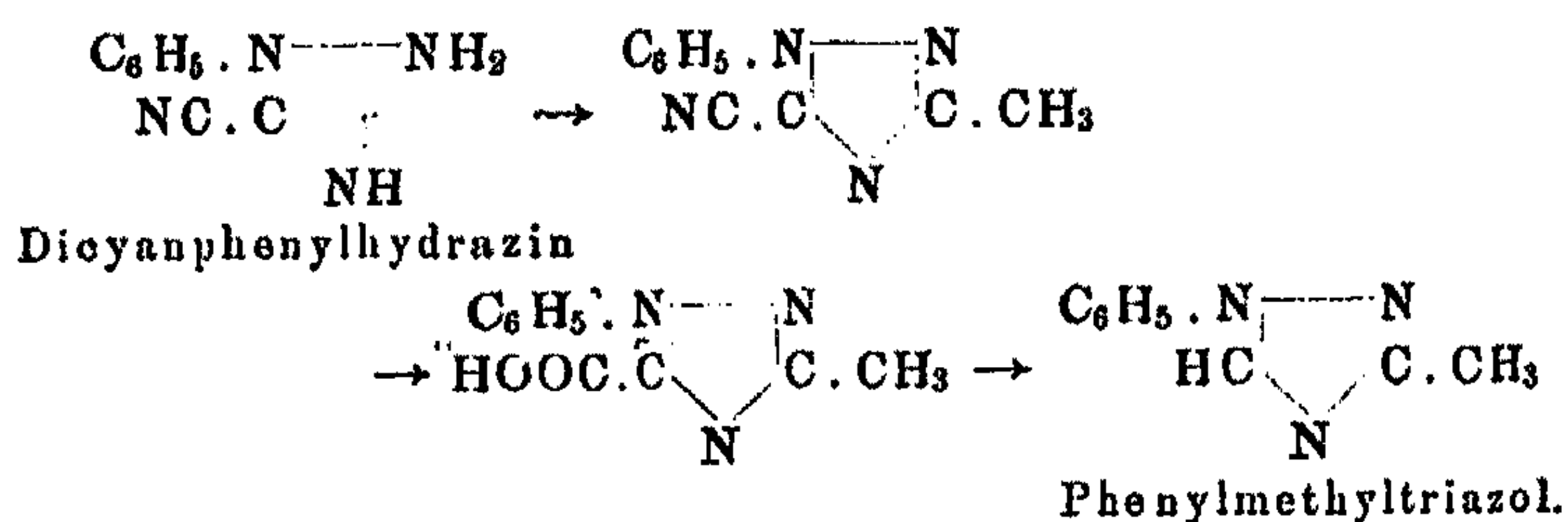
¹⁾ Drester und Stein, Ann. d. Chem. 150, 134.

²⁾ Ein Theil dieser Untersuchung ist noch in München ausgeführt worden, der andere (die Synthesen der Cyanphenylhydrazine) in Zürich.

³⁾ Diese Berichte 18, 1544 und 2907; 19, 2598; 21, 3063; 22, 796; 23, 1812 und 3785; 25, 741 und 1411.

gewandelt werden kann. Die Dicyanphenylhydrazinformel, welche von Bladin vorgeschlagen und auch von anderer Seite adoptirt worden ist, steht mit den genannten Umbildungen in der That in befriedigender Uebereinstimmung.

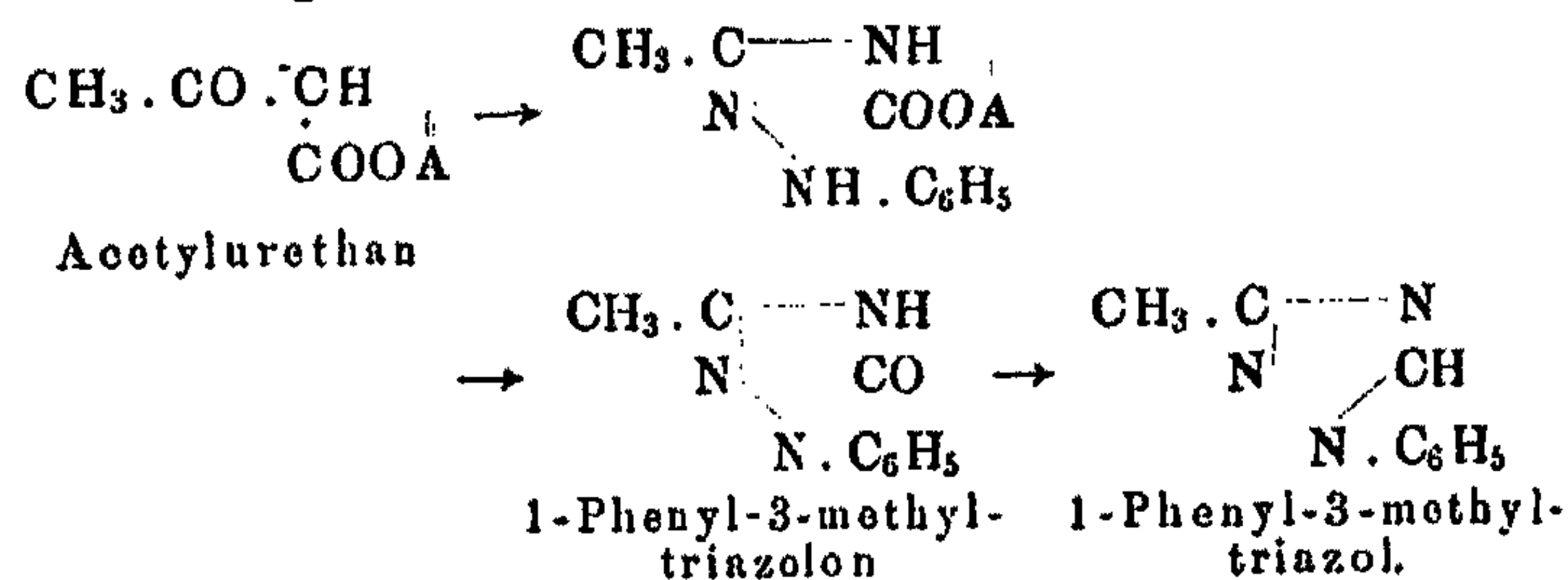
So wird beispielsweise die unter der Einwirkung von Essigsäure erfolgende Umwandlung des Dicyanphenylhydrazins in Phenylmethyltriazolcarbonsäure resp. Phenylmethyltriazol in der folgenden, durchaus plausiblen Weise dargestellt:



Ebenso einleuchtend erscheint auch die Formulirung der übrigen, von Bladin ermittelten Reaktionsverhältnisse.

Allein diese Auffassung befindet sich im Widerspruch mit That-sachen, die von anderer Seite — von Andreocci und von uns — festgestellt worden sind.

Auch Andreocci¹⁾ hat — vom Acetylurethan ausgehend — ein Phenylmethyltriazol erhalten und zwar auf folgendem, doch wohl nur eine Deutung zulassenden Wege:

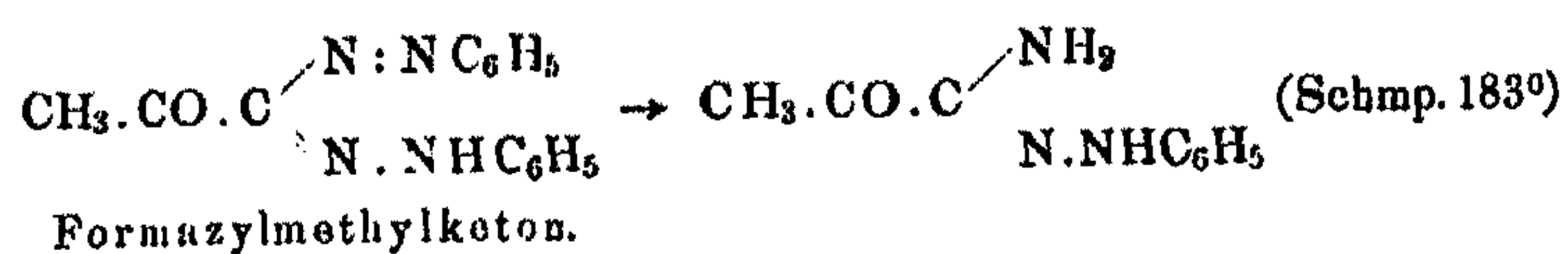


Wie man sieht, ist die Formel, welche Andreocci diesem Phenylmethyltriazol zuweist, identisch mit derjenigen, die Bladin für seine aus Dicyanphenylhydrazin hergestellte Base in Anspruch nimmt; gleichwohl sind beide Körper — die Angaben der Entdecker lassen darüber keinen Zweifel — bestimmt von einander verschieden (siehe auch später).

¹⁾ Andreocci sagt statt Triazol »Pyrrodiazol«. Diese Berichte 22, Ref. 737; 24, Ref. 204; 25, 225 und Rendiconti della R. Accademia dei Lincei vol. VI, 2 sem., pag. 212.

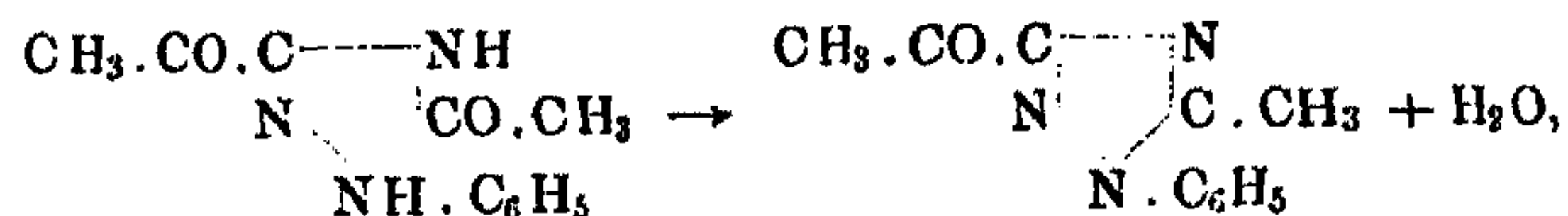
Hier begegnet man also dem ersten Widerspruch: ein und dieselbe Formel für zwei Substanzen. Die eine oder die andere Interpretation muss falsch sein; da nun die Formel der Andreocci'schen Ausgangssubstanz, des Acetylurethans, sehr viel sicherer begründet ist als diejenige des »Dicyanphenylhydrazins«, mit welchem Bladin operirte, so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass der Irrthum auf Seiten des letzteren liegt. Zu demselben Schluss kommt man auch auf Grund unserer eigenen Versuche, die sich mit den Bladin'schen Formeln ebensowenig in Uebereinstimmung bringen lassen:

Durch Reduction des Formazylmethylketons mit Schwefelammonium entsteht nämlich eine Base (Schmelzpunkt 183°), die von Bamberger und Lorenzen schon flüchtig¹⁾ erwähnt wurde, bisher aber nicht so eingehend untersucht war, als dass man über ihre Natur ins Klare gekommen wäre. Das genauere Studium, über das wir später im Zusammenhang mit Anderem berichten werden, hat inzwischen ergeben, dass dieselbe das Product einer normalen »Azospaltung« ist:



Man bemerkt in dieser Formel eine Atomgruppierung $\left(\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$, welche der von Tiemann in den Amidoximen nachgewiesenen $\left(\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NOH} \end{array} \right)$ analog ist; wir bezeichnen daher die Körperklasse, der die Base angehört, als »Amidrazone«²⁾, die Base selbst aber als »Acetylamidrazon«.

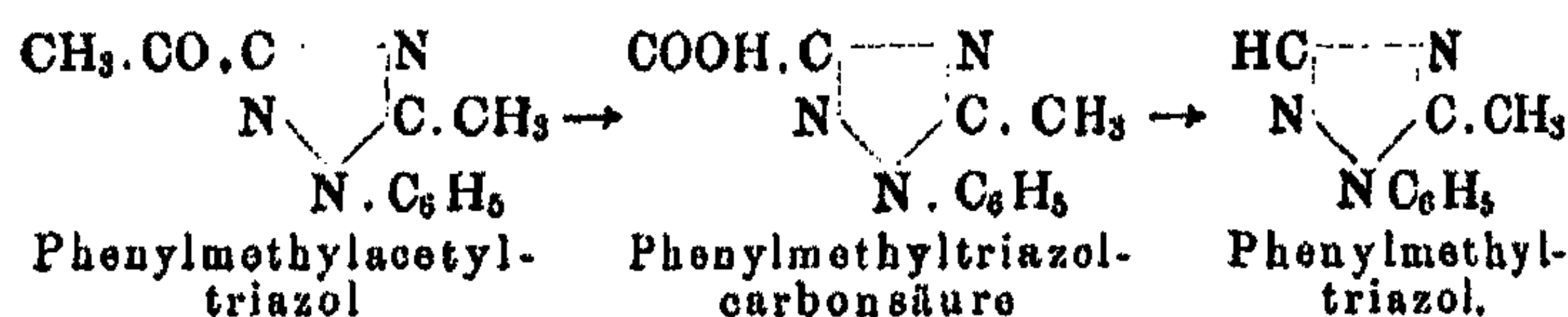
Das Acetylproduct dieses Körpers geht nun mit auffallender Leichtigkeit, indem es die Elemente des Wassers verliert, in ein Triazolderivat über (Schmelzpunkt 88—89°).



welches sich — als Analogon des Acetophenons — zu einer Monocarbonsäure³⁾ oxydiren lässt; diese verliert beim Erhitzen die Elemente der Kohlensäure:

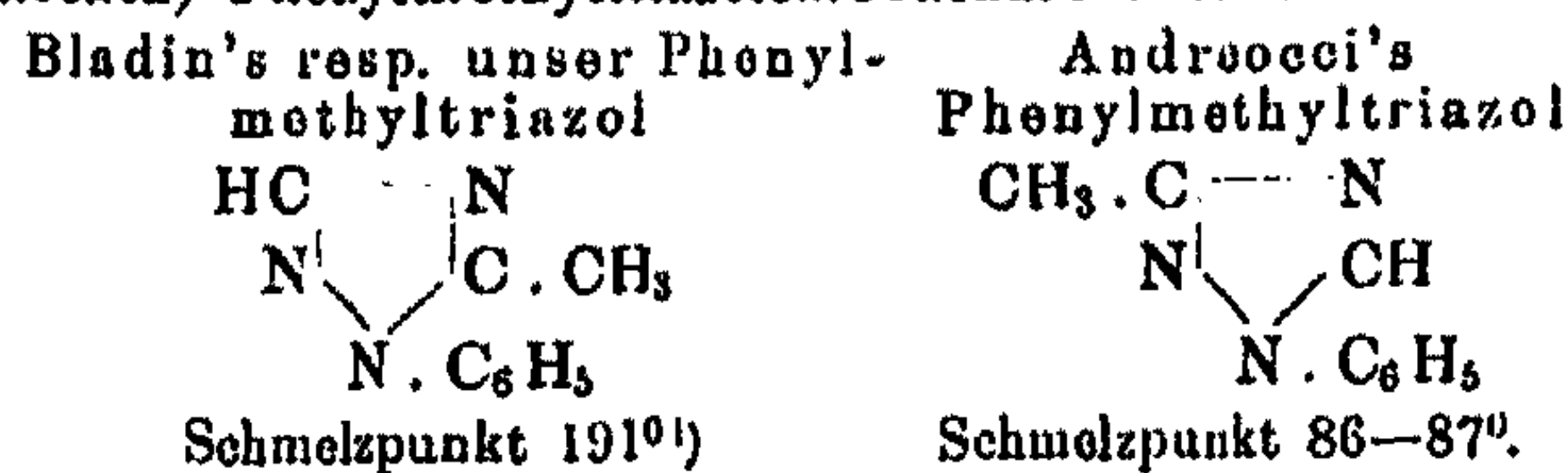
¹⁾ Diese Berichte 25, 3541. ²⁾ Eigentlich »Phenylamidrazon«.

³⁾ Unter gewissen Bedingungen entsteht als Oxydationsproduct Phenyltriazolcarbonsäure (s. experiment. Theil.)



Die Formel dieser Säure, durch die Bildungsweise wohl hinreichend garantirt, ist verschieden von derjenigen, welche Bladin für seine aus Dicyanphenylhydrazin erhaltene Phenylmethyltriazolcarbonsäure aufgestellt hat; gleichwohl sind beide Substanzen — wie wir dies nicht nur für die Säuren selbst, sondern auch für eine ganze Reihe von Derivaten erwiesen haben — identisch.

Hier trifft man also auf den zweiten Widerspruch: zwei stellungsverschiedene Formeln für die nämliche Substanz. Aus ähnlichen Gründen wie oben müssen wir auch in diesem Fall den Irrthum auf Seiten Bladin's suchen. Und zwar um so mehr, als unsere Resultate sich in Uebereinstimmung mit denjenigen Andreocci's befinden; denn, ist unsere Auffassung richtig, so muss das von Andreocci aus Acetylurethan erhaltene Phenylmethyltriazol (nicht wie Bladin's Formel verlangt, identisch — sondern) isomer sein mit demjenigen, welches durch Decarboxylierung der Bladin'schen (mit unserer identischen) Phenylmethyltriazolcarbonsäure entsteht:



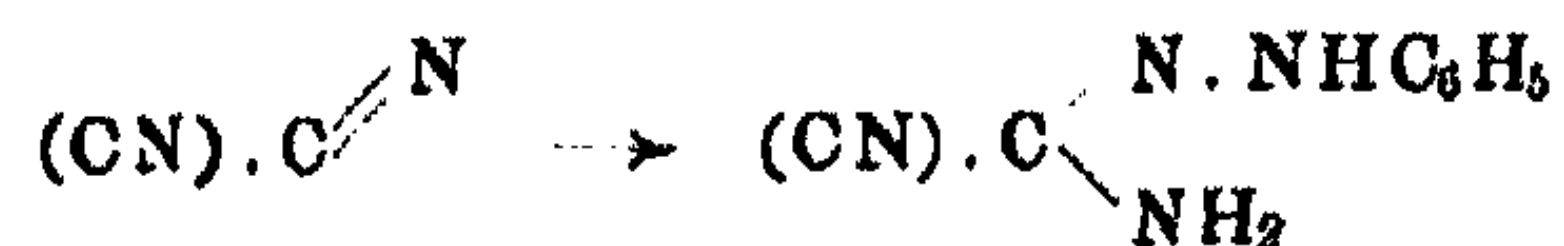
Diese Nichtidentität haben wir — wie man aus den beigefügten Schmelzpunktangaben ersieht — thatsächlich constatirt.

Wenn aber Bladin's Triazolformeln irrtümlich sind, dann dürfte auch das ihnen zu Grunde liegende Symbol für »Dicyanphenylhydrazin« kaum aufrecht zu erhalten sein und in der That lässt sich dasselbe mit dem Verhalten des Formazylmethylketons, bzw. seines Reductionsproductes nicht wohl in Einklang bringen.

Alle diese Schwierigkeiten werden beseitigt, wenn man die Entstehung des »Dicyanphenylhydrazins« aus Phenylhydrazin und Cyan in einem Sinne auffasst, welcher der Bildung der Amidoxime aus Cyaniden und Hydroxylamin genau entspricht²⁾:

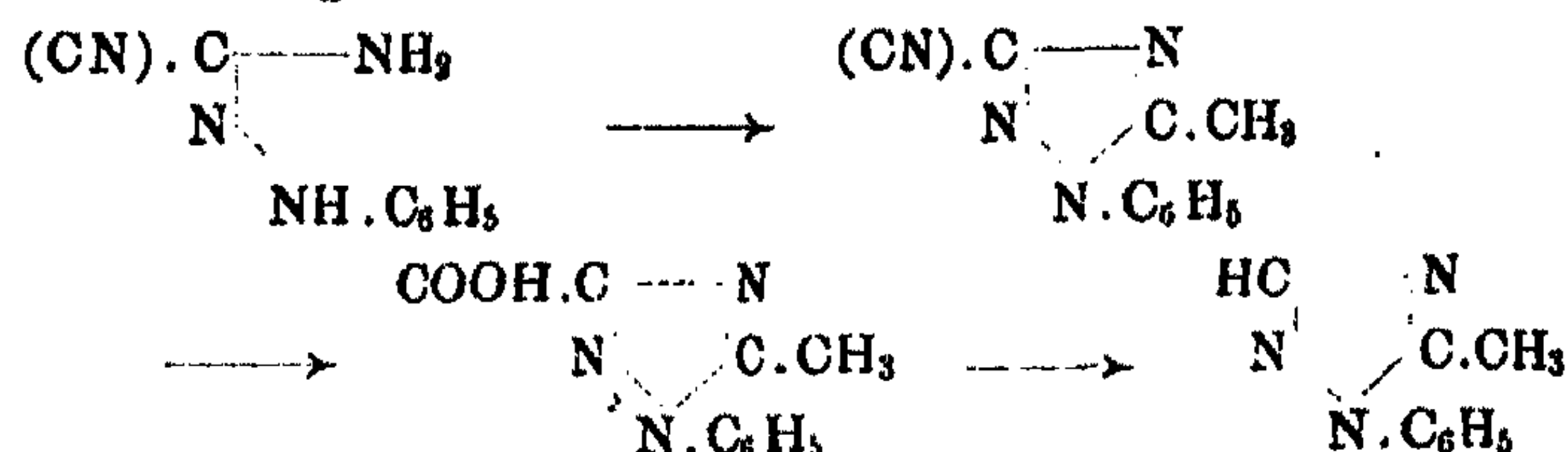
¹⁾ s. den experimentellen Theil.

²⁾ Ich habe mich vergebens bemüht, durch Vereinigung von Benzonnitril mit Phenylhydrazin ein Phenylamidrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ darzustellen. Es soll versucht werden, Amidoxime mittels Phenylhydrazin in Amidrazone überzuführen.



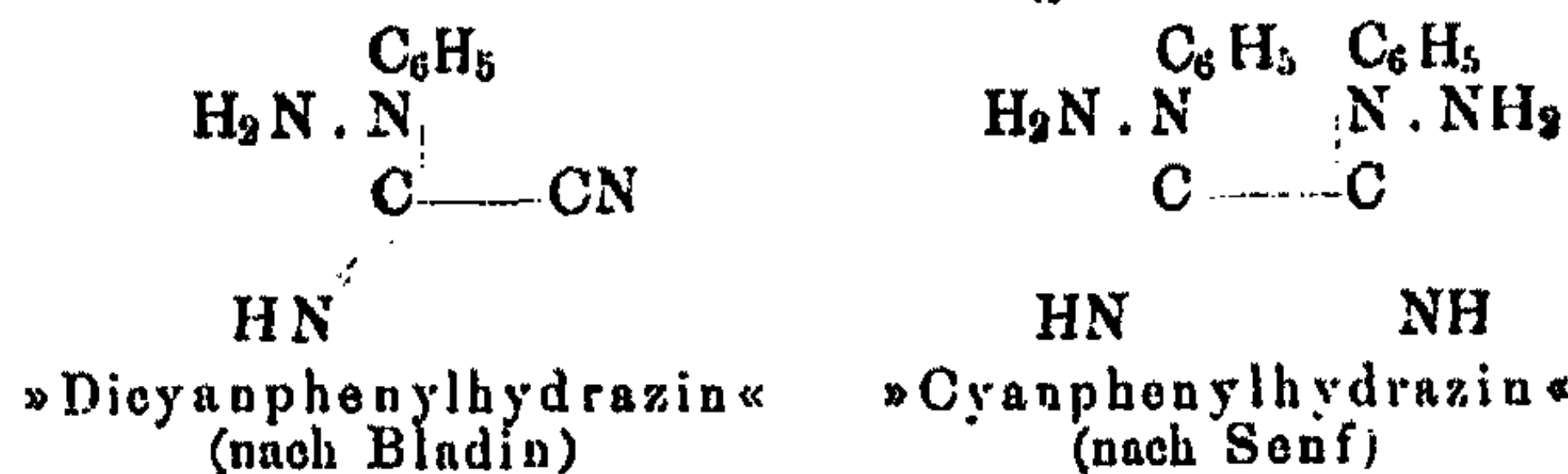
So ergibt sich eine Formel, welche den Uebergang des »Dicyanphenylhydrazins in Triazole ebenso einfach zur Anschauung bringt wie die Bladin'sche, ohne gleichzeitig zu Widersprüchen zu führen -- eine Formel also, welche die Vorzüge der bisherigen besitzt ohne ihre Nachteile.

Die Bildung der Triazolkörper aus »Dicyanphenylhydrazin« würde sich folgendermaßen darstellen:

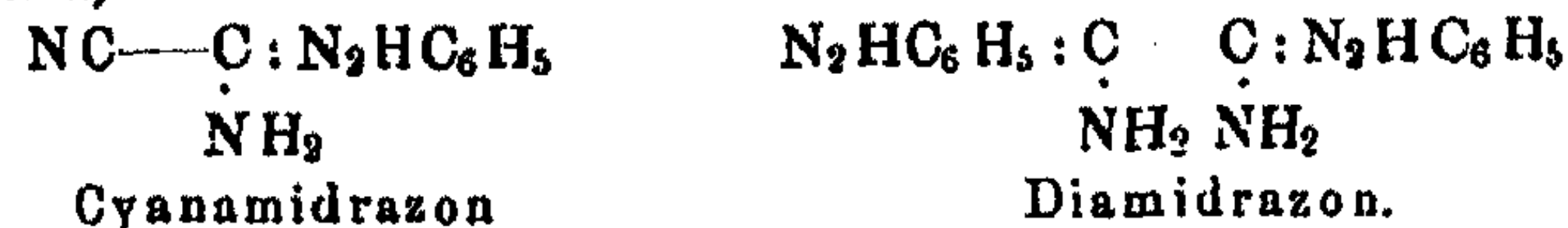


und man gelangt -- von der neuen Dicyanphenylhydrazinformel ausgehend -- zu denselben Symbolen für Phenylmethyltriazol und seine Carbonsäure, welche wir aus unserer Formazylverbindung abgeleitet haben. Alle oben erörterten Widersprüche sind beseitigt.

Diese Formulierung des Dicyanphenylhydrazins (für das wir den Namen¹⁾ »Cyanamidrazon« vorschlagen, macht es wahrscheinlich, dass auch das zweite Product der Vereinigung von Cyan und Phenylhydrazin, welches die Componenten in äquimolekularem Verhältniss enthält und von Senf²⁾ entdeckt worden ist, das sogen. »Cyanphenylhydrazin« in anderer Weise entsteht als man bisher annahm. Senf deutete es entsprechend dem Bladin'schen »Dicyanphenylhydrazin« und Bladin schloss sich dieser Auffassung an:



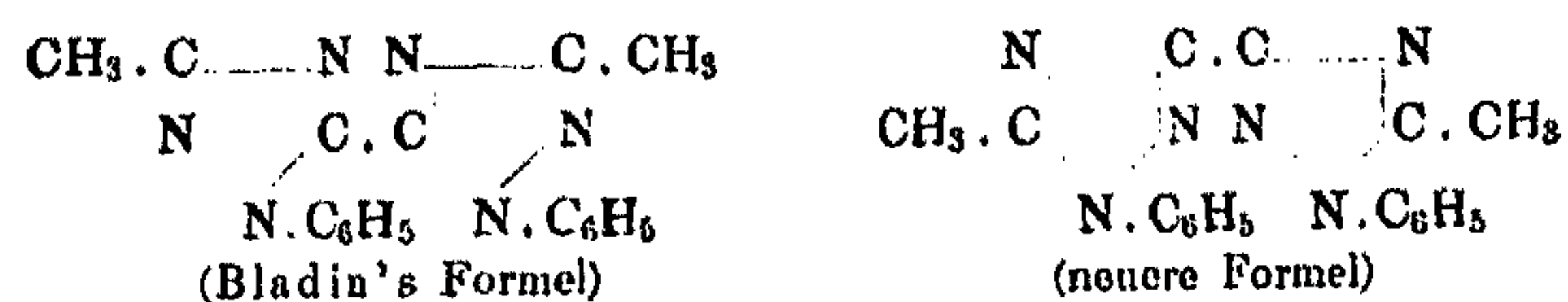
Wir betrachten es ebenfalls als einen Amidrazonkörper (Beweis s. unten) und nennen es »Diamidrazon«:



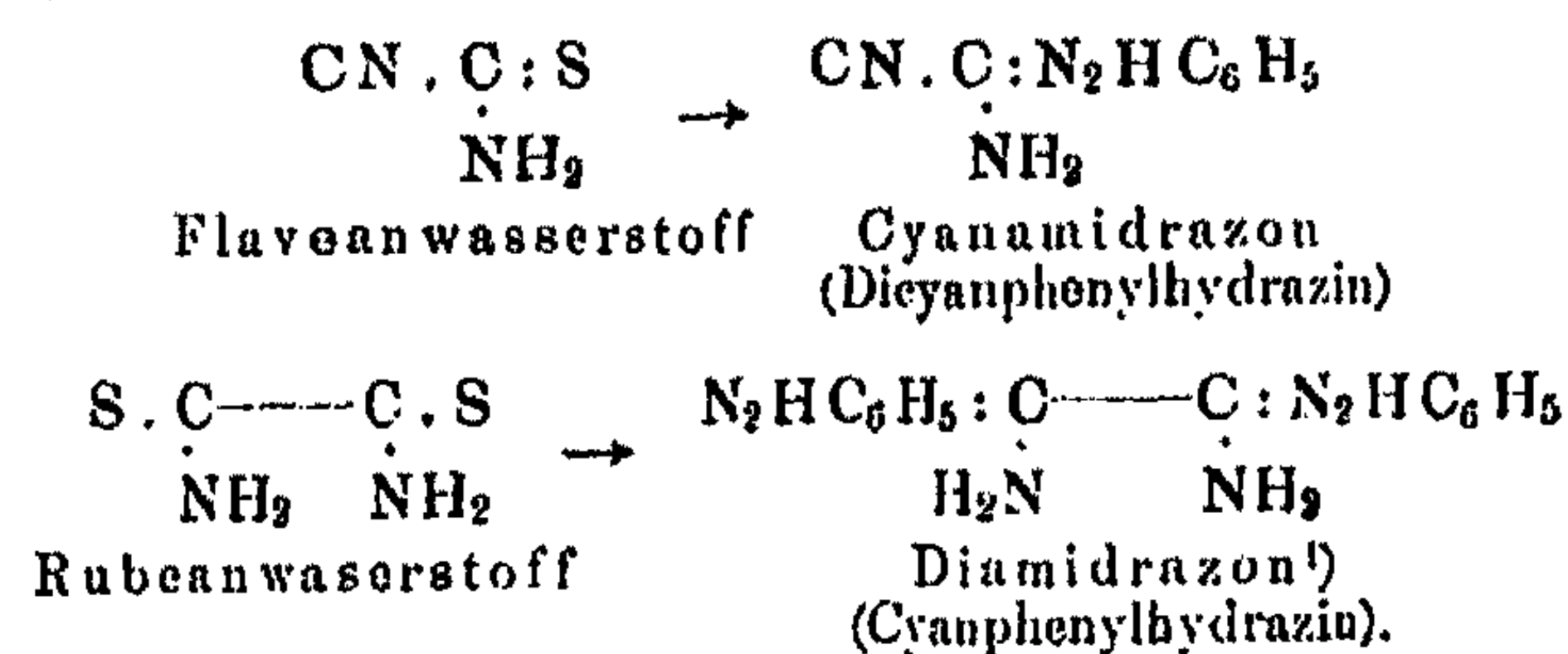
¹⁾ Die Begründung desselben ergibt sich aus dem Vorhergehenden. Die ursprüngliche Dicyanphenylhydrazinformel von E. Fischer (Ann. d. Chem. 190, 142) ist schon von Bladin zurückgewiesen worden.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 35, 535.

Natürlich sind auch die Formeln der von Bladin aus dem Senf'schen Product hergestellten Triazolderivate entsprechend zu verändern:



Unsere Bemühungen, die neuen Cyanphenylhydrazinformeln auch auf dem Wege der Synthese zu begründen, begegneten, wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen ist, keinen Schwierigkeiten, als wir uns zu diesem Zwecke des Flavean- resp. Rubeanwasserstoffs bedienten. In beiden lässt sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin das Schwefelatom durch den Hydrazonrest ersetzen; der erstere erzeugt dabei ein Product, welches mit Cyanamidrazon, der zweite ein solches, das mit Diamidrazon identisch ist:



Um dem Einwand zu begegnen, dass bei diesen Synthesen mittels Flavean- und Rubeanwasserstoff nicht die Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ sondern die tautomere $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{SH} \\ \text{NH} \end{array}$ in Function tritt²⁾, haben wir noch eine zweite Synthese des Diamidrazons ausgeführt, in welcher die Beziehungen dieses Körpers zu den Amidoximen auf besonders deutliche Weise hervortreten.

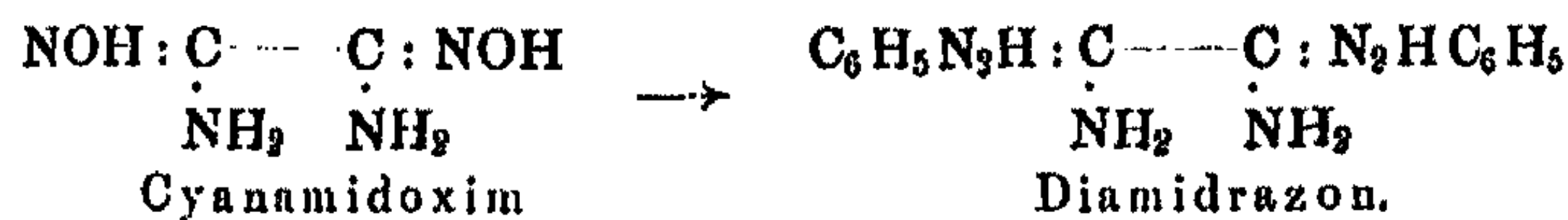
Die Isonitrosogruppe der Oxime ist bekanntlich nach den Versuchen v. Pechmann's durch das Hydrazonfragment $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ er-

¹⁾ Ueber Nebenreactionen, welche diese Synthesen begleiten, s. den experimentellen Theil.

²⁾ Dann würden sich entsprechende Formeln für Cyanamidrazon und Diamidrazon ergeben, die aber schon deswegen von der Hand zu weisen sind, weil sie weder in Uebereinstimmung sind mit Beobachtungen Bladin's über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyanamidrazon (diese Ber. 22, 796), noch mit Versuchen von Senf über die Einwirkung von Cyan auf secundäre Phenylhydrazine (Journ. f. prakt. Chem. 35, 535).

setzbar; Oxime gehen unter der Einwirkung des Phenylhydrazins in Hydrazone über.

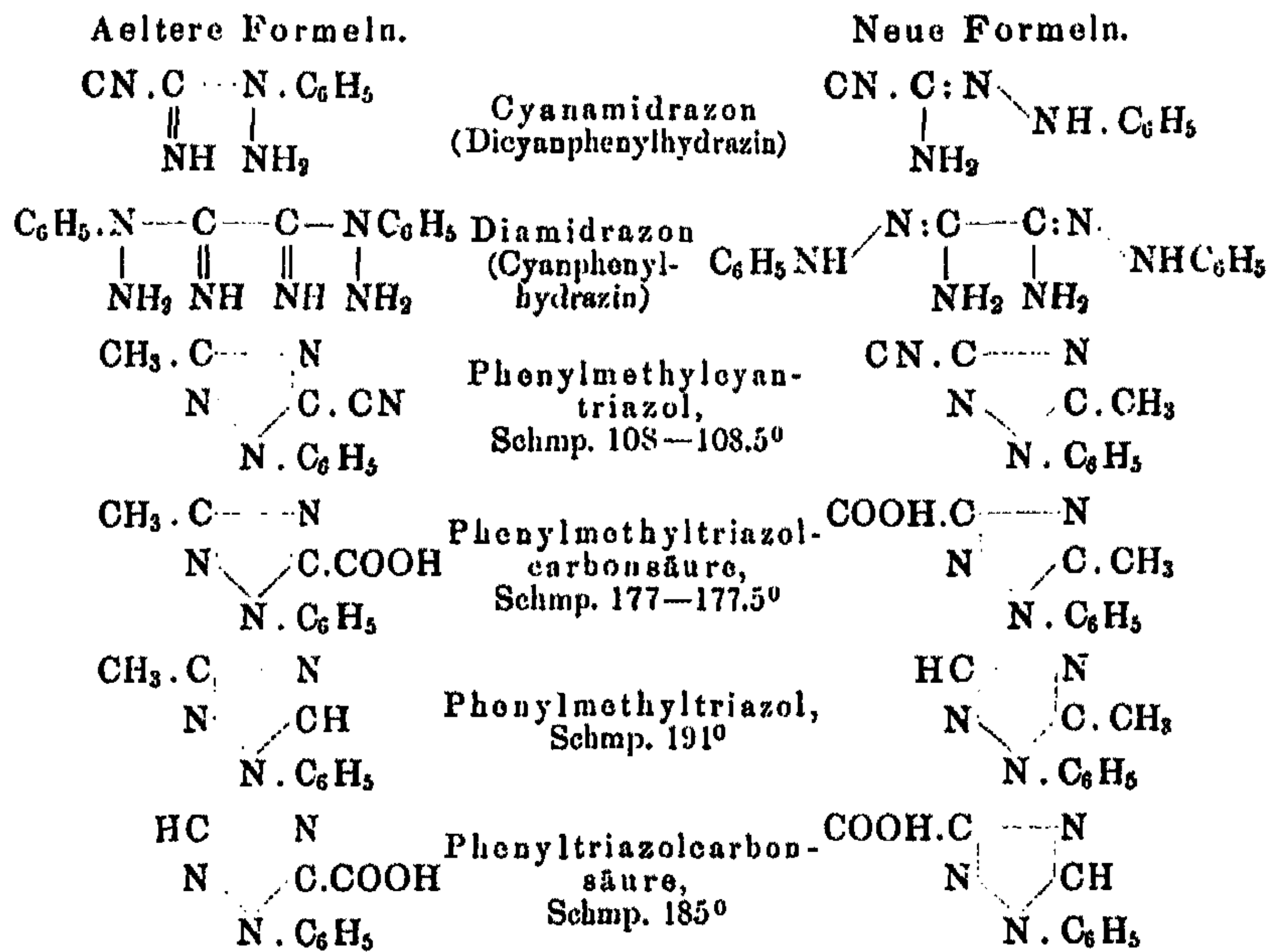
Als wir nun das (von Tiemann und E. Fischer dargestellte) Amidoxim des Cyans mit Phenylhydrazin behandelten, entstand ein Hydrazon, welches mit Senf's Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin) identisch ist:



Uebrigens geht die Structuranalogie dieser Substanzen auch aus ihrer Entstehungsweise hervor: beide werden aus Rubeanwasserstoff erhalten, die erste mittels Hydroxylamin¹⁾, die zweite mittels Phenylhydrazin.

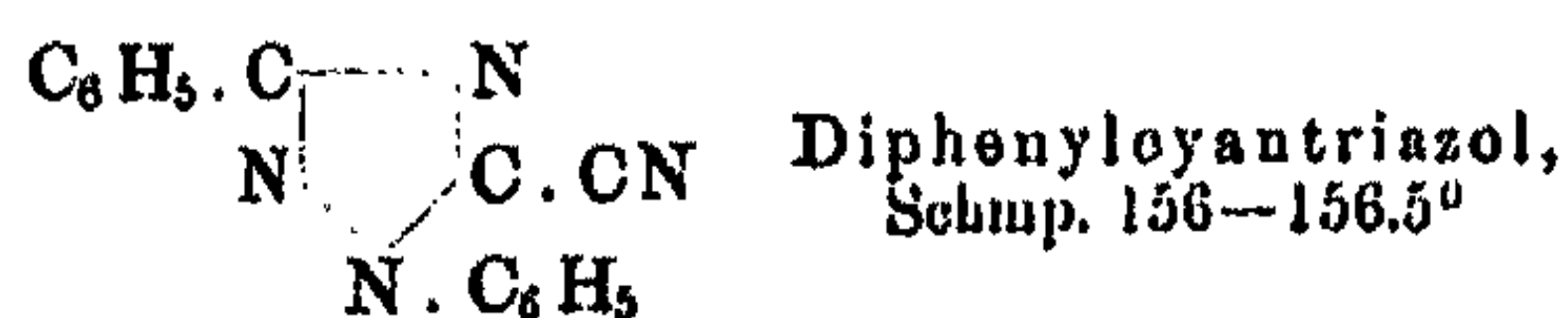
(Der correspondirende Versuch — die Darstellung des Cyanamidrazons aus dem Halbamidoxim des Cyans, $\text{CN} \cdot \text{C} : \text{NOH}$, — musste unterbleiben, weil letzteres nicht bekannt ist.)

Der Beschreibung unserer Versuche möge noch die folgende tabellarische Gegenüberstellung der älteren (Bladin'schen) und der neu vorgeschlagenen Formeln vorangehen:

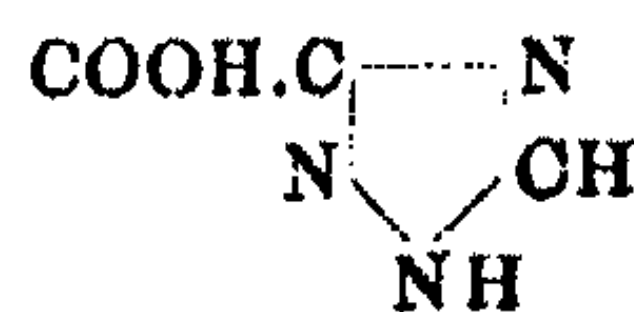


¹⁾ Ephraim, diese Berichte 22, 2305.

Aeltere Formeln.

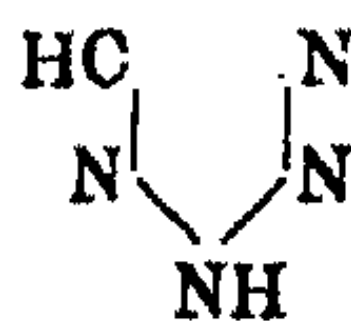


Neue Formeln.



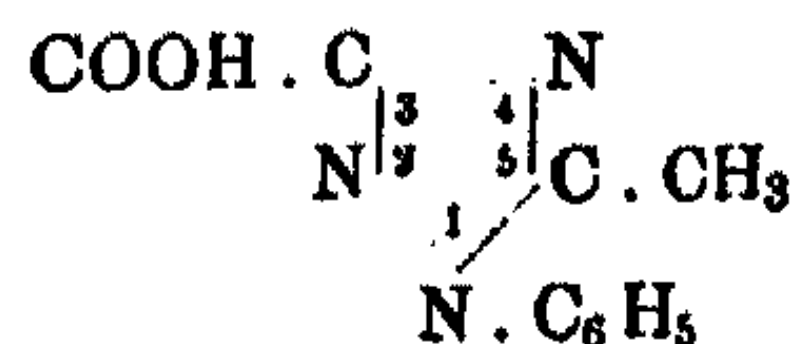
Eine entsprechende Aenderung der Formeln wird natürlich auch für die sonstigen zahlreichen Triazolderivate, welche Bladin beschrieben hat, nöthig sein²⁾, wenn er auch z. B. von der mittels Acetessigäther erhaltenen Säure behauptet: »es wäre nur eine Formel möglich«.

Aus der neuen Cyanamidrazonformel folgt ferner, dass die von Bladin mittels salpetriger Säure erzeugten Tetrazolabkömmlinge Substitutionsproducte des Ringsystems



sind³⁾.

Experimenteller Theil.

Ueberführung von Formazylmethylketon in Phenylmethyltriazolcarbonsäure.

Formazylmethylketon wird durch Schwefelammonium in Acetylamidrazon und dieses (oder auch sein Acetylproduct) mittels Essig-

¹⁾ Andreocci's Angaben stimmen nicht ganz zu denen Bladin's (diese Berichte 25, 229). In der Dissertation des Hrn. de Gruyter »Ueber Formazylmethylketon« (München 1893) wird sich eine ausführliche tabellarische Uebersicht über Bladin's, Andreocci's und unsere Triazolkörper und ihre gegenseitigen Beziehungen finden.

²⁾ z. B. Diese Berichte 25, 174, 183, 189.

³⁾ Nicht aber des Systems $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{HC} \quad \text{N} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ Auf die Möglichkeit der im

Text gegebenen Formulierung hat Bladin übrigens schon selbst hingewiesen. (Diese Berichte, 25, 1413, Fussnote).

säureanhydrid in Phenylacetylmethyltriazol umgewandelt¹⁾. Durch Oxydation des letzteren entsteht die in der Ueberschrift bezeichnete Säure.

Je 2 g wurden in 300 g Wasser gelöst und bei 0° unter fortwährendem Rühren (mittels Turbine) mit dem Oxydationsgemisch — 5 g Kaliumpermanganat, 1 g Krystallsoda, 160 g H₂O — versetzt; neuer Zusatz folgte erst nach Entfärbung des vorigen. Nach zwölf Stunden blieb die Farbe des Chamäleons, wovon etwa 100 g verbraucht waren, bestehen. Das auf 40 ccm eingedampfte und zuvor entfärbte Braunsteinfiltrat schied — mit Eis gekühlt — die Oxydations-säure auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure in Form einer weissen körnigen Masse ab. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurde sie prächtig krystallisiert erhalten — wenn die Lösung verdünnt war, als dendritisch angeordnete, glasglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 177—177.5°. Aus der mit Alkali versetzten Mutterlauge wurden ca. 0.6 g unverändertes Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für C₁₀H₉N₃O₂.

Procente: C 59.11, H 4.43, N 20.69.

Gef. » » 59.40, » 4.70, » 20.84.

Bei 60—70° vollzieht sich die Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen noch viel glatter; nach etwa 15 Minuten — es waren alsdann 147 ccm der Mischung verbraucht — war die Operation beendet; die Menge des reducirten Permanganats ist 4.4 g, während die Theorie 4.2 g verlangt. Dementsprechend war auch die Quantität der isolirten Säure die nach der Gleichung (s. oben) berechnete. Unverändertes Phenylacetylmethyltriazol war ebensowenig nachweisbar wie etwa Oxalsäure.

Die Säure erwies sich identisch mit der von Bladin aus Cyanamidrazon erhaltenen. Diese Identität ergibt sich auch aus folgenden Beobachtungen, die mit denen Bladin's genau übereinstimmen.

Silbersalz, aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisierbar und so in Form feiner, glasglänzender Nadelchen erhältlich. Trocken ist es lichtbeständig. Enthält 1.5 Mol. Wasser, welche bei 125° entfernt wurden.

Analyse: Ber. für C₁₀H₈N₃O₂Ag + 1.5 H₂O.

Procente: H₂O 8.00, Ag 32.00.

Gef. » » 8.11, » 32.20.

Kupfersalz, hellblauer Niederschlag mit 1.5 Mol. Krystallwasser.

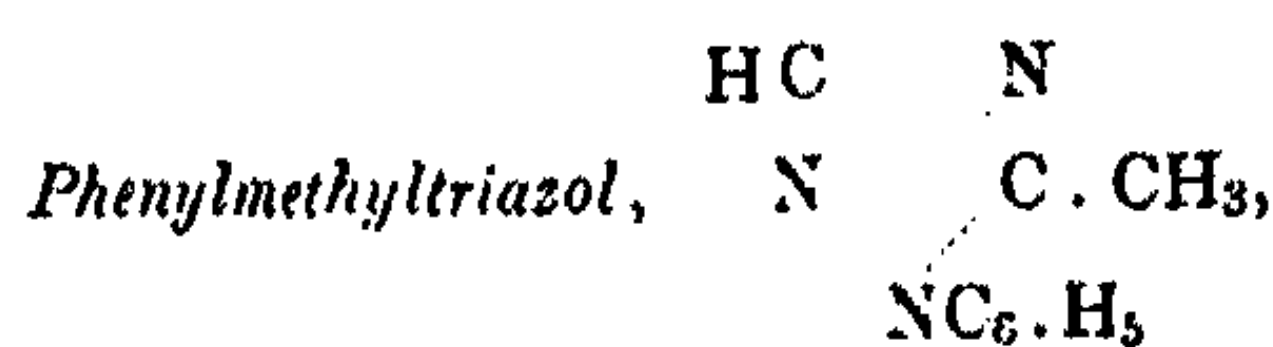
¹⁾ Bamberger und Lorenzen, diese Berichte 25, 3541. Näheres werden wir demnächst mittheilen und findet sich in der Dissertation von Hrn. de Gruyter.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_8N_3O_2)_2Cu + 1.5H_2O$.
 Procente: H_2O 5.5, Cu 12.8.
 Gef. „ „ 5.83, „ 12.62.

Nitrosäure¹⁾, mittels rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure darstellbar, krystallisirt aus Eisessig in Aggregaten ziemlich grosser, tafelförmiger Prismen vom Schmp. 185° (Bladin 184.5°). Enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O .

Analysen. Ber. für $C_{10}H_8N_3O_2 \cdot NO_2 + H_2O$.
 Procente: H_2O 6.8.
 Gef. „ „ 6.5.

Ber. für H_2O freie Subst.
 Procente: N 22.6.
 Gef. „ „ 22.76.



ist schon von Bladin, aber als ein bei -15° nicht erstarrendes Oel erhalten worden²⁾.

Man stellt es dar durch Erhitzen des Silbersalzes (gemengt mit dem doppelten Gewicht Thonkackelpulver, in Portionen von je 1.5 g des Gemisches) oder besser durch Erhitzen der (ganz reinen) Säure selbst.

Sobald dieselbe (2 g) im Schmelzen ist, erniedrigt man die Temperatur des Oelbades um 10–15 g und erwärmt so lange, als noch mittels Barytwasser merkliche Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist. Dann giesst man vorsichtig 40–50 ccm Wasser auf und taucht nach jedesmaligem Zusatz das Kölbchen für 1–2 Minuten wieder in das heisse Oelbad. Bei dieser Manipulation löst sich ein Theil des nach dem Erhitzen zurückbleibenden Oeles, um sich nach einigen Stunden in ziemlich langen, farblosen Prismen wieder abzuscheiden. Uebrigens erstarrt auch der ungelöste Theil grösstentheils; etwa flüssig Bleibendes beseitigt man durch Decken mit wenig Aether. Einmal in starrer Form — lässt sich die Base ohne Schwierigkeit (z. B. aus wenig heissem Alkohol, den man vorsichtig mit Wasser versetzt) umkrystallisiren.

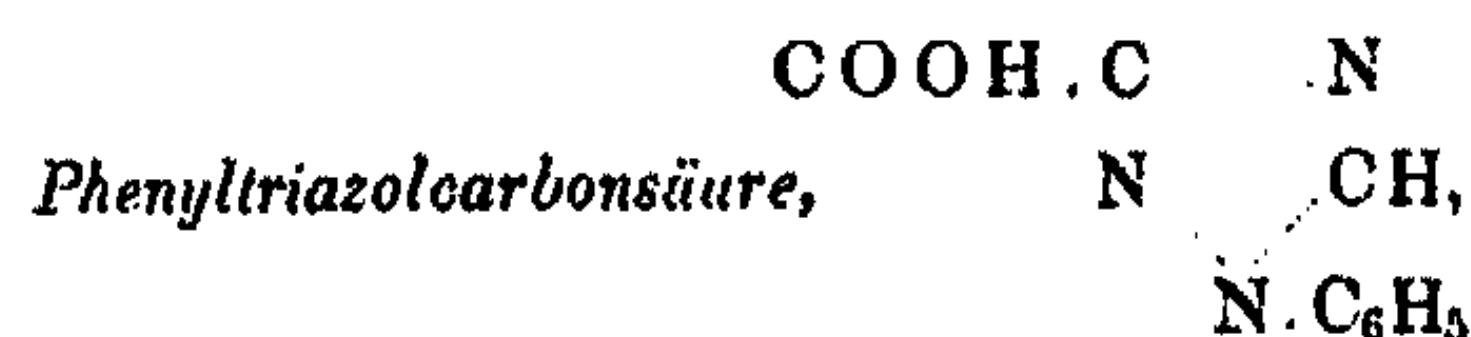
¹⁾ Der Nachweis der Identität wurde auf so sorgfältige Weise (mit Heranziehung auch von Derivaten) geführt, weil die Identität der Phenylmethyltriazolcarbonsäuren den bisherigen Ansichten widerspricht und die Grundlage unserer theoretischen Auseinandersetzungen bildet. Erst diese Identitätserkenntniss hat uns zur Kritik der Bladin'schen Arbeiten und zu den Cyanphenylhydrazinsynthesen veranlasst.

²⁾ Dies ist die einzige ungenaue Beobachtung Bladin's, dessen Angaben wir sonst durchgehends bestätigt fanden.

Die Base schmilzt constant bei 191°, sinter aber schon bei 186°. In verdünnten Säuren ist sie leicht löslich; Alkalien scheiden sie ölig wieder ab. Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für C₉H₇N₃.

Procente: N 26.41.
Gef. » » 26.25.



wurde direct durch Oxydation des Phenylacetylmethyltriazols,
CH₃.CO.C.....N

N.....C.CH₃, erhalten, als statt Soda (s. oben) Kalium-
N.C₆H₅

hydrat zugesetzt wurde. Auch diese Säure erwies sich identisch mit der auf anderem Wege von Bladin erhaltenen.

Natürlich kann sie auch durch Oxydation der indermediär entstehenden, oben beschriebenen Phenylmethyltriazolcarbonsäure dargestellt werden. Da Bladin den Verlauf dieses Processes bereits ausführlich geschildert hat, können wir von der Beschreibung unserer Versuche Abstand nehmen¹⁾. Wir fanden den Schmelzpunkt 185° (Bladin 183—184°). Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für C₉H₇N₃O₂.

Procente: N 22.22.
Gef. » » 22.48.

Auch der Methylester zeigte die von Bladin angegebenen Eigenschaften (Schmp. 116.5°—117°).

Synthese des Cyanamidrazons aus Flaveanwasserstoff.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass sich Flaveanwasserstoff bei (nicht zu langem) Kochen mit Alkohol nicht zersetzt, wurde eine kalte alkoholische Lösung mit 3.1 g Phenylhydrazin vermischt.

Die sich stark erwärmende Flüssigkeit fing sofort an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln und setzte nach einigen Secunden gelbrothe, knollenartig zusammengewachsene Nadelchen ab, welche alsbald die sich braunroth färbende Flüssigkeit ganz erfüllten. Zur Vollendung der Reaction wurde noch eine Viertelstunde erwärmt.

Das Ausgeschiedene — durch Krystallisation aus Alkohol in rothen Nadeln erhalten — erwies sich durch Schwefelgehalt, Verhalten beim Erhitzen und gegen Bleiacetat, Ueberführbarkeit in Diamidrazon (s. unten) u. s. w. als Rubeanwasserstoff; er entsteht

¹⁾ Näheres in Hrn. de Gruyter's Dissert.

offenbar durch Addition des zunächst abgespaltenen Schwefelwasserstoffs an unveränderten Flaveanwasserstoff:



Das Filtrat schied, in Wasser gegossen, zunächst eine braune, harzige Materie ab die, sofort abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und filtrirt wurde¹⁾ — dann bildete sich allmählich eine gelbe, krystallinische Substanz. Mit Hülfe von Thierkohle mehrere Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt, nahm letztere die Form eigenthümlich gezackter, meist aus federartig gestalteten Aggregaten bestehender Blättchen an, die sich gegen 160° zu bräunen anfangen, um bei wenig höherer Temperatur zu einem dunkeln Oel zusammenzuschmelzen. Dieses — ferner das Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Silbernitrat — lassen über die Identität mit E. Fischer's²⁾ »Dicyauphenylhydrazin« keinen Zweifel.

Analyse: Ber. für C₈H₈N₄.

Procente: N 35.00.

Gef. » » 34.87.

Synthese des Diamidrazons aus Rubeanwasserstoff.

Nach einer Vorprobe (wie im vorigen Versuch) wurden 5 g Rubeanwasserstoff — in Alkohol suspendirt — mit 15 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhitzt. Reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung³⁾ zeigt den sofortigen Eintritt der Reaction an. Sobald eine abfiltrirte Probe die Kalireaction (s. unten) in intensiver Weise giebt, lässt man erkalten und findet alsdann eine reichliche Krystallisation fast farbloser Nadeln vor, welche sofort abzusaugen sind, da sich bei längerem Stehen anders geformte, gelbe Kryställchen eines zweiten Reactionsproducts beimengen.

Durch wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol lassen sich beide trennen.

Der in silberweissen Nadeln zuerst anschliessende Körper war auf Grund der ausführlichen Charakteristik, welche A. Senf entworfen hat, leicht als »Cyanphenylhydrazin« zu identificiren; alle Angaben⁴⁾ — insbesondere die weinrothe Färbung, welche auf Zusatz von alkoholischem Kali oder Ammoniak erfolgt — trafen zu, mit

¹⁾ Dies Filtrat, welches noch andere Producte enthalten mag, wurde nicht untersucht.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 140.

³⁾ Schon Ephraim theilte mit (diese Berichte 22, 2306), »dass Phenylhydrazin aus Rubeanwasserstoff Schwefelwasserstoff entwickelt«.

⁴⁾ Senf, Journ. f. prakt. Chem. 35, 535. Auch den Schmelzpunkt fanden wir entsprechend seiner Angabe bei 226°, doch ist zu bemerken, dass er mit dem Tempo des Erhitzens etwas variabel ist.

Ausnahme einer: dass conc. Schwefelsäure eine indigblaue Lösung erzeuge. Unsere Substanz wurde vielmehr mit citronengelber Farbe aufgenommen. Wir überzeugten uns aber alsbald, dass dieser scheinbare Widerspruch auf einem Irrthum Senf's beruht, denn auch seine Substanz, die wir genau nach Vorschrift aus Phenylhydrazin und Cyan darstellten, verhielt sich gegen Schwefelsäure ganz wie die unsrige.

Die Analyse bestätigte die Identität:

Ber. für $C_{14}N_6H_{16}$.

Procente: N 31.34.
Gef. » » 31.80.

Die zweite, aus Alkohol in derben, gelben Prismen krystallisirende und darin etwas leichter als Diamidrazon lösliche Substanz bräunt sich bei 160° und schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 197° (schlecht zu beobachten). Sie giebt die Kalireaction des erstbeschriebenen Products nicht und ist schwefelhaltig.

Da sie in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin das Diamidrazon liefert, so dürfte sie ein der Bildung des letzteren vorausgehendes Zwischenproduct sein:



Dazu stimmt auch das Resultat der Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4S$.

Procente: N 28.87.
Gef. » » 29.36.

Synthese des Diamidrazons aus Cyanamidoxim.

Cyanamidoxim wurde in 50procentiger Essigsäure mit einem erheblichen Ueberschuss von Phenylhydrazin längere Zeit gekocht, indem das verdampfende Wasser und Phenylhydrazin zeitweilig ersetzt wurde. Dabei schieden sich in der Flüssigkeit kleine glänzende, fast farblose Blättchen ab, welche nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol rein waren und sämtliche Eigenschaften des Diamidrazons zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_6$.

Procente: N 31.34.
Gef. » » 32.04.

Berichtigungen:

- Jahrg. 25, Heft 17, S. 3332, Z. 7 v. o. lies: »p-Azoxyphenetol« statt: »p-Azo-phenetol«.
- » 25, » 17, » 3336, » 15 v. o. lies: »bei 204° schmelzende gelbe Nadeln« statt: »bei 204° gelbe Nadeln«.
- » 25, » 17, » 3338, » 18 v. o. lies: »(2)NO₂.C₆H₄.N<N> (1)« statt

$$\text{»NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \vdots \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{(1)«}$$
- » 25, » 17, » 3342, » 5 v. u. lies: $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{N:N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NO}_2 \end{array}$ statt: $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{N:N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$
- » 26, » 1, » 87, Z. 5 v. u. lies: »HO₂S.C₆H₄.N<N>.C₆H₅N.NH₂

$$\text{H}$$
+ H₂O«
statt: »HO₂S.C₆H₅.N<N>.C₆H₅N.NH₂ + H₂O«.
- » 26, » 1, S. 88, Z. 10 v. o. lies: »2 C₆H₄<COO>N:N« statt:

$$\text{»2 (C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N:N} \end{array})\text{«}$$
- » 26, » 1, » 89, Z. 9 v. o. lies: »6.2 gr Anilin« statt: »6.2 ccm Anilin«.
- » 25, » 17, » 3331, Z. 2 v. o. lies: »bei 147°« statt: »bis 147°«.
- » 25, » 17, » 3332, Z. 1 v. o. lies: »Berichte 7« statt: »Berichte 8«.

Sitzung vom 23. October 1893.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Janson, von, Schloss Gerdauen, Ostpreussen;
Sagnier, E., Barcelona;
Vandenborgh, Dr. F. P., Buffalo;
Abresch, Heidelberg;
Patterson, Th., Heidelberg;
Servat, Fr., Santiago;
Daecke, K. F., Heidelberg;
Saul, E., Braunschweig.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Vieth, Dr. H., Univers.-Labor., Heidelberg (durch E. Knoevenagel und L. Gattermann);
Barbier, Dr. Henri, rue du Rhône 49, Genf (durch C. Graebe und A. Pictet);
Techow, Walter, Kurfürstenstr. 112, Berlin W. (durch M. Freund und G. Pulvermacher);
Berndt, Dr. Louis, Bunsenstr. 1, Berlin NW. (durch W. Marckwald und E. Rimbach).

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
S. Gabriel.

Mittheilungen.

464. Emil Fischer: Ueber die Glucoside der Alkohole ¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Für die künstliche Bereitung von Glucosiden ist zur Zeit nur die von A. Michael ²⁾ aufgefundene Methode bekannt. Dieselbe beruht auf der Wechselwirkung zwischen der sogenannten Acetochlorhydrose und den Alkalisalzen der Phenole. Sie ist nur für die letzteren anwendbar und wurde offenbar wegen des complexen Verlaufes der Reaction und der dadurch bedingten schlechten Ausbeute bisher nur in wenigen Fällen mit Erfolg benutzt. Ich habe nun in der Salzsäure ein Mittel gefunden, die Zuckerarten mit den Alkoholen direct zu glucosidartigen Producten zu vereinigen. Leitet man in eine Auflösung von Traubenzucker in Methylalkohol unter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, so verliert das Gemisch nach kurzer Zeit die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren und enthält dann ein schön krystallisirendes Product $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$, welches mithin aus gleichen Molekülen Zucker und Alkohol nach der Gleichung



entsteht.

Diese Reaction scheint für alle Alkohole gültig zu sein. Sie wurde speciell für den Traubenzucker geprüft bei Aethyl-, Propyl-, Amyl-, Isopropyl-, Allyl- und Benzylalkohol, ferner beim Aethylen-glycol und Glycerin. In einigen Fällen wird die praktische Ausführung der Operation durch die geringe Löslichkeit des Zuckers erschwert, in anderen ist der Verlauf der Reaction etwas langsam; aber das Endresultat war überall gleich. Selbst für die Oxysäuren ist das Verfahren anwendbar, wie an dem Verhalten der Milchsäure gezeigt wird. Ist der Zucker in dem Alkohol vollständig unlöslich, wie das für manche Verbindungen der aromatischen und der Terpen-gruppe zutrifft, so wird die Methode unbrauchbar, weil andere Lösungsmittel, welche den Zucker aufnehmen, wie Wasser, Alkohol oder Essigsäure, störend wirken. Aber in solchen Fällen lässt sich der Traubenzucker durch die in Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche Acetochlorhydrose oder durch die Pentacetylglucose ersetzen. Unter dem Einfluss der freien Salzsäure verbinden sie sich ebenfalls

¹⁾ Der Akad. d. Wissenschaft zu Berlin vorgelegt am 13. Juli. Vergl. Sitzungsbericht 1893, S. 435.

²⁾ Compt. rend. 89, 355.

mit den Alkoholen, wobei gleichzeitig die Acetylgruppen abgespalten werden und die Producte sind die gleichen wie beim Traubenzucker.

Ebenso wie für die Alkohole ist die Reaction auch allgemein gültig für die Glucosen. Geprüft wurden mit Methyl- und Aethylalkohol Mannose, Galactose, Glucoheptose, Arabinose, Xylose und Rhamnose. Die beiden schön krystallisirenden Producte der Arabinose und das im Vacuum unzersetzt destillirende Aethylderivat der Rhamnose sind später beschrieben. Selbst die Fructose, welche sonst in mancher Beziehung von den Aldosen abweicht, zeigt hier das gleiche Verhalten. Dasselbe gilt für die Glucuronsäure. Dagegen scheinen die beiden Hexobiosen, welche noch eine Aldehydgruppe enthalten, der Milchzucker und die Maltose, für das Verfahren nicht geeignet zu sein, weil sie unter den Bedingungen des Versuches durch die starke Salzsäure gespalten werden. Ebensowenig ist es bisher gelungen, an Stelle der Alkohole die einwerthigen Phenole in den Process einzuführen. Da aber gerade hier das Verfahren von Michael anwendbar ist, so ergänzen sich die ältere und die neue Methode in glücklicher Weise.

Die Verbindungen von Zucker und Alkohol sind in der Zusammensetzung und den übrigen Eigenschaften den natürlichen Glucosiden sehr ähnlich. Sie werden von kochendem Alkali, von Fehling'scher Lösung und von freiem Phenylhydrazin selbst beim Erhitzen auf 100° nicht verändert. Dagegen spalten sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren ziemlich rasch unter Wasseraufnahme in die Componenten. Dieselbe Wirkung hat bei den einfacher zusammengesetzten Producten auch das Invertin. In Folge dessen werden die Derivate der gährungsfähigen Zucker durch kräftig wachsende und mithin invertinreiche Hefe direct vergohren. Der Geschmack der Producte ist sehr verschieden. Während die Methyl-derivate des Traubenzuckers und der Arabinose im reinen Zustand noch süß sind, schmeckt das Benzylproduct beissend und zugleich intensiv bitter, und den bitteren Geschmack zeigt auch die Verbindung des Aethylalkohols mit der Rhamnose. Es ist darum leicht möglich, dass manche natürlichen Bitterstoffe ebenfalls in diese Klasse von Verbindungen hineingehören. Mit Rücksicht auf ihre Constitution scheint es mir zweckmässig, für die neuen Verbindungen, gerade so wie es Michael für seine künstlichen Phenolderivate vorgeschlagen hat, den generellen Namen Glucoside zu gebrauchen und die einzelnen Producte durch Zufügung des Alkohols zu unterscheiden, z., B. Glyceringlucosid, Milchsäureglucosid. Da aber Wörter wie Methylalkoholglucosid zu schleppend sind, so mag es hier genügen, nur das Radical in den Namen aufzunehmen. Ich werde deshalb die Verbindung des Traubenzuckers mit dem Methylalkohol kurzweg Methylglucosid nennen. Die Bezeichnung der Producte, welche aus den anderen Zuckern entstehen, bietet keine Schwierigkeiten, da man alle-

mal in dem Namen des Zuckers die Endung »ose« durch »osid« ersetzen kann.

Die Bildung der neuen Alkoholglucoside ist so einfach, dass man sich wundern müsste, wenn diese Producte sich bisher gänzlich der Beobachtung entzogen hätten. Bei der Durchsicht der Litteratur habe ich mich bald vom Gegentheil überzeugt. Man hat verschiedentlich Zuckerarten mit alkoholischer Salzsäure behandelt und dabei Substanzen erhalten, welche sich vom Ausgangsmaterial durch die geringere Reduktionskraft unterscheiden, aber dass bei ihrer Bildung der Alkohol theilhaftig sei, ist niemals auch nur vermuthet worden. Am bekanntesten ist unter diesen Producten die sogenannte Diglucose, welche A. Gautier¹⁾ durch Einleiten von Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung des Traubenzuckers darstellte und in amorphem Zustande isolirte. Dieselbe soll die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzen und aus 2 Molekülen Traubenzucker durch Austritt von Wasser entstehen. In Wirklichkeit ist sie nichts anderes als das später erwähnte Aethylglucosid. Die Diglucose ist mithin als Individuum zu streichen, und da inzwischen auch die Octoacetylsaccharose von Schützenberger durch Franchimont²⁾ als ein Derivat des Traubenzuckers erkannt wurde, so bleibt als synthetisch erhaltene Hexobiose nur die von mir beschriebene Isomaltose³⁾ übrig. Ein ähnliches Schicksal wie die Diglucose trifft den Chinovit, welchen man aus dem Chinovin durch alkoholische Salzsäure darstellt. Wie später Hr. Liebermann und ich zeigen werden, ist der Chinovit ebenfalls kein einfacher Zucker, sondern die Aethylverbindung der Chinovose, einer mit der Rhamnose isomeren Methylpentose.

Die Kenntniss der neuen Alkoholglucoside ist von entscheidender Bedeutung für die viel discutirte Frage, in welcher Art die Glucoside und die complicirteren Kohlenhydrate constituirt sind. Wie das Verhalten gegen Phenylhydrazin sicher beweist, enthalten jene Verbindungen die Aldehydgruppe des Zuckers nicht mehr. Dieselbe muss also durch das zutretende Alkyl in ähnlicher Weise festgelegt sein, wie in den Acetalen. Da aber hier die Veränderung nur durch ein Molekül Alkohol unter Wasseraustritt bewirkt wird, so ist das meiner Ansicht nach nur durch die Annahme zu erklären, dass eine Alkoholgruppe des Zuckermoleküls selber sich an dem Vorgang durch Bildung einer intramolecularen Aethergruppe theilhaftig. Da einige charakteristische Reactionen der Zucker, wie die Empfindlichkeit gegen Alkalien und alkalische Oxydationsmittel oder die Verwandlung in Osazone, durch die Atomgruppe $CO \cdot CHO$ bedingt sind, so konnte man vermuthen,

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 22, 145 (1874).

²⁾ Recueil d. trav. chim. Pays-Bas 11, 106.

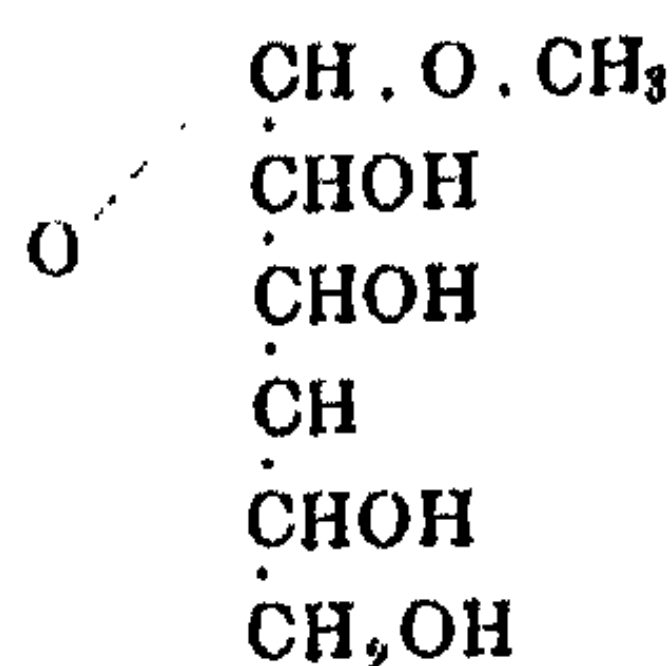
³⁾ Diese Berichte 23, 3688.

dass das darin enthaltene Hydroxyl auch bei der Glucosidbildung mitwirke. Um diese Annahme zu prüfen, habe ich zwei leicht zugängliche Ketosen, welche nur jene Alkoholgruppe enthalten, das Benzoylcarbinol und das Benzoïn untersucht.

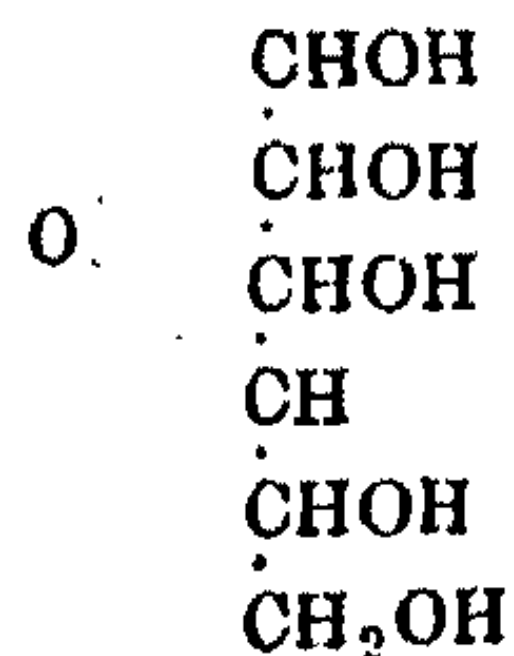
Während das erstere durch alkoholische oder wässrige Salzsäure eine complexe Veränderung erfährt, welche für die vorliegende Frage ohne Interesse ist, wird das Benzoïn sehr leicht alkylirt. Aber die so entstehenden Products verhalten sich noch wie Ketone und sind ganz anders constituirt wie die Glucoside.

Die Atomgruppe CO.CHOH scheint mithin für die Glucosidbildung nicht zu genügen.

Wenn aber ein anderes Hydroxyl des Zuckers dabei mitspielt, so ist es aller Wahrscheinlichkeit nach dasjenige, welches zur Aldehyd- bezw. Ketongruppe in der γ -Stellung sich befindet. Ich glaube deshalb dem Methylglucosid die Structurformel



geben zu müssen. Dieselbe entspricht der vor längerer Zeit von Tollens¹⁾ vorgeschlagenen Traubenzuckerformel

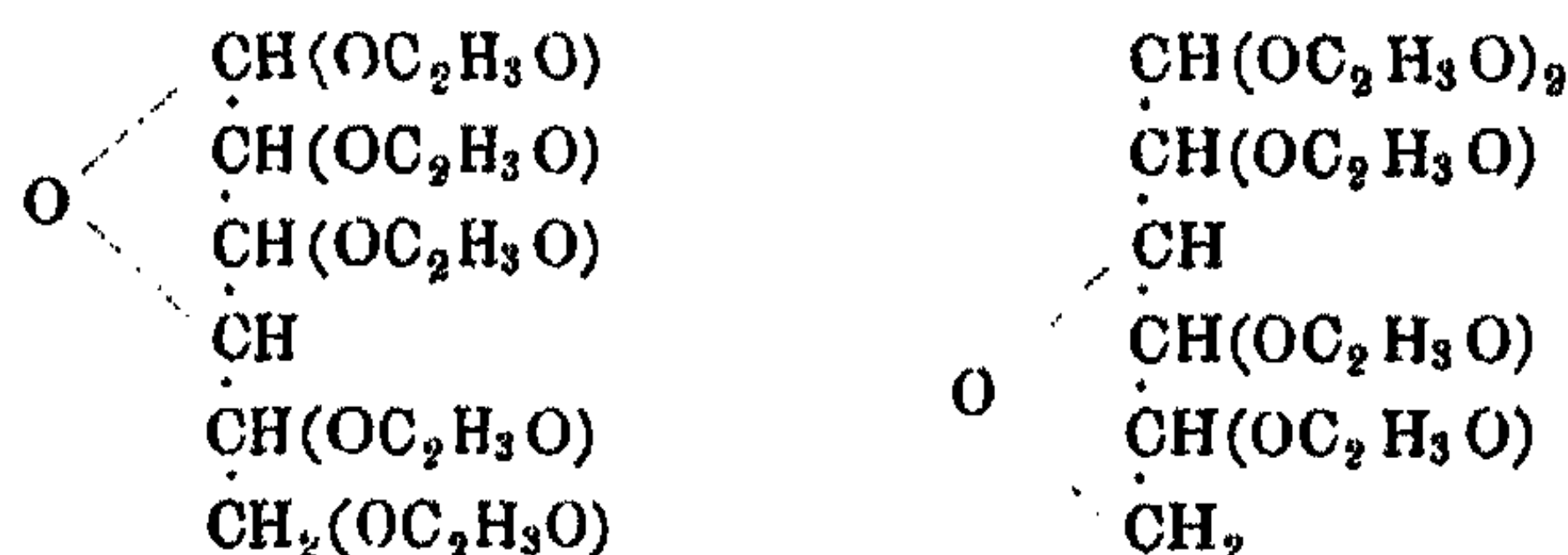


und Mancher wird geneigt sein, in dieser Uebereinstimmung eine starke Stütze für die letztere zu finden. Man darf aber darüber nicht vergessen, dass die alte Aldehydformel die meisten Verwandlungen des Traubenzuckers in einfacherer Weise erklärt und dass die häufig betonte Indifferenz desselben gegen fuchsinschweflige Säure kein genügender Beweis für die Abwesenheit der Aldehydgruppe ist.

Meiner Ansicht nach genügen unsere heutigen Kenntnisse nicht, um sicher über die Structur der Glucose zu entscheiden und ich werde deshalb dort, wo zur Erläuterung thatsächlicher Vorgänge die Structurformel nöthig wird, die ältere Aldehydform beibehalten. Da-

¹⁾ Diese Berichte 16, 921.

gegen scheint mir die Annahme der Aethergruppe wieder unerlässlich bei der Pentacetylglucose, für welche E. Erwig und W. Königs¹⁾ bereits die beiden Formeln



diacutirt haben. Allerdings reduciren diese Verbindungen noch die Fehling'sche Lösung, was wohl auf die leichte Abspaltung der Acetylgruppen zurückzuführen ist, aber die übrigen Merkmale der Aldehydgruppe sind verschwunden. Immerhin liegt bei den obigen Glucosiden die Frage viel einfacher, weil sie nur ein Alkyl enthalten.

Die neue Glucosidformel, welche selbstverständlich auch auf die Derivate der Phenole übertragen werden kann, hat eine recht beachtenswerthe Consequenz. Sie lässt die Existenz von zwei Stereoisomeren voraussehen, welche von demselben Zucker abstammen; denn durch die Glucosidbildung selbst wird das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Aldehydgruppe asymmetrisch. Ob bei der vorliegenden Synthese solche Isomere gleichzeitig entstehen, kann ich noch nicht sicher sagen, halte es aber für recht wahrscheinlich.

Ferner kennen wir zwei Pentacetylglucosen, welche beide durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Traubenzucker, die eine bei Gegenwart von Chlorzink²⁾, die andere bei Anwesenheit von Natriumacetat³⁾, entstehen. Da die zweite nach den Beobachtungen von Erwig und Königs leicht in die erste verwandelt werden kann, da endlich beide zu gleicher Zeit durch Acetylierung bei Gegenwart von Chlorzink bei niedriger Temperatur gebildet werden, so liegt die Vermuthung nahe, dass sie nicht structur- sondern stereo-isomer sind. Da sie aber ferner beide bei der Verseifung Traubenzucker liefern, so kann die Stereo-Isomerie nur in obiger Weise gedeutet werden. Selbstverständlich müssten vom Traubenzucker, wenn die Tollens'sche Formel richtig wäre, ebenfalls zwei stereo-isomere Formen möglich sein.

Eine ähnliche Structur wie die Alkoholglucoside besitzen sehr wahrscheinlich auch die complicirteren Kohlenhydrate. Was zunächst

¹⁾ Diese Berichte 22. 1464, 2207.

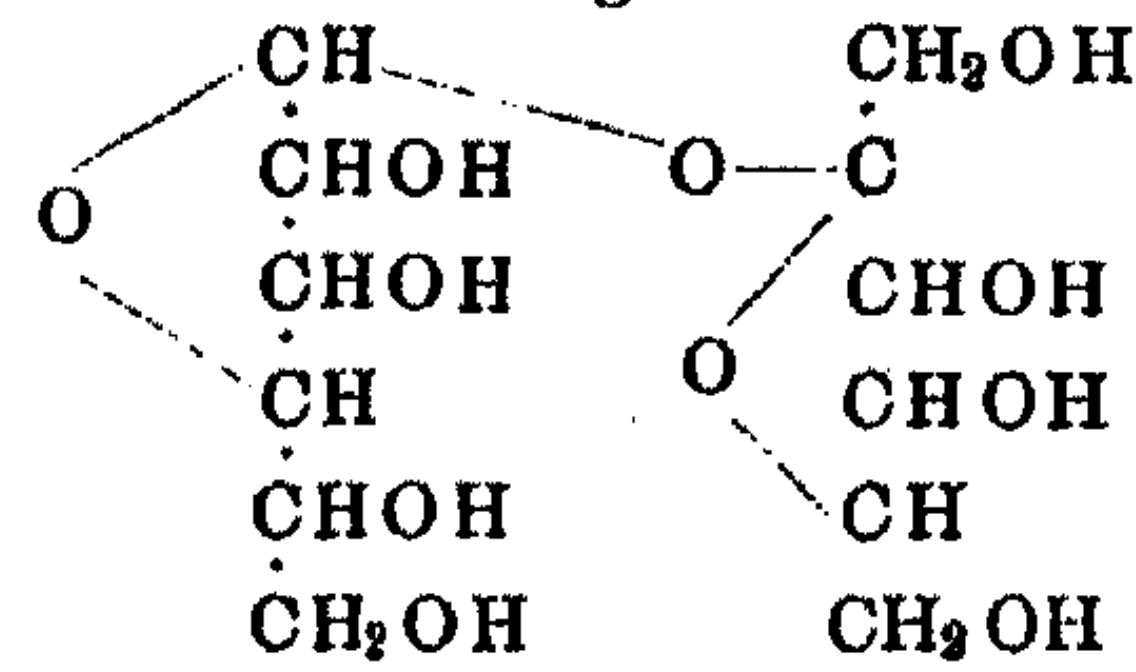
²⁾ E. Erwig und W. Königs. a. a. O.

³⁾ Die sogenannte Octacetylaccharose ist kürzlich von Franchimont (Reueil des trav. chim. Pays-Bas 11, 106) als isomere Pentacetylglucose erkannt worden.

die Hexbiosen betrifft, so enthalten Milchzucker und Maltose, wie ich bewiesen habe, noch die Aldehydgruppe von einem Molekül Glucose, während die Aldehydgruppe der Galactose bzw. des zweiten Moleküls Glucose durch die Anhydridbildung verändert ist. Ich bin früher¹⁾ der Ansicht gewesen, dass das letztere durch eine acetalartige Bindung geschehen sei. Obschon diese Möglichkeit auch jetzt noch nicht ausgeschlossen ist, so halte ich es doch nach den obigen Beobachtungen für wahrscheinlicher, dass auch hier eine glucosidartige Form vorliegt. Der Milchzucker würde dementsprechend etwa folgende Strukturformel erhalten,



wobei es aber unbestimmt bleibt, ob nicht an Stelle der primären Alkoholgruppe der Glucose eine der drei folgenden secundären an der Anhydridbildung betheiligt ist. Analog sind selbstverständlich Maltose und Isomaltose aufzufassen. Anders liegen die Verhältnisse beim Rohrzucker, wo sowohl die Aldehyd- wie die Ketongruppe der beiden Componenten durch die Anhydridbildung verändert ist. Ich halte deshalb die schon von Tollens vor längerer Zeit aufgestellte, aber allerdings nur ungenügend begründete Strukturformel mit einer kleinen von mir vorgenommenen Aenderung



im Wesentlichen für richtig.

Dieselbe Betrachtung lässt sich natürlich mit zahlreichen Variationen auf alle übrigen Glucopolyosen ausdehnen.

Einige der neuen Glucoside, insbesondere die Derivate der mehrwerthigen Alkohole und Oxysäuren, wird man voraussichtlich auch im Thier- oder Pflanzenleibe finden. Von diesem Gesichtspunkte aus scheint es mir angezeigt, nochmals darauf hinzuweisen, dass die Campherglucuronsäure und Urochloralsäure, welche bekanntlich im Thierkörper aus Campher und Chloral entstehen, höchst wahrscheinlich glucosidartige Verbindungen des Campherols und Trichloräthylalkohols mit der Glucuronsäure sind.

Methylglucosid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3$.

Die Verbindung kann durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung des Traubenzuckers erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2633.

Aber bequemer ist es, den Methylalkohol vorher unter Kühlung mit Salzsäure zu sättigen und dann mit einer concentrirten Lösung des Zuckers zu vermischen. Dem entsprechend werden 2 Theile reine Glucose in 1 Theil heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 12 Theilen der gesättigten methylalkoholischen Salzsäure unter Abkühlen gemischt. Die klare Flüssigkeit bleibt dann bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser die Fehling'sche Lösung kaum mehr reducirt. Dieser Punkt ist nach einigen Stunden erreicht. Man giesst nun die schwach gefärbte Lösung in die doppelte Menge eiskalten Wassers und neutralisirt mit Natronlauge oder noch besser mit Baryumcarbonat. Die im letzteren Falle filtrirte Lösung verdampft man im Vacuum bei 45—50° zum Syrup, laugt denselben mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur aus, wobei die anorganischen Salze zum grössten Theil zurückbleiben, und verdampft auf dem Wasserbade.

Der zurückbleibende Syrup wird wiederum mit kaltem absolutem Alkohol ausgelaugt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Ist dasselbe nicht zu verdünnt, so scheidet sich im Laufe von 24 Stunden ein erheblicher Theil des Methylglucosids als farblose Krystallmasse ab. Die Mutterlauge giebt auf vorsichtigen Zusatz von Aether eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute an diesem nahezu reinen Product betrug durchschnittlich 50 pCt. des angewandten Traubenzuckers. Die Mutterlauge enthalten grosse Mengen eines Syrups, welcher zweifellos zum Theil auch noch aus Methylglucosid besteht. Ob der Rest als ein Isomeres des letzteren zu deuten ist, bleibt vorläufig unsicher. Zur völligen Reinigung wurde das Methylglucosid aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O_6$.

Procente: C 43.29, H 7.21,
Gef. » » 43.18, » 7.33.

Die Bestimmung des Moleculargewichts durch Gefrierpunktniedrigung der wässrigen Lösung ergab 172, während 195 berechnet ist.

Die Verbindung beginnt gegen 160° zu erweichen und schmilzt vollständig bei 165—166° (uncorr.). Sie schmeckt süss, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Aether. Aus heissem absolutem Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten in farblosen Nadelchen. Zu beachten ist, dass sie sich in unreinem Zustande sehr viel leichter löst.

Ihre wässrige Lösung, welche 10.01 pCt. enthielt und das spec. Gewicht 1.0316 besass, drehte im 2 dcm-Rohr 32.53° nach rechts. Daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} + 157.5^\circ$. Biration wurde nicht beobachtet.

Das reine Methylglucosid reducirt die Fehling'sche Lösung beim kurzen Aufkochen so gut wie gar nicht, beim längeren Kochen tritt eine schwache Reduction ähnlich wie beim Rohrzucker ein. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich nicht, wie folgender Versuch zeigt. 1 Theil Glucosid wurde in alkoholischer Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Lösung hatte sich nur schwach gelb gefärbt und durch Füllen mit Aether konnten daraus 76 pCt. des angewandten Glucosids wiedergewonnen werden.

Durch verdünnte warme Mineralsäuren wird das Glucosid in die Componenten gespalten, aber die Hydrolyse geht sehr viel langsamer als beim Rohrzucker. Sie war nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit der 10fachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade noch nicht beendet; denn aus der Flüssigkeit konnte ungefähr ein Viertel der angewandten Substanz zurückgewonnen werden. Rascher wirkt wie in allen ähnlichen Fällen die 5 procentige Salzsäure.

Durch Invertin oder, was dasselbe bedeutet, durch wässrigen Hefenauszug wird das Glucosid ebenfalls gespalten, aber der Process geht selbst bei einer Temperatur von 50° recht langsam von statten.

Dem entspricht das Verhalten gegen Bierhefe. Dieselbe bewirkt in der 10 procentigen wässrigen Lösung bei 30° eine schon nach etwa 45 Minuten sichtbare Gährung. Als dieselbe nach mehreren Tagen aufhörte, enthielt die Lösung aber noch ziemlich viel unverändertes Glucosid. Mit stärker vegetirender und deshalb invertinreicherer Hefe würde es wohl gelingen, den Process zu Ende zu führen.

Gewinnung des Methylglucosids aus Acetochlorhydrose. Löst man die letztere in der sechsfachen Menge Methylalkohol, sättigt unter Abkühlen mit gasförmiger Salzsäure und lässt dann bei Zimmertemperatur stehen, so verliert das Gemisch im Laufe von 2 Tagen sein Reductionsvermögen zum grössten Theil und enthält dann eine nicht unerhebliche Menge von Methylglucosid. Dasselbe wurde nach dem Neutralisiren mit Baryumcarbonat in der zuvor beschriebenen Weise isolirt und sowohl durch den Schmelzpunkt wie durch die specifische Drehung identificirt. Rascher aber mit gleichem Resultat verläuft die Reaction bei Anwendung der Pentacetylglucose vom Schmelzpunkt 134° .

Methylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$.

Die Verbindung wird in der gleichen Weise wie die vorhergehende bereitet. Zur Trennung vom Chlornatrium bez. Chlorbaryum löst man auch hier zweimal in absolutem Alkohol. Beim Verdampfen des alkoholischen Auszuges bleibt das zweite Mal ein bräunlich gefärbter Syrup, welcher bald krystallisirt. Die erstarrte Masse wird verrieben, mit einem kalten Gemisch von Alkohol und Aether ge-

waschen und dann mit der 14 fachen Menge absoluten Alkohols ausgekocht. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten die Verbindung in feinen farblosen Nadeln oder Blättchen. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_5$.

Procente: C 43.90 H 7.31.
Gef. » » 43.64 » 7.35.

Das Methylarabinosid erweicht gegen 165° und schmilzt vollständig zwischen 169—171° (uncorr.). In Wasser ist es leicht, in kaltem absolutem Alkohol ziemlich schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Beim raschen Erhitzen destillirt es in kleiner Menge unzersetzt. In allen übrigen Eigenschaften, z. B. dem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, Phenylhydrazin und verdünnte Säuren zeigt es vollkommene Uebereinstimmung mit dem Methylglucosid.

Aethylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot C_2H_5$.

20 g Arabinose wurden in 15 g Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 120 g einer kaltgesättigten äthylalkoholischen Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit hatte sich nach 24 Stunden dunkel gefärbt. Sie wurde zunächst in der gleichen Weise wie beim Methylglucosid mit Wasser verdünnt, neutralisirt, im Vacuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats auf dem Wasserbade blieb ein braungefärbter Syrup. Derselbe wurde zunächst nochmals mit etwa 200 ccm absoluten Alkohols aufgenommen und von dem Rest der anorganischen Salze abfiltrirt. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Aether, so fallen weisse Flocken aus, welche sich nach einiger Zeit als Syrup am Boden ansammeln. Zur völligen Klärung wird die Flüssigkeit mit Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Beim Verdampfen bleibt jetzt ein klarer fast farbloser Syrup, welcher bald durch Abscheidung von feinen, zu kugeligen Massen vereinigten Nadeln erstarrt. Die Ausbeute an diesem noch keineswegs reinen Product betrug durchschnittlich 65 pCt. der angewandten Arabinose. Dasselbe wird nun mit der 50fachen Menge Essigäther längere Zeit ausgekocht, wobei abermals ein syrupöser Rückstand bleibt, während das eingeeengte Filtrat beim Abkühlen das Aethylarabinosid sofort krystallisirt abscheidet. Zur völligen Reinigung wurde dieses Präparat noch mehrmals in absolutem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether oder durch starke Abkühlung wieder abgeschieden.

Das reine Aethylarabinosid bildet farblose, meist sternförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen, welche bei 132—135° (uncorr.) schmelzen. Für die Analyse wurde das Product bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O_5$.

Procente: C 47.19, H 7.86.

Gef. » » 47.04, » 7.87.

Die Substanz ist nicht allein in Wasser, sondern auch in warmem absolutem Alkohol leicht löslich. Von Essigäther wird sie dagegen recht schwer, von gewöhnlichem Aether fast gar nicht mehr aufgenommen. Sie schmeckt gerade so wie die Methylverbindung süsse und destillirt in kleiner Menge unzersetzt.

Aethylrhamnosid.

Die Rhamnose löst sich leicht in absolutem Alkohol und in Folge dessen ist der Zusatz von Wasser überflüssig. Dem entsprechend wird der reine krystallisirte Zucker in der gleichen Menge absoluten Alkohols warm gelöst und dann unter Abkühlen mit der 6 fachen Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure gemischt. Die Reaction geht hier sehr rasch von statten; denn schon nach einer Stunde ist das Reductionsvermögen der Flüssigkeit sehr schwach geworden. Nach 12 Stunden wird dieselbe in die mehrfache Menge stark gekühlten Wassers eingegossen und sofort mit Natronlauge übersättigt. Die schwach alkalische Lösung bleibt etwa eine Stunde stehen, um kleine Mengen eines Chlorhydrins, welches durch die Wirkung der Salzsäure auf den Zucker entsteht, zu zerstören. Sie wird dann mit Salzsäure genau neutralisirt und im Vacuum zum Syrup eingedampft.

Behandelt man den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol, so geht das Rhamnosid leicht in Lösung, während das Chlornatrium grösstentheils zurückbleibt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand abermals mit nicht zuviel absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung so lange mit absolutem trockenem Aether versetzt, als noch eine Fällung erfolgt. Beim Verdampfen des Filtrats bleibt das Aethylrhamnosid als fast farblos, in der Kälte ganz zäher Syrup zurück, welcher sich auch in absolutem Aether völlig klar lösen muss. Die Ausbeute an diesem Product betrug 65 pCt. des angewandten Zuckers. Zur völligen Reinigung wird dasselbe bei einem Druck von 12—15 mm destillirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_5$.

Procente: C 50.00, H 8.33.

Gef. » » 48.86, » 8.55.

Die erhebliche Differenz beim Kohlenstoff ist vielleicht durch die hygroskopische Eigenschaft des Präparates verursacht worden.

Das Aethylrhamnosid wurde bisher nicht krystallisirt gewonnen. Von den zuvor beschriebenen Producten unterscheidet es sich durch die grosse Löslichkeit in Aether und durch den starken, anhaltend bitteren Geschmack. Man könnte vermuthen, dass der letztere von einer Verunreinigung herrühre. Da aber schon die Rhamnose selbst zwar süsse, aber zugleich schwach bitter schmeckt, da ferner das

Rhamnosid keineswegs den Eindruck eines Gemisches macht, so glaube ich, dass die Bitterkeit der Verbindung selbst eigenthümlich ist. Das Rhamnosid verändert die Fehling'sche Lösung nicht und wird durch verdünnte Säuren ebenfalls leicht in die Componenten gespalten.

Das Methylrhamnosid wurde in der gleichen Art gewonnen und zeigte ganz dasselbe Verhalten.

Glucoside des Aethyl- und Benzylalkohols sowie des
Aethylenglycols und der Milchsäure.

Obschon diese Verbindungen bisher nicht in ganz reinem, für die Analyse geeignetem Zustand erhalten wurden, so will ich doch ihre Bereitung beschreiben, einerseits um die allgemeine Anwendbarkeit der Synthese zu zeigen und andererseits um die experimentellen Abänderungen des Verfahrens, welche durch die physikalischen Eigenschaften der Materialien bedingt sind, erörtern zu können.

Aethylglucosid. Dasselbe wird auf die gleiche Art wie die Methylverbindung dargestellt. Aber die Reinigung ist wegen der geringen Krystallisationsfähigkeit schwieriger. Zu dem Zweck versetzt man zuerst die Lösung der Substanz in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit dem gleichen Volumen Aether, klärt die trübe Mischung durch Schütteln mit Thierkohle und kocht den beim Verdampfen des Filtrats bleibenden Syrup mit der 40fachen Menge reinen Essigäthers. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen abermals einen Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure theilweise krystallisirt, während der Rest zu einer harten, amorphen Masse eintrocknet. Das Präparat schmeckt sehr schwach süß, reducirt die Fehling'sche Lösung nicht und giebt bei der Spaltung durch verdünnte Salzsäure neben Glucose reichliche Mengen von Aethylalkohol. Wie schon früher erwähnt, ist dieses Product in etwas unreinerem Zustande schon von Hrn. Gautier bereitet, aber irrthümlicherweise als Diglucose aufgefasst worden. Mit der weiteren Untersuchung desselben bin ich beschäftigt.

Benzylglucosid. Da der Traubenzucker auch bei Gegenwart von etwas Wasser sich in Benzylalkohol nur wenig löst, da ferner Lösungsmittel wie Spiritus oder Essigsäure nicht anwendbar sind, so verfährt man folgendermaassen. 1 Th. sehr fein zerriebene und gesiebte Glucose wird mit 6 Th. Benzylalkohol übergossen und das Gemenge mit gasförmiger Salzsäure unter Abkühlen gesättigt. Beim öfteren Umschütteln löst sich der Zucker im Laufe von 4 bis 5 Stunden, wenn das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen bleibt, völlig auf. Wenn nach weiteren 2 Stunden eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nur noch schwach reducirt, giesst man dieselbe in das mehrfache Volumen eiskalten Wassers und neutralisirt

sofort mit Baryumcarbonat. Durch Filtration wird der Ueberschuss des Carbonats mit einem Theile des als Oel abgeschiedenen Benzylalkohols entfernt. Der Rest des letzteren wird aus dem Filtrat ausgeäthert; dann die wässrige Lösung im Vacuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Versetzt man die alkoholische Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Aether, so entsteht ein amorpher Niederschlag und das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen abermals einen Syrup, welcher nun mit ziemlich viel Essigäther ausgekocht wird. Dabei bleibt noch etwas Asche und eine kleine Menge reducirender Substanz zurück, während das verdampfte Filtrat einen Syrup liefert, welcher im Exsiccator nach einigen Stunden theilweise krystallinisch, theilweise amorph erstarrt. Dieses Product, dessen Menge ungefähr 70 pCt. des angewandten Zuckers beträgt, ist zweifellos das Benzylglucosid. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht, in warmem Essigäther noch in erheblicher Quantität, aber in Aether recht schwer löslich. Es schmeckt beissend und anhaltend bitter, reducirt die Fehling'sche Lösung nur sehr schwach und wird durch heisse 5procentige Salzsäure rasch in Glucose und Benzylalkohol gespalten.

Glycolglucosid. Löst man 1 Th. Traubenzucker in 0.5 Th. heissen Wassers, fügt dann 3 Th. reines Aethylenglycol hinzu und leitet in die klare, gut gekühlte Mischung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, so verliert die Lösung bei Zimmertemperatur im Laufe von 12—16 Stunden ihr Reductionsvermögen fast vollständig und färbt sich zugleich dunkelbraun. Sie wurde nun in die 6fache Menge eiskalten Wassers eingegossen, mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat im Vacuum verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die Lösung abermals verdampft und wieder mit wenig absolutem Alkohol ausgelaugt. Aus der alkoholischen Lösung fällt jetzt auf Zusatz von viel reinem Aether das Glucosid als farbloser Syrup. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigäther und reinem Aceton ziemlich schwer löslich. Es schmeckt süß, reducirt die Fehling'sche Lösung so gut wie gar nicht und wird durch warme Salzsäure rasch gespalten.

Milchsäureglucosid. Da die Anwesenheit von Wasser die Bildung dieses Glucosides sehr erschwert, so löst man 1 Th. fein zerriebenen Traubenzucker in 5 Th. Milchsäure, welche durch mehrstündiges Erhitzen in einer Schale auf dem Wasserbad möglichst entwässert ist. Die Auflösung erfolgt ziemlich rasch beim Erwärmen auf 125—130°. Diese Flüssigkeit wird auf etwa 80° abgekühlt und dann gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis sie auch bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist. Die dickflüssige Mischung bleibt 1½ Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sie sich schwach braun färbt. Für die Isolirung des Glucosids wurde seine Unlöslichkeit in Aether

verwerthet. Schüttelt man den rohen Syrup mit dem gleichen Volumen Aether einige Zeit, so entsteht zunächst eine klare Mischung, aus welcher auf Zusatz von mehr Aether wieder ein zäher bräunlicher Syrup ausfällt. Derselbe wird wiederholt mit Aether ausgelaugt und schliesslich mehrmals mit ziemlich viel Essigäther ausgekocht, bis er hart geworden ist. Dann löst man ihn in wenig warmem Alkohol, fällt durch viel reinen Aether und trocknet die ausgeschiedene lockere weisse Masse nach raschem Filtriren im Vacuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Zuckers. Zur weiteren Reinigung löst man das Product nochmals in wenig warmem Alkohol und fällt wieder mit viel reinem Aether. Das so erhaltene Präparat bildet ein weisses lockeres Pulver von schwach säuerlichem Geschmack. In Wasser löst es sich sehr leicht und im frisch gefällten Zustand ist es ausserdem hygroskopisch. Die Fehling'sche Lösung reducirt es so gut wie gar nicht. Beim einstündigen Erwärmen mit 5proc. Salzsäure auf dem Wasserbad spaltet es sich in die Componenten, von welchen der Traubenzucker durch Bildung des Glucosazons nachgewiesen und die Milchsäure durch Ausschütteln mit Aether und Verwandlung in das Zinksalz erkannt wurde.

Bei der Ausführung obiger Versuche, welche ich auf die Mercaptane und andere mit den Aldehyden combinirbare Substanzen ausdehnen will, ist mir von Hrn. Dr. Lorenz Ach treffliche Hülfe geleistet worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

465. Emil Fischer: Alkylderivate des Benzoin's.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie in der vorhergehenden Mittheilung über die Glucoside der Alkohole angegeben ist, wird auch das Benzoin, welches als eine Ketose zu betrachten ist, durch alkoholische Salzsäure leicht alkylirt. Aber die so entstehenden Producte zeigen noch die Reactionen eines Ketons; denn sie verbinden sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Sie sind also offenbar anders konstituirt als jene Glucoside, welche die Eigenschaften der Aldehyde nicht mehr besitzen.

Als Aethylbenzoin ist bereits von Limpricht und Jena¹⁾ eine Substanz beschrieben worden, welche aus dem Benzoin beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali auf 150° entsteht. Trotz mancher Aehnlichkeit scheint sie von dem später beschriebenen Aethylbenzoin ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 155, 97.

schieden zu sein, da ihr Schmelzpunkt mehr als 30° höher liegt. Leider habe ich bisher keine Gelegenheit gehabt, beide Producte mit einander zu vergleichen.

Handelt es sich bei der Alkylierung des Benzoin's um die Gewinnung ganz reiner Präparate, so ist es nothwendig, das Ausgangsmaterial aus reinem Bittermandelöl zu bereiten; denn bei Anwendung des gewöhnlichen technischen Benzaldehyds enthält das Product meist kleine Mengen von Chlor, welches auch den daraus bereiteten Derivaten hartnäckig anhaftet.

Methylbenzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$.

Eine heiss bereitete Lösung von 1 Theil Benzoin in 15 Theilen Methylalkohol wird mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Dabei hält man anfangs die Temperatur auf 30—40°, um das Ausfallen des Benzoin's zu verhindern. Zum Schluss kühlt man auf Zimmertemperatur und lässt dann die mit dem Gas gesättigte Lösung einen Tag stehen, bis eine Probe derselben Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches ausgeäthert wird. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrt die Substanz bald und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Ligroïn gereinigt. Die Ausbeute ist, abgesehen von den Verlusten, welche durch das Umkrystallisiren entstehen, quantitativ.

Zur Analyse wird das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$.

Procente: C 79.64, H 6.19.
Gef. » » 79.48, » 6.32.

Die Substanz beginnt bei 47° zu sintern und schmilzt bei 49 bis 50° (corr.). In kleiner Menge destillirt sie unzersetzt. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen löst sie sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und auch in heissem Ligroïn. Aus dem letzteren Lösungsmittel fällt sie beim Erkalten in der Regel zunächst als Oel, welches aber beim längeren Stehen oder starken Abkühlen erstarrt. Will man die Substanz in schönen weissen Nadeln erhalten, so löst man sie in der 15—20fachen Menge Ligroïn und bringt die Flüssigkeit durch Abkühlen in einer Kältemischung zur Krystallisation. In verdünntem Weingeist gelöst, reducirt die Methylverbindung Fehling'sche Flüssigkeit auch beim Kochen nicht, während das Benzoin unter denselben Bedingungen einen starken Niederschlag von Kupferoxydul giebt.

Durch Salpetersäure wird das Methylbenzoïn in Benzil verwandelt. Uebergiesst man das Präparat mit der 4fachen Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, so schmilzt es sofort und löst

sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade völlig. Nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, entwickelt rothe Dämpfe und scheidet allmählich das gebildete Benzil in der Wärme als gelbes Oel ab. Die Oxydation ist nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde beendet. Das Benzil erstarrte beim Verdünnen der Lösung mit viel kaltem Wasser bald und wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch den Schmelzpunkt (gefunden 95°) und durch Verwandlung in Benzilsäure identificirt.

Gegen Salzsäure ist das Methylbenzoïn viel beständiger als die Alkoholglucoside.

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagirt es schon in der Kälte. Uebergiesst man z. B. die Substanz mit der gleichen Menge der Hydrazinbase, so löst sie sich sofort und das Gemisch trübt sich im Laufe von einigen Stunden durch Abscheidung von Wasser. Wird nach eintägigem Stehen das überschüssige Phenylhydrazin durch Waschen mit verdünnter Essigsäure entfernt, so bleibt ein zähes gelbrothes Oel, welches allem Anschein nach ein Hydrazon ist, aber wegen seiner geringen Neigung zum Krystallisiren nicht weiter untersucht wurde. Schöner ist das Oxim.

Methylbenzoïnoxim, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$.

1 Theil salzsaures Hydroxylamin wird in 5 Theilen Kalilauge von 33 pCt. gelöst, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, vom abgeschiedenen Chlorkalium filtrirt und dann 1 Theil reines Methylbenzoïn hinzugefügt. Dasselbe löst sich beim Umschütteln schnell. Nach 2tägigem Stehen wird die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende, schwach gelbe Syrup erstarrt bald krystallinisch und die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wurde das Product aus heissem, etwa 50 procentigem Weingeist mehrmals umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.69, H 6.22, N 5.81.

Gef. » » 74.91, » 6.57, » 5.79.

Das Oxim beginnt bei 125° zu sintern und schmilzt bei 130 bis 132° (uncorr.). In einer Kohlensäureatmosphäre destillirt es theilweise unzersetzt. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Von heissem Wasser wird es in merklicher Menge aufgenommen und beim Abkühlen entsteht dann zuerst eine Trübung, später ein Niederschlag von feinen Nadelchen.

Das Oxim löst sich in verdünnten Alkalien beim Erwärmen rasch, vollständig und ohne jede Färbung. Diese Lösung reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit auch beim Kochen garnicht; beim Ansäuern scheidet sich das Oxim als bald erstarrendes Oel wieder aus.

In rauchender Salzsäure (1.19 spec. Gew.) löst sich das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Kocht man aber die salzsaure Lösung, so trübt sie sich rasch durch Abscheidung eines Oeles und die Flüssigkeit enthält dann reichliche Mengen von Hydroxylamin. Offenbar wird das Oxim bei dieser Behandlung in seine Componenten gespalten.

Aethylbenzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5) \cdot C_6H_5$.

Dasselbe wird gerade so wie die Methylverbindung gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Gereinigt wird es ebenfalls am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.00, H 6.66.

Gef. » » 79.61, » 6.71.

Die Substanz beginnt bei 57° zu sintern und schmilzt bei 62° (corr.), während der Schmelzpunkt des von Limpricht und Jena beschriebenen Aethylbenzoïns bei 95° liegt. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther und heissem Ligroïn sehr leicht löslich und krystallisirt aus der verdünnten Ligroïnlösung beim Erkalten ebenfalls in schönen weissen Nadeln. Ihr Oxim und Phenylhydrazon sind Oele, welche bisher nicht krystallisirt erhalten wurden.

466. Emil Fischer und C. Liebermann: Ueber Chinovose und Chinovit.

(Eingegangen am 9. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Bei der Spaltung des Chinovins durch alkoholische Salzsäure gewann Illasiwetz¹⁾ neben der Chinovasäure ein zweites Product, welches er als Zucker bezeichnete, aber dem Mannitan an die Seite stellte, weil es alkalische Kupferlösung nur bei starker Concentration reducirte und weil die Analyse zur Formel: $C_6H_{12}O_5$ führte. Wesentlich andere Resultate bezüglich der Zusammensetzung der Verbindung erhielten Liebermann und Giesel²⁾. Für ein durch Lösen in Aether gereinigtes und bei 105° getrocknetes Präparat fanden sie eine procentische Zusammensetzung, welche am besten mit der Formel $C_6H_{12}O_5$ übereinstimmte. Dieselbe schien ihnen um so mehr begründet, als das Product im Gegensatz zu anderen Zuckern destillirbar war und ferner eine schön krystallisirende Acetylverbindung

¹⁾ Ann. d. Chem. Pharm. 111, 188.

²⁾ Diese Berichte 16, 935 und 17, 872.

lieferte, aus deren Analyse die Formel: $C_6H_9O_4(C_2H_3O)_3$ abgeleitet werden konnte. Die Verschiedenheit der Substanz von den gewöhnlichen Zuckerarten in Geschmack, Zusammensetzung und Flüchtigkeit veranlasste Oudemans, welcher die Beobachtungen von Liebermann und Giesel bestätigte, ihr den Namen Chinovit beizulegen. Dieser Vorschlag wurde von Liebermann angenommen.

Sieht man von dem Acetylungsversuch Liebermann's ab, so fehlt es bisher an jeder Thatsache für die Beurtheilung der Constitution des Chinovits. Da derselbe aber gerade wegen seiner eigenthümlichen Zusammensetzung eine Sonderstellung unter den Körpern der Zuckergruppe einzunehmen schien, so haben wir eine erneute Untersuchung mit Hilfe der verbesserten Methoden der Gegenwart für wünschenswerth genug gehalten, um dieselbe zum Gegenstand einer gemeinschaftlichen Arbeit zu machen. Wir konnten uns dabei bald überzeugen, dass der Chinovit kein gewöhnlicher Zucker ist; denn im reinen Zustande reducirt er die Fehling'sche Lösung beim kurzen Aufkochen so gut wie gar nicht. Ebenso wenig liefert er beim Erhitzen mit essigsäurem Phenylhydrazin ein Osazon. Er verhält sich also ähnlich, wie manche complicirte Anhydride der Zuckerarten. Mit Rücksicht auf seine physikalischen Eigenschaften konnte man ihn als ein intramoleculares Anhydrid eines Zuckers betrachten. Diese Vermuthung schien ihre Bestätigung zu finden durch die Beobachtung, dass der Chinovit beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sehr leicht in einen wahren Zucker verwandelt wird, welcher die Fehling'sche Lösung stark reducirt und ein schön krystallisirendes Phenylsazon liefert. Die Analyse des letzteren führte für den Zucker, welchen wir Chinovose nennen, zu der Formel $C_6H_{12}O_5$. Derselbe ist also isomer mit der Rhamnose und es liegt nahe, ihn ebenso wie jene als Methylpentose aufzufassen. Die Richtigkeit dieser Vermuthung liess sich leicht durch die Bildung eines Furfurolderivats beweisen. Die Chinovose liefert unter denselben Bedingungen wie die Rhamnose reichliche Mengen von δ -Methylfurfurol und besitzt mithin die Structur $CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH$. Sie ist also mit der Rhamnose und Fucose stereoisomer und es gewinnt den Anschein, als seien diese normalen Methylpentosen im Pflanzenreich ebenso zahlreich vorhanden, wie die Hexosen, aus welchen sie durch partielle Reduction entstehen können.

Grössere Schwierigkeiten als die Constitution der Chinovose machte uns die Aufklärung ihres Verhältnisses zum Chinovit. War derselbe das Anhydrid des Zuckers, so musste er die Formel $C_6H_{10}O_4$ besitzen, welche aber mit den Analysen des destillirten Präparates oder der schön krystallisirenden Acetylverbindung in Widerspruch stand. Die richtige Lösung dieser Frage wurde erst möglich durch die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Beobachtung,

dass die einfachen Zucker sich mit den Alkoholen unter dem Einfluss der Salzsäure zu Glucosiden vereinigen.

Offenbar gehört der Chinovit in diese Klasse von Verbindungen und ist nach der Bereitungsweise die Aethylverbindung der Chinovose mit der Formel $C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$. Dieselbe lässt sich leidlich mit den analytischen Resultaten von Liebermann und Giesel vereinigen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_5$.

Procente: C 50.00, H 8.33,

Gef. » » 48.98, 48.9, 48.8; » 8.12, 8.13, 8.54.

Die ungefähr 1 pCt. betragende Differenz im Kohlenstoff ist nicht so auffallend, da es sich um ein amorphes, hygroskopisches Product handelt. Dieser Uebelstand fällt weg bei der schön krystallisirenden Acetylverbindung, und hier lässt dann auch die Uebereinstimmung zwischen den von Liebermann und Giesel gefundenen Zahlen und den aus der neuen Formel berechneten Werthen nichts zu wünschen übrig.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_5 \cdot C_2H_5(C_2H_5O)_3$.

Procente: C 52.8, H 6.92,

Gef. » » 52.77, 52.62, » 6.95, 6.9.

Alle Zweifel an der Richtigkeit der neuen Formel werden endlich beseitigt durch den später gelleferten Beweis, dass der Chinovit bei der Spaltung mit verdünnten Säuren neben Chinovose reichliche Mengen von Aethylalkohol liefert. Der Name Chinovit wird dadurch überflüssig und ist entsprechend der zuvor gebrauchten Nomenclatur der Alkoholglucoside durch Aethylchinovosid zu ersetzen. Die Entstehung des letzteren aus dem Chinovin ist leicht zu erklären; denn zur Spaltung des Alkaloïds wird alkoholische Salzsäure benutzt, welche die zunächst entstehende Chinovose wenigstens theilweise in die Aethylverbindung verwandelt. Letztere hat offenbar auch Hlasiwetz wahrscheinlich gemischt mit unveränderter Chinovose unter Händen gehabt. Da er aber den hygroskopischen Syrup weder durch Lösen in Aether, noch durch Destillation reinigte, so konnte er durch Zufall bei der Analyse Zahlen erhalten, welche annähernd mit der jetzt von uns für die Chinovose festgestellten Formel $C_8H_{12}O_5$ übereinstimmen.

Chinovose.

Die Darstellung und die Eigenschaften des Aethylchinovosids (Chinovit) sind so ausführlich beschrieben, dass wir den früheren Angaben kaum etwas zuzufügen haben. Wir machen nur darauf aufmerksam, dass das reine Präparat in absolutem Aether vollständig und leicht löslich sein muss und dass dasselbe die Fehling'sche Lösung selbst beim längeren Kochen nur sehr schwach reduciren darf.

Die Spaltung der Verbindung in Chinovose und Alkohol findet beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf dem Wasserbade ziemlich

raech statt. Handelt es sich um die Isolirung des Zuckers, so ist eine 5procentige Schwefelsäure anzuwenden. In anderen Fällen wird man eine 5procentige Salzsäure vorziehen, weil sie rascher wirkt.

Zur Bereitung der Chinovose wird dem entsprechend 1 Theil der syrupförmigen Aethylverbindung mit 3 Theilen 5procentiger Schwefelsäure in einem mit Luftkühler versehenen Kolben in siedendem Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, vertreibt den in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol durch Kochen, behandelt die schwach gelb gefärbte und etwas getrübt Lösung mit reiner Thierkohle und neutralisirt das heisse Filtrat mit reinem Baryumcarbonat. Die abermals filtrirte Flüssigkeit hinterlässt jetzt beim Verdampfen auf dem Wasserbade die Chinovose als schwach gelben Syrup, welcher nur noch eine Spar Asche enthält und von kleinen Mengen unveränderten Aethylchinovosids durch Auslaugen mit Aether befreit werden kann. Der Zucker hat einen süssen und zugleich etwas bitteren Geschmack. Er löst sich sehr leicht in Wasser und auch in absolutem Alkohol, dagegen zum Unterschied von der Aethylverbindung sehr schwer in absolutem Aether. Er zeigt alle gewöhnlichen Reactionen der Zucker. So färbt er sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb, reducirt die Fehling'sche Lösung beim Kochen ausserordentlich stark und liefert beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin das später beschriebene Osazon. Desgleichen wird er von Bromwasser in eine Säure verwandelt, zu deren Studium aber unser Material nicht ausreichte.

Für den Nachweis des Alkohols, welcher neben dem Zucker aus der Aethylverbindung entsteht, diente folgender, unter besonderen Vorichtsmaassregeln ausgeführter Versuch. 8 g Aethylchinovosid, welches in absolutem Aether völlig löslich war, wurden in 25 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis sicher aller Alkohol und Aether, welcher dem Präparate von der Darstellung her anhaftete, entfernt waren. Die schliesslich mit Thierkohle entfärbte und geklärte Flüssigkeit reducirt die Fehling'sche Lösung ausserordentlich schwach. Sie wurde nun mit soviel rauchender Salzsäure versetzt, dass sie 5 pCt. der letzteren enthielt, dann am Rückflusskühler 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich zur Gewinnung des Alkohols abdestillirt. Das Destillat, dessen Volumen ungefähr $\frac{1}{3}$ der Gesamtflüssigkeit betrug, schied auf Zusatz von viel trockenem Kaliumcarbonat den Alkohol als gelb gefärbte Schicht ab, welche abgehoben und nochmals aus dem Wasserbad destillirt wurde. Das so gewonnene Product, dessen Menge 0.9 g betrug, zeigte alle Reactionen des Aethylalkohols. Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde dasselbe noch in Jodäthyl verwandelt und dessen Siedepunkt bestimmt. (Gefunden $71-72^{\circ}$.)

Phenylchinovosazon, $C_8H_{10}O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$.

Für den Versuch benutzten wir ein Präparat von Aethylchinovosid, welches in der gewöhnlichen Weise hergestellt und in absolutem Aether völlig löslich war. 2 g Syrup, welcher Fehling'sche Lösung nur äusserst schwach reducirte, wurden mit 5 ccm einer 5 procentigen Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit reducirte jetzt ungefähr die 80fache Menge der Fehling'schen Lösung.

Zur Bereitung des Osazons wurde sie nach dem Erkalten mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert, durch Schütteln mit wenig Thierkohle geklärt und das Filtrat auf 20 ccm verdünnt. Als dasselbe nach Zusatz von 3 g reinem Phenylhydrazin und 3 g 50 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt wurde, begann nach etwa 15 Minuten die Abscheidung von feinen, gelben Nadeln. Nach einer Stunde betrug ihre Menge 0.5 g, nach weiterem 4stündigen Erhitzen wurden noch 0.7 g erhalten, welche etwas dunkler gefärbt waren. Das Osazon wurde filtrirt, erst mit kaltem Wasser, dann mit wenig kaltem Alkohol, welcher die dunkle Färbung beseitigt, und zuletzt mit Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug, wie die obigen Zahlen zeigen, 60 pCt. des angewandten Zuckers. Das Osazon wird am besten aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Löst man es in etwa 40 Theilen desselben und verdampft dann auf $\frac{1}{3}$ des Volumens, so scheidet sich die Substanz bald in gelben, mikroskopisch feinen, meist zu Büscheln verwachsenen Nadeln ab. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_3$.

Procente: C 63.16, H 6.43, N 16.37.

Gef. » » 62.88, » 6.64, » 16.2.

Wird das Osazon aus dem rohen Zucker, welcher in Aether nicht ganz löslich ist, bereitet, so ist es durch eine kohlenstoffärmere Verbindung verunreinigt, welche den Kohlenstoffgehalt um 1 bis $1\frac{1}{2}$ pCt. herabdrückt und durch Krystallisation schwer zu entfernen ist.

Das Chinovosazon schmilzt bei raschem Erhitzen bei $193-194^\circ$ (uncorr.) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, in welcher nach kurzer Zeit Gasentwicklung stattfindet. Von rauchender Salzsäure wird es schon bei Zimmertemperatur in Phenylhydrazin und das betreffende Oson gespalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Aether, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich und verlangt selbst von kochendem Alkohol ungefähr 35—40 Theile; am leichtesten wird es von heissem Eisessig aufgenommen. Durch die schwerere Löslichkeit in Alkohol und den höheren Schmelzpunkt unterscheidet es sich von dem isomeren Phenylrhamnosazon.

Verwandlung der Chinovose in Methylfurfurol.

Die Reaction verläuft ziemlich glatt, wenn man das Verfahren anwendet, welches Tollens und Günther¹⁾ für die quantitative Bestimmung der Pentosen empfehlen.

2 g des gereinigten Zuckers wurden mit der 20fachen Menge 12procentiger Salzsäure destillirt unter stetem Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit. Die Operation dauerte 4 Stunden und lieferte 400 ccm Destillat, welches mit Soda neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und von Neuem destillirt wurde. Als die Sättigung mit Kochsalz und die Destillation zum zweiten Male wiederholt wurde, ging das Methylfurfurol mit wenig Wasser in schwach gelben Oeltropfen über. Für die Bestimmung des Siedepunktes reichte unser Material nicht aus. Im Uebrigen zeigte es alle charakteristischen Reactionen des δ -Methylfurfurols. So färbte es Papier, welches mit Anilinacetat getränkt ist, erst gelb, später orange, ferner nahm seine alkoholische Lösung über concentrirte Schwefelsäure geschichtet bald eine prächtig grüne Farbe²⁾ an. Um endlich jeden Zweifel zu beseitigen, wurde der Rest des Präparates nach den Angaben von Hill und Jennings³⁾ in Methylbrenzschleimsäure verwandelt. Diese Operation gelingt so leicht, dass man sie mit 0.2 g ausführen kann. Die Säure schied sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, kurzen, meist sechsseitigen Prismen oder Platten ab, welche der Beschreibung von Hill und Jennings durchaus entsprachen. Nur der Schmelzpunkt wurde anfänglich bei der krystallisirten Säure nicht constant gefunden, denn die Schmelzung begann bereits gegen 100°, um erst bei 107—108° zu enden. Als aber die einmal geschmolzene Säure nach dem Festwerden und Pulvern wieder geprüft wurde, wurde der Schmelzpunkt zwischen 107—109° gefunden, was mit der Angabe von Hill und Jennings (108—109°) hinreichend übereinstimmt.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Lorenz Ach für die Hülfe, welche er uns bei obigen Versuchen leistete, herzlichen Dank.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3574.

²⁾ Maquenne, Compt. rend. 100, 572.

³⁾ Proceedings of the American Academy 1892, 193.

467. Victor Meyer und A. Münch: Ueber ein exactes Verfahren zur Ermittlung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische.

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

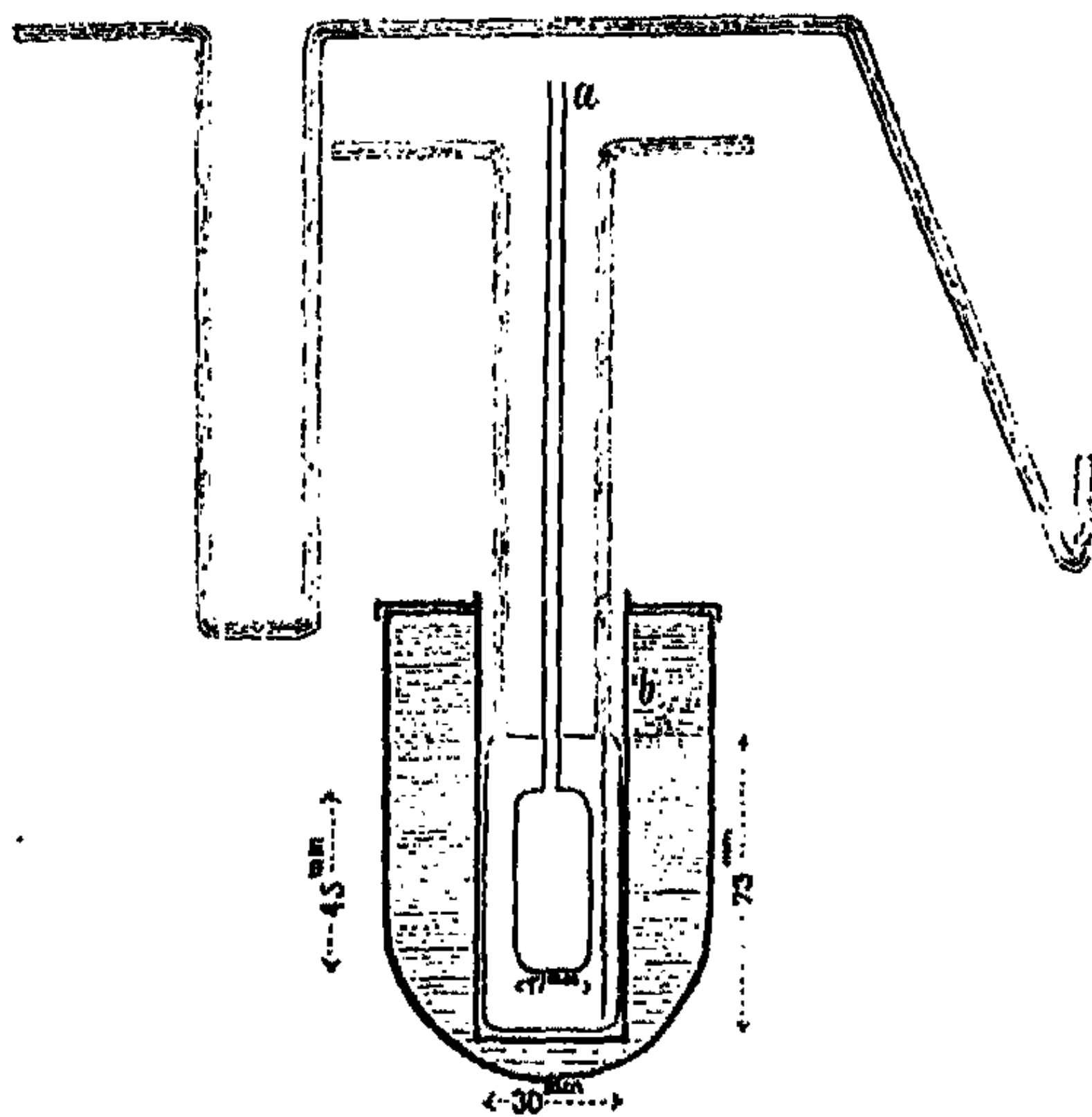
Die Frage der Entzündungstemperatur explosiver Gasgemische, insbesondere des Knallgases, ist bisher in exacter Weise noch nicht beantwortet worden. Die ältesten Versuche von Davy und Anderen können nur als ungefähre Schätzungen betrachtet werden, aber auch die Versuche von Mallard und Le Chatelier geben keine entscheidende Lösung, da einerseits die Gasgemische und das Luftthermometer nicht scharf auf dieselbe Temperatur erhitzt wurden, da die Temperaturmessungen nur annähernde waren und da nicht mit Sicherheit zu entscheiden war, in welchem Umfang stille Vereinigung und rasche Verbrennung der Gase eintrat. Die Versuche von Alexander Mitscherlich sind, obwohl Jahrzehnte alt, niemals in ihren Einzelheiten, sondern immer nur im Principe, mitgetheilt worden und können daher im einzelnen nicht beurtheilt werden. Die Arbeiten von Freyer und Victor Meyer, bei welchen die Gasgemische durch siedende Salze von zuvor bestimmten Kochpunkten erhitzt wurden, geben nur ziemlich von einander abliegende Grenzwerte, deren Entfernung durch den Siedepunkt der zur Verfügung stehenden Heizflüssigkeiten bedingt ist.

Dieser Umstand veranlasste uns, nach einem Verfahren zu arbeiten, bei welchem — ähnlich wie bei den Versuchen von Mallard und Le Chatelier, sowie von Alexander Mitscherlich — die Temperatur im Momente der Explosion luftthermometrisch gemessen wird. Zu einer derartigen Abänderung des Verfahrens wurden wir auch noch durch andere Beobachtungen veranlasst, welche wir bei der Fortsetzung der von Freyer und V. Meyer begonnenen Untersuchung machten. Es wurden die Gase in bewegtem und ruhendem Zustande mit einander verglichen, und es wurde ihr verschiedenes Verhalten auf das Strömen und Ruhen derselben zurückgeführt. Dem Verfahren haftete aber der Uebelstand an, dass sich die Gase bei den beiden Versuchsreihen nicht unter ganz gleichen Bedingungen befanden. Während die ruhenden Gase in Kugeln mit engen Stielen in die erhitzten Bäder getaucht wurden, durchflossen die strömenden Gase ein U-Rohr, welches zum grössten Theile in das Erhitzungsbad getaucht war.

Bei der Untersuchung eines, in Kugeln sehr leicht entzündlichen Gasgemisches machten wir nun die uns sehr überraschende Beobachtung, dass dasselbe im U-Rohr unter keinen Umständen zur Explosion gebracht werden konnte, sondern entweder gar nicht — oder bei hoch gesteigertem Erhitzen unter stiller Vereinigung verbrannte.

Diese Beobachtung veranlasste uns, das frühere Verfahren zu verlassen; denn es lag nun der Verdacht nahe, dass bei den Versuchen in dem U-Rohre auch da, wo Explosion eintrat, zugleich stille Vereinigung in erheblichem Maasse gleichzeitig stattfand, und dass daher die beobachtete Explosionstemperatur durch den Grad der von der Versuchsanordnung abhängigen stillen Vereinigung beeinflusst werde.

Infolge dieses und anderer Umstände haben wir die Untersuchung nach einem Verfahren von Neuem aufgenommen, bei welchem alle derartigen Einflüsse völlig ausgeschlossen sind. Wir brachten anfangs die Explosionskugel unmittelbar neben einem Luftthermometer in ein Metallbad, fanden aber bei dieser Art der Messung keine genügende Garantie, dass Thermometer und Gasgemisch beide genau auf die Explosionstemperatur erhitzt waren. Wir brachten deshalb das Explosionsgefäss in die Kugel des Luftthermometers, wie es die folgende Zeichnung des von uns benutzten Apparates anzeigt. Bei dieser Anordnung ist jedenfalls die denkbar grösste Sicherheit für die gleiche Erhitzung des Thermometers und des Gasgemisches gegeben. Das Thermometer nebst Kapillare besteht aus schwer schmelzbarem Glase und änderte bei allen Erhitzungsversuchen sein Volum nicht, wie jedesmal durch Controlirung seines Luftinhaltes festgestellt wurde.



Gegen diese Anordnung konnte der Einwand erhoben werden, dass die Wärme, welche das Gasgemisch plötzlich im Momente der Explosion entwickelt, einen Einfluss auf das Luftthermometer üben und dessen Angaben steigern könnte. Dies ist indessen nicht der Fall, vielmehr ist die Wärmemenge, welche bei der Explosion einer so kleinen Menge Knallgas erzeugt wird, so gering, dass sie

auf die Angabe des Thermometers keinen nachweisbaren Einfluss übt. Zum Beweise hierfür dienen folgende Versuche. Es wurde mit dem Thermometer — dessen Wirkung, wie bekannt, darauf beruht, dass das vorhandene Luftquantum durch Verdrängung mit Salzsäure gemessen wird — der Siedepunkt des Wassers bestimmt und wie folgt gefunden.

. V = 32.6	v = 23.91	T = 99.9
. V = 32.6	v = 23.96	T = 99.4
. V = 36.07	v = 26.63	T = 98.3.

V bedeutet das Luftvolum in der Kugel des Luftthermometers bei 0° und 760 mm Barometerdruck, v das bei der Siedetemperatur des Wassers aus der Kugel des Luftthermometers verdrängte Luftquantum ebenfalls bei 0° und 760 mm Barometerdruck. Der Siedepunkt ergibt sich daraus im Mittel zu 99.2° C. Nun wurde mittels einer bis auf den Boden der inneren Kugel gehenden engen Röhre Knallgas durch diese Kugel geleitet und dasselbe am oberen Ende bei a entzündet. In dem Augenblicke, als das Knallgas in der inneren Kugel mit lautem Knall explodirte, wurde die Luft aus dem Thermometer mit Salzsäure verdrängt und gemessen. So ergab sich der Siedepunkt des Wassers:

. V = 32.6	v = 23.83	T = 101
. V = 36.07	v = 26.57	T = 98.9
. V = 36.07	v = 26.56	T = 98.9.

Demnach wurde der Siedepunkt im Mittel gefunden bei 99.6° C., d. i. bei derselben Temperatur, wie im ersten Versuche, bei welchem überhaupt kein Knallgas im Apparate war.

Mit Hülfe dieses Apparates haben wir nun zunächst eine eingehende Untersuchung über das

Knallgas

vorgenommen. Wir untersuchten das Gas auf seine Entzündungstemperatur:

- bei sehr verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten;
- in trockenem und feuchten Zustande;
- bei Gegenwart von spitzigen Körpern, wie Quarzsand;
- bei Gegenwart von Platindraht und -blech.

Die Erhitzung geschah durch Eintauchen des Apparates in einen Tiegel von der in der Zeichnung angegebenen Form, welcher mit einer Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei gefüllt war; entweder befand sich der Apparat in einer Metallhülse b, oder er wurde direct in das schmelzende Metall getaucht.

Ueber die Ergebnisse ist im Folgenden berichtet.

Untersuchung im schnellströmenden Zustande.

Wir stellten das Gas durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure dar. Um das bei der Elektrolyse in der Kälte entstehende

Ozon zu vernichten, leiteten wir das Gas durch einen an das Voltmeter angeschmolzenen Mitscherlich'schen Kallapparat, der mit Jodkaliumlösung gefüllt war. Hierauf wurde das Gas noch einmal in einer Wulf'schen Flasche, die beinahe vollständig mit Wasser gefüllt und mit einem langen Steigrohr versehen war, gewaschen. Um dem häufigen Zurückschlagen der Explosion und der dadurch bedingten Zertrümmerung der Wulf'schen Flasche vorzubeugen, schalteten wir zwei weite Glasröhren ein, die mit einer grossen Anzahl kleiner, kreisrunder Messingdrahtnetzchen besetzt waren, welche die Röhre fast ganz ausfüllten.

Das Einleiten des Gases in das Erhitzungsgefäss erfolgte mittels einer schwer schmelzbaren Kapillare, deren anderes Ende bei den ersten Versuchen gut rund geschmolzen war und dicht über dem Boden des Explosionsgefässes endigte. Das Gas ruhend anzuwenden, war bei unserer Versuchsanordnung nicht möglich. Verschloss man das Explosionsgefäss vor der Erhitzung, so trat wohl heftige Explosion ein; aber da das Glas bei der Versuchstemperatur bereits zu erweichen begann, so wurde das Volumen des Gefässes durch den Druck stark geändert, so dass das Luftthermometer seinen Inhalt änderte und daher Messungen nicht möglich waren. Auch als die Thermometer aus einem besonders schwer schmelzbaren Jenenser Glase hergestellt wurden, konnte dieser Uebelstand nicht vermieden werden. Eigenthümlich war dabei die Art dieser Deformation des Explosionsgefässes. Es wurde an zwei entgegengesetzten Seiten kugelförmig eingesogen.

Versuchte man aber, das Explosionsgefäss direct vor dem Versuche zu füllen und dann nach Beendigung des Zuleitens zu erhitzen, so gelang es niemals, eine wirkliche Explosion hervorzurufen, vielmehr fand jedesmal stille Vereinigung statt.

Wir entschlossen uns daher, auf die Untersuchung völlig ruhenden Knallgases ganz zu verzichten, und nur die Strömungsgeschwindigkeit sehr bedeutenden Veränderungen planmässig zu unterwerfen.

Vor dem Versuche wird der Inhalt des Thermometers und des Compensators in der Kälte bei einer bestimmten Temperatur durch Verdrängen mit luftfreiem Salzsäuregas bestimmt. (Das Salzsäuregas stellten wir, wie stets bei derartigen Versuchen, im Kipp'schen Apparate durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorammonium dar.) Tritt beim Erhitzen Explosion ein, so wird sofort durch Luftthermometer und Compensator Salzsäure geleitet und die verdrängte Luft über frisch ausgekochtem destillirtem Wasser aufgefangen. Man muss natürlich dafür sorgen, dass das Durchleiten der Salzsäure sofort nach Eintritt der Explosion erfolgt, damit eine Steigerung

der Temperatur über diejenige, welche im Momente der Explosion herrscht, ausgeschlossen ist.

Die Berechnung der Temperatur T erfolgt nach den bekannten Formeln:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

$$v = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)}$$

in welchen die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

V = das Luftvolumen der Kugel des Luftthermometers, reducirt auf 0° und den Zustand der Trockenheit.

v = das Luftvolumen, das bei der gesuchten Temperatur in der Kugel des Luftthermometers enthalten ist unter denselben Bedingungen.

α = der cubische Ausdehnungscoefficient der Gase.

γ = der cubische Ausdehnungscoefficient des Glases.

A = Luftinhalt des Apparates bei t° , feucht gemessen bei t_1° und b mm Barometerstand.

a = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen.

H = Luftinhalt des Apparates im Momente der Explosion, feucht gemessen bei t_2° und b_1 mm Barometerstand.

h = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen.

w_1 = und w_2 sind die Werthe für die Tension des Wasserdampfes bei den Temperaturen t_1 und t_2 .

Versuche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 Blasen per Minute.

Luftinhalt (A) des Luftthermometers bei 14° C., feucht gemessen bei 13° C., und 754 mm Barometerstand, als Mittel aus 5 übereinstimmenden Versuchen: 37.4 ccm.

Luftinhalt (a) des Compensators unter denselben Bedingungen: 1.1 ccm.

Luftinhalt (H) des erhitzten Apparates bei 15° C. und 761 mm Barometerstand feucht gemessen = 12.8.

Luftinhalt (h) des Compensators unter denselben Umständen = 0.8.

Explosions-Temperatur $T = 615^\circ$ C.

Luftinhalt (H) des erhitzten Apparates bei 16° und 762 mm = 12.3.

Luftinhalt (h) des Compensators unter denselben Bedingungen = 0.8.

Explosions-Temperatur $T = 661^\circ$ C.

Bei allen folgenden Bestimmungen sind die zahlenmässigen Originaldaten weggelassen und nur die aus denselben berechneten Temperaturen angegeben.

Wir erhielten also mit 4 verschiedenen Apparaten folgende Werthe für die Explosions-Temperatur T bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 Blasen per Minute:

615 . 661 . 636 . 636 . 636
 618 . 616 . 616 . 616 . 616
 612.5 . 686 . 632 . 656 . 665
 621 . 623 . 641 . 642.

Diese Versuche beweisen in Uebereinstimmung mit den theoretischen Erwägungen von van 't Hoff, dass eine scharf fixirte Entzündungstemperatur für das Knallgas nicht besteht. Dieselbe schwankt, selbst bei Einhaltung genau gleicher Bedingungen, zwischen 615 und 686°. Dass die Abweichung nicht etwa auf Ungenauigkeiten der Temperaturmessung zurückzuführen ist, beweisen die zahllosen, mit unserem Luftthermometer ausgeführten Messungen bekannter Siedepunkte, sowie speciell die im Eingang mitgetheilten Bestimmungen der Siedetemperatur des Wassers.

Versuche bei langsamem Strömen.

Versuche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 Blasen per Minute.

T gefunden: 613°.

Für 108 Gasblasen in der Secunde:

$T = 666^{\circ} \text{C.}$

Strömungsgeschwindigkeit von 80 Blasen per Minute:

$T = 644^{\circ} \text{C.}$

Unsere Versuche zeigen somit (in Uebereinstimmung mit denen Mitscherlich's), dass die Stromgeschwindigkeit des Gases keinen Einfluss auf die Explosionstemperatur hat.

Verhalten des Gases im trockenen Zustande.

Alle bisher beschriebenen Versuche waren mit feuchtem Knallgas angestellt. Um zu constatiren, ob die Feuchtigkeit einen Einfluss auf die Explosionstemperatur ausübt, brachten wir in die Zuleitungscapillare eine mit Asbestpfropfen abgesperrte Schicht von Chlorcalcium, sodass also das Gas direct vor seinem Eintritt in das Explosionsgefäss getrocknet wurde. Es wurde gefunden:

$T = 620^{\circ} \text{C.}$

Es folgt also, dass mit Chlorcalcium getrocknetes Knallgas bei derselben Temperatur explodirt wie feuchtes. Es ist indessen anzunehmen, dass das Gas im Explosionsraum nie wirklich trocken ist, da durch stille Vereinigung immer Wasserbildung in geringem Maasse stattfindet.

Verhalten des Gases bei Gegenwart von Glassplittern und Quarzsand.

Da allgemein angenommen wird, dass bei Gegenwart von scharfen Splintern und dergleichen der Explosionspunkt des Knallgases herabgedrückt werde, stellten wir Versuche in der Art an, dass wir in den Explosionsraum Glassplitter brachten. Zu diesem Zwecke tauchten wir das Ende der Zuleitungscapillare in Wasserglas und bestreuten dies sodann mit kleinen Glassplittern. Es wurde gefunden:

$$T = 625^{\circ} \text{ C.}$$

Nun bedeckten wir den Boden des Explosionsgefässes mit einer grösseren Anzahl Glassplitter. Es ergab sich:

$$T = 610^{\circ} \text{ C.}$$

Zuletzt beschickten wir ungefähr den sechsten Theil des Explosionsgefässes mit gereinigtem und ausgeglühtem Seesand. Hierbei ergab sich:

$$T = 633^{\circ} \text{ C.}$$

Die Anwesenheit scharfkantiger Körper oder von Seesand übt also auf die Entzündungstemperatur von Knallgas keinen Einfluss aus.

Einfluss der Gegenwart von Platin auf die Entzündungstemperatur von Knallgas.

Da zu erwarten war, dass die Gegenwart von Platin im Entzündungsgefäss den Explosionspunkt wesentlich herabsetze, stellten wir Versuche auch hierüber an. Wir brachten in den Explosionsraum einige Stücke Platindraht und Platinblech und suchten bis zur Entzündung zu erhitzen. Es trat indessen niemals Explosion ein. Wir bestimmten daher die Temperatur, bevor wir den Versuch aufgaben und fanden dieselbe = 713° . Bei Gegenwart von Platin gelingt es also nicht, das Knallgas in dem beschriebenen Apparate zur Explosion zu bringen, es tritt vielmehr stille Vereinigung ein. Dass jenes aber unter anderen Bedingungen möglich ist, ist in der Abhandlung von V. Meyer »Zur Kenntniss des Knallgases« im Jahre 1891 gezeigt worden.

Versuche, bei denen der Apparat direct in die Legirung getaucht wurde.

Da es nicht ausgeschlossen erschien, dass eine Aenderung des Entzündungspunktes durch directe Einführung des Luftthermometers in die Legirung herbeigeführt werde, so stellten wir einige Versuche hierüber an und erhielten folgende Werthe für die Explosionstemperatur:

$$T = 632^{\circ} - 633^{\circ} - 682^{\circ} - 633^{\circ}.$$

Es wurde also auch unter diesen Bedingungen die gleiche Explosionstemperatur gefunden, wie bei der früheren Art der Erhitzung.

Versuche mit Explosionsgefässen verschiedener Grösse
und verschiedenen Durchmessers.

Durchmesser 4.5 mm.

Der Durchmesser des Explosionsraumes unseres Luftthermometers betrug bei allen bisherigen Versuchen 17 mm im Lichten.

Wir liessen nun ein Luftthermometer, dessen Explosionsgefäss einen Durchmesser von nur 4.5 mm im Lichten hatte, herstellen, wie es von Alexander Mitscherlich in seiner diesbezüglichen Arbeit angewandt worden ist, und erhielten damit folgende Werthe für T:
661° — 722° — 686 — 708°.

Bei 6 Versuchen war überhaupt keine Explosion zu bemerken, da wahrscheinlich stille Vereinigung eintrat, bei anderen war eine eigentliche Explosion direct nicht bemerkbar und fand offenbar im Gefässe selbst nicht statt, wohl aber pflanzte sich die darin eingetretene, lautlose Entzündung durch die Zuleitungsröhre fort und veranlasste Explosion in der Waschflasche, welche dabei mehrmals zertrümmert wurde.

Durchmesser 9 mm.

Es wurde gefunden:

$T = 675^{\circ} - 655^{\circ} - 673^{\circ} - 673^{\circ} - 655^{\circ} - 632^{\circ} - 629^{\circ}$.

Während bei den kleinen Gefässen von nur 4.5 mm Durchmesser die Explosion meist versagte, trat dieselbe bei dem 9 mm-Gefäss ausnahmslos ein. — Die Versuche zeigen, dass, ausser bei ausserordentlicher Kleinheit des Explosionsgefässes, die Grösse des Explosionsraumes keinen Einfluss auf die Entzündungstemperatur der Gasgemische hat.

Die Versuche mit Knallgas haben somit ergeben:

Die Explosionstemperatur liegt im Mittel von 38 Versuchen, bei circa 650°, doch schwankte dieselbe, selbst bei Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen, zwischen etwa 620 und 680° C.

Die Entzündungstemperatur wird nicht beeinflusst durch die Aenderung der Stromgeschwindigkeit. Ebenso wenig übt die Einführung von Glassplintern und Seesand einen Einfluss auf die Entzündungstemperatur aus. Bringt man Platin in den Explosionsraum, so tritt unter unseren Versuchsbedingungen nur stille Vereinigung ein. Die Entzündungstemperatur ist auch unabhängig von der Grösse des Explosionsraumes, nur darf derselbe nicht zu klein genommen werden, weil dann der Eintritt der Explosion nicht scharf erkannt und dieselbe überhaupt ausbleiben kann.

Versuche mit anderen Gasen.

Nachdem wir am Knallgas die Methode der Untersuchung ausgearbeitet hatten, schritten wir zur Ermittlung der Entzündungs-

temperaturen anderer explosiver Gasgemische. Die Mischung der brennbaren Gase mit Sauerstoff wurde immer in äquivalenten Mengenverhältnissen vorgenommen. Die Mischung der Gase geschah in einem Rundkolben von 3L Inhalt, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen war und nach Art eines Gasometers fungirte. Das Knallgasgemisch passirte bei den Versuchen eine, grösstentheils mit Wasser gefüllte Wulf'sche Flasche, sodann, um die Zertrümmerung der letzteren zu vermeiden, ein mit Wasser gefülltes Reagenrohr, das nach Art einer Waschflasche eingerichtet war.

Der das Gasgemisch enthaltende Kolben wurde in einem gegen die Wirkung einer etwa eintretenden Explosion schützenden Raume aufgestellt. Es kam jedoch nie vor, dass die Explosion sich weiter als bis in das vorgelegte Reagenrohr fortpflanzte.

Kohlenoxyd

ergab nur in wenigen Versuchen eine Explosion, meist trat vollkommene stille Vereinigung ein. In den wenigen Fällen, in welchen Explosion beobachtet wurde, lag die Temperatur T bei

$$636^{\circ} - 814^{\circ} - 715^{\circ}.$$

Diese ausserordentliche Verschiedenheit der Resultate rührt offenbar davon her, dass bei weitem der grösste Theil des Gasgemisches nicht explodirt, sondern durch stille Vereinigung in Kohlensäure verwandelt wird. Aehnliche unbefriedigende Ergebnisse erzielten wir mit

Schwefelwasserstoff.

Wir brachen daher das Studium dieser für unsere Untersuchung wenig geeigneten Gase ab und wandten uns den

Kohlenwasserstoffen

zu. Hier wurden, abgesehen vom Grubengas, bei welchem ebenfalls die Resultate sehr stark durch das Eintreten der stillen Vereinigung getrübt wurden, durchaus befriedigende Resultate erhalten.

Methan.

Wir stellten dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen von Natriumacetat mit Baryt dar, nach dem von Dumas herrührenden Verfahren, welches nach den Analysen des Autors ein wenn nicht völlig wasserstoffreies, so doch sehr annähernd reines Gas liefert. Das Gemisch der beiden Körper wurde zuerst in einer eisernen Schale entwässert, dann in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt und das entweichende Gas, nachdem es wiederholt mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen worden, in einem Gasometer aufgefangen. Es wurden 1 Vol. Methan mit 2 Vol. Sauerstoff gemischt. Die Explosionstemperatur wurde gefunden zu:

$$656^{\circ} - 678^{\circ}.$$

Ausser bei diesen beiden Versuchen konnten wir, trotz oftmaliger Wiederholung, keine Explosion erzielen, vielmehr trat immer nur stille Vereinigung ein.

Bei den übrigen Kohlenwasserstoffen fand indessen immer glatt heftige Explosion statt.

A e t h a n.

Das Gas wurde dargestellt durch Zerdrücken von mit Zinkäthyl gefüllten Glaskugeln unter Wasser im Gasometer. Das Gas wurde — wie bei allen Versuchen — mit der äquivalenten Menge Sauerstoff gemischt:

Wir fanden für T: $622^{\circ} - 605^{\circ} - 622^{\circ}$.

A e t h y l e n.

Es wurde gefunden:

T = $577^{\circ} - 590^{\circ} - 577^{\circ}$.

A c e t y l e n.

Das Gas wurde nach der von Gattermann ausgearbeiteten Methode vollkommen rein erhalten, wie durch seine vollkommene Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung sowie die Abwesenheit von Halogen (Bromvinyl) festgestellt wurde.

Das bequeme, besonders für Vorlesungsversuche sehr geeignete Verfahren von Maquenne¹⁾, lieferte uns immer ein Gas, welches von Kupferchlorürlösung nur unvollständig absorbiert wurde.

Das Acetylen, sowie die Mischung desselben mit Sauerstoff, wurde über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und mit Hilfe derselben verdrängt.

Das Acetylenknallgas explodiert mit enormer Heftigkeit; die vorgelegte Waschflasche wurde bei jedem Versuche zertrümmert. Als Entzündungspunkt erhielten wir die Temperaturen:

T = $510^{\circ} - 515^{\circ}$ und 509° .

P r o p a n.

Zur Darstellung des Propanes benutzten wir das von Köhnelein²⁾ angegebene Verfahren.

Bei der Untersuchung des Propan-Knallgases (1 Vol. Propan, gemischt mit 5 Vol. Sauerstoff) fanden wir:

T = $548^{\circ} - 545^{\circ} - 548^{\circ}$.

P r o p y l e n

mit seinem $4\frac{1}{2}$ fachen Vol. Sauerstoff gemischt, ergab folgende Werthe für T:

$497^{\circ} - 511^{\circ} - 499^{\circ}$.

¹⁾ Compt. rend. 1892, 16, 553.

²⁾ Diese Berichte 16, 561.

Isobutan.

Das Gas wurde zuerst nach der von Köhlein¹⁾ beschriebenen Methode dargestellt, durch Erhitzen von Isobutyljodid mit Chloraluminium im zugeschmolzenen Rohr auf 130°. Wir bemerkten indessen bald, dass die Anwendung eines geschlossenen Rohres ganz überflüssig ist und operirten daher im offenen Gefässe, das wir auf dem Wasserbade erwärmten.

Das entwickelte Gas gab an Brom kein Isobutylen ab.

Das Gas wurde mit seinem 6 $\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Sauerstoff gemischt. Wir fanden:

$$T = 549^{\circ} - 550^{\circ} - 545^{\circ}.$$

Isobutylen.

Die Entzündungstemperatur des Isobutylen-Knallgases fanden wir bei:

$$546^{\circ} - 548^{\circ} - 537^{\circ}.$$

Leuchtgas.

Zum Schlusse haben wir auch die Explosionstemperatur einer Mischung von Leuchtgas mit Sauerstoff ermittelt. Als günstigstes Verhältniss für das Eintreten derselben ermittelten wir:

1 Vol. Leuchtgas auf 3 Vol. Sauerstoff.

Wir fanden in 3 Versuchen:

$$T = 649^{\circ} - 647^{\circ} - 647^{\circ}.$$

Eine Mischung von Luft und Leuchtgas, deren Entzündungstemperatur zu ermitteln ein besonderes Interesse geboten hätte, vermochten wir in unserem Apparate nicht zur Explosion zu bringen.

Wenn auch die »Entzündungstemperatur« eines Gasgemisches kein einfacher wissenschaftlicher Begriff ist und von einer scharfen Constanz derselben keine Rede sein kann²⁾, so lassen doch die erhaltenen Zahlen deutlich hervortreten, dass die Entzündungstemperatur der Kohlenwasserstoffe mit steigendem Kohlenstoffgehalte sinkt:

CH ₄ im Mittel . . .	667°
C ₂ H ₆ » . . .	616°
C ₃ H ₈ » . . .	547°.

Beim Isobutan — dem einzigen nicht normalen Paraffin, das wir untersucht haben — fällt der Werth mit demjenigen des Propans zusammen; von Interesse wäre daher die Untersuchung des normalen Butans, welches als wirkliches Homologes des Propans, leichter entzündlich sein sollte, als Isobutan.

¹⁾ Diese Berichte 16, 562.

²⁾ Man vergl. van 't Hoff, Zeitsch. physikal. Chem. 1892, 9, 673 ff.; ferner Nernst in R. Meyer's Jahrb. d. Chem. für 1892, 39.

Es ergibt sich ferner, dass mehrfache Kohlenstoffbindung, bzw. die geringere Sättigung mit Wasserstoff, die Entzündlichkeit vermehrt:

C_2H_6 im Mittel . . .	616°
C_2H_4 » » . . .	580°
C_2H_2 » » . . .	511°
C_3H_8 » » . . .	547°
C_3H_6 » » . . .	504°
C_4H_{10} » » . . .	548°
C_4H_8 » » . . .	543°

Im letzteren Falle ist indessen die Differenz so klein, dass zunächst die ausgesprochenen Regelmässigkeiten nur bis zur Propanreihe bewiesen worden sind.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

468. A. D. Herzfelder: Ueber das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem berichtete ich (diese Berichte 26, 1257) über die Fortsetzung der von V. Meyer und Franz Müller veröffentlichten Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer unternommen hatte, und welche zeigten, dass die von jenen Forschern aufgestellte Regel bezüglich der Chlorirung einer Einschränkung bedarf. Ich fand nämlich, dass das Propylenchlorid (1, 2-Dichlorpropan) bei der weiteren Chlorirung keine Spur von Trichlorhydrin erzeugt, sondern vielmehr ein Trichlorid liefert, welches 2 Chloratome an demselben Kohlenstoffatome enthält.

Es war dies der erste Fall einer Abweichung von jener durch V. Meyer, Fr. Müller und A. Kronstein in 15 Fällen bestätigten Regel, nach welcher bei glatter Substitution 2 Halogenatome niemals an dasselbe Kohlenstoffatom treten.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich diese interessante Erscheinung weiter verfolgt und bin nun dazu gelangt, für das geltende Gesetz einen bestimmten Ausdruck zu finden. Während nämlich alle Monochloride und -Bromide bei weiterer Einführung eines Chlor- oder Bromatoms Körper liefern, welche an demselben Kohlenstoffatom nur 1 Halogenatom enthalten, und während alle

Bromide, mögen sie nun wenig oder viel Bromatome enthalten, bei weiterem Bromiren immer Polybromide liefern, welche an einem Kohlenstoff nur ein Bromatom enthalten, verhält sich das Chlor nur bis zum Eintritte des zweiten Chloratoms ebenso. Vom Eintritte des dritten Chloratoms an verhalten sich Chlor und Brom gänzlich verschieden: von nun ab treten die neu eingeführten Chloratome in vielen der untersuchten Fälle gerade mit Vorliebe an Kohlenstoffatome, an welchen sich bereits Chlor befindet.

Nach diesem überraschenden Ergebnisse unterwarf ich die Versuche von V. Meyer und Fr. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 1892, 161) sowie diejenigen von Kronstein über Bromirung der Dibromide (diese Berichte 24, 4245) einer Wiederholung und fand dabei das von denselben angegebene Resultat vollkommen bestätigt. Ich glaube daher, dass das Substitutionsgesetz der aliphatischen Halogenverbindungen, soweit es aus den sehr zahlreichen, jetzt vorliegenden Beobachtungen sich ergibt, folgendermassen zu formuliren ist:

Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, so tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenirten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt dies nur noch für das Brom, von welchem, soweit bisher erforscht, bei glatter Substitution niemals mehr als ein Atom an 1 Kohlenstoffatom gebracht werden kann. Bei der Einführung eines dritten Chloratoms tritt dies dagegen häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom.

Bromide, welche an jedes Kohlenstoffatom bereits ein Brom gebunden halten, lassen sich glatt nicht weiter bromiren, Chloride nehmen noch weiteres Chlor auf. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei der glatten Bromirung gerade so viel Brom auf, als er Kohlenstoffatome enthält:

Methan 1, Aethan 2, Propan 3 Bromatome; ferner, soweit die vorliegenden Versuche zu schliessen erlauben, Butan 4, Hexan 6, Heptan 7, Octan 8 Bromatome.

Das Verhalten der Chloride ist von dem der Bromide so vollständig verschieden, dass das symmetrische Trichlorpropan, das Trichlorhydrin, auch nicht aus einem einzigen der verschiedenen Dichlorpropane zu erhalten war.

Vom Propylenchlorid ausgehend, bekam ich ein Trichlorid, das noch eine Methylgruppe enthält; diese Methylgruppe ist durch Chlor so schwer anzugreifen, dass es nicht möglich war, nur in diese Gruppe ein Chloratom einzuführen, sondern es wurde stets gleich ein

Pentachlorpropan erhalten, welches vielleicht obige Methylgruppe immer noch unangegriffen enthält, wofür sein verhältnissmässig niederer Siedepunkt (190—195°) spricht.

Im Allgemeinen wurde die Constitution der erhaltenen Chloride ermittelt durch Vergleich mit auf anderen Wegen erhaltenen Chloriden, sowie durch den Vergleich der Siedepunkte der Isomeren unter sich resp. mit ihren niederen Homologen. Folgende Resultate wurden erhalten:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$	lieferte	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$
2. $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$
4. $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$	»	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$
5. $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$
6. $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$	»	$\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$
7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$	»	Pentachlorpropan.

Experimenteller Theil.

Propylidenchlorid.

Propylidenchlorid, ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$), wurde dargestellt nach Reboul aus Propylaldehyd mittels Phosphorpentachlorid. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Das bei 85—87° siedende reine Product wurde in Chloroform gelöst und dazu Antimonpentachlorid zutropfen gelassen. Das Product wurde mit Wasserdampf destillirt. Durch langanhaltende fractionirte Destillation wurde ein bei 132° siedendes Oel erhalten. Dasselbe ist mit dem aus Propylenchlorid erhaltenen Chlorpropylenchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$, welches in meiner vorigen Mittheilung beschrieben ist, identisch.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.

Gef. » » 71.88.

Trimethylenchlorid.

Zur Darstellung dieses Productes habe ich, auf Vorschlag von Hrn. Prof. V. Meyer, das käufliche Trimethylenbromid nach Keppler (Diss. Heidelberg, 1892, sowie diese Berichte 25, 1710) in Trimethylenjodid vom spec. Gew. 2.47 übergeführt und letzteres mit Wasser und der anderthalbfachen Menge frisch gefällten Chlorsilbers mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht. Das so erhaltene Oel siedet unter Ausscheidung einer äusserst geringen Menge Jod constant bei 125°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 62.83.

Gef. » » 62.53.

Das Trimethylenchlorid wurde, da im Wasserbade keine Reaction eintrat, im Oelbade bei 120° mit einem Molekül Antimonpentachlorid behandelt. Die langsam verlaufende Reaction gab einen bei

145—150° siedenden Körper. Das erwartete Trichlorhydrin siedet bei 158°; der erhaltene Siedepunkt stimmt mit dem des Chlorpropylidenchlorids, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, überein. Wenn auch das von mir erhaltene Oel noch nicht ganz constant siedete, so konnte ich mich doch überzeugen, dass es Trichlorhydrin nicht in nachweisbarer Menge enthält.

(Trimethylenbromid giebt unter ähnlichen Umständen — bei der Bromirung mit Brom und Eisendraht — Tribromhydrin.)

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.

Gef. » » 71.99.

Propylenchlorid und Acetonchlorid.

Das Verhalten dieser beiden Chloride bei der weiteren Chlorirung habe ich bereits in meiner vorigen Abhandlung beschrieben und glaube nur noch bezüglich des gechlorten Acetonchlorids bemerken zu müssen, dass ich dasselbe niemals wieder aus verdünnter Lösung mit Antimonpentachlorid erhalten konnte. Dasselbe ist aber leicht darzustellen, wenn man Acetonchlorid mit Chlorgas sättigt und dann einen Tropfen Antimonpentachlorid zusetzt.

Das so erhaltene gechlorte Product, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, siedet bei 123°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.

Gef. » » 72.56.

Trichlorhydrin.

Trichlorhydrin, dessen Darstellung bisher als schwierig gilt, kann mit grosser Leichtigkeit und in kürzester Frist aus käuflichem Allylchlorid durch Einleiten von Chlor erhalten werden. Es kochte bei 157°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 72.22.

Gef. » » 71.92.

Trichlorhydrin wurde mit einem Molekül Antimonpentachlorid im Oelbade bei einer von 150—190° langsam gesteigerten Temperatur erhitzt. Das erhaltene Product gab ausser unverändertem Ausgangsmaterial einen bei 180° siedenden Körper, welcher sich bei der Analyse als ein reines Tetrachlorpropan erwies. Nach dem Siedepunkte zu schliessen, dürfte er mit einem von v. Romburgh (Bull. Soc. chim. Paris 36, 1553) erhaltenen Chloride von der Constitution, $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$, identisch sein.

Analyse: Ber. Procente: Cl 78.02.

Gef. » » 78.20.

Trichlorhydrin zeigt also ein gänzlich anderes Verhalten, als Tribromhydrin, welches sich bei glatter Bromirung nicht weiter substituiren lässt.

Gechlortes Acetonchlorid,

dargestellt aus Acetonchlorid nach der zuvor beschriebenen Methode, wurde mit einem Molekül Antimonpentachlorid im Wasserbade erwärmt.

Das erhaltene Product siedet constant bei 164° und erweist sich bei der Analyse als ein Tetrachlorpropan. Der Siedepunkt stimmt überein mit demjenigen des von Pfeffer (Ann. d. Chem. 185, 360) aus Epichlorhydrin erhaltenen, auch bei 164° siedenden α -Tetrachlorglycids, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 78.02.
Gef. » » 77.93.

Chlorpropylenchlorid,

erhalten aus Propylen- oder Propylidenchlorid, gab erst im Oelbade bei 150 — 160° eine Reaction mit Antimonchlorid, wobei sich nur ein bei 190 — 195° siedendes Pentachlorpropan bildete, welches durch fortgesetzte fractionirte Destillation vom Ausgangsmaterial zu trennen war.

Analyse: Ber. Procente: Cl 81.98.
Gef. » » 82.57.

Weitere Bromirung höherer Homologen.

Die Versuche von V. Meyer, Kronstein und Fr. Müller hatten gezeigt, dass das Brommethyl bei glatter Bromirung gar kein, das Aethylenbromid 1, die Propylbromide noch 2 weitere Bromatome aufnehmen, um die Verbindungen zu erzeugen, bei welchen an je einem Kohlenstoffatom ein Bromatom sich befindet. Eine ausführliche Untersuchung des Brommethyls und Aethylenbromids hatte gezeigt, dass — natürlich abgesehen von den Merf'schen durchgreifenden Bromirungen, welche stets zu Perbrommethan und Perbromäthan führen — eine weitere Substitution mittels Brom und Eisen nicht möglich ist. Es war daher mit Bestimmtheit vorauszusehen, dass auch Tribromhydrin nicht weiter bromirbar sein, und dass jeder normale Kohlenwasserstoff in dasjenige Bromid übergehen werde, welches ebenso viel Bromatome enthält, als er selbst Kohlenstoffatome zählt. Die folgende Untersuchung hat dies durchaus bestätigt. Zunächst wurde das

Tribromhydrin

im Gegensatze zu Trichlorhydrin als dem Aethylenbromid völlig analog erkannt. Es erwies sich einer weiteren, glatten Bromirung unzugänglich. Die Versuche über die bis zu Ende geführte, glatte Bromirung des normalen Hexans, Heptans und Octans führten zu den erwarteten Resultaten.

Hexabromhexan.

Zu 10 g normalem Hexan (aus Propyljodid — von Kahlbaum bezogen), welche sich mit einem spiralförmig zusammengedrehten Eisendraht in einem Kolben mit Rückflusskühler im Wasserbade befanden, wurden 63 g Brom langsam zufließen gelassen. Es entspricht dies 7 Molekülen Brom auf 1 Molekül Hexan.

Die Reaction, welche nur langsam eintritt, war in 8 Stunden beendet, wie an dem Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung zu erkennen war. Das erhaltene Oel war durch Wasserdampf nicht zu destilliren, wurde aber auf diese Weise von dem überschüssigen Brom und anderen flüchtigen Körpern befreit. Es wurde dann in Aether aufgenommen, filtrirt, wiederholt mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, endlich wurde der Aether abgedampft und das schwerflüssige Oel 24 Stunden im Vacuumexsiccator gelassen.

Analyse: Ber. Procente: Br 85.71.
Gef. » » 85.43.

Ein Pentabromhexan würde 83.16 pCt., ein Heptabromhexan 87.23 pCt. enthalten.

Da das Oel bisher nicht krystallisirte und eine Reinigung durch Destillation nicht möglich ist, so musste ich mich mit der beschriebenen Reinigung begnügen.

Heptabromheptan.

Aus dem käuflichen Heptylalkohol wurde durch Ueberführen desselben in das Monobromheptan und durch Behandlung dieses mit überschüssigem Brom ganz in der beschriebenen Weise das Heptabromheptan erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 85.76.
Gef. » » 85.26.

Ein Hexabromheptan würde 83.6 pCt., ein Octobromheptan 87.4 pCt. enthalten.

Octobromoctan.

Ganz conform dem Heptabromheptan wurde vom Octylalkohol ausgehend, das Octobromoctan erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 85.79.
Gef. » » 86.5.

Ein Heptabromoctan würde 84.0 pCt., ein Nonobromoctan 87.3 pCt. geben.

Die 3 im letzten Abschnitte beschriebenen Versuche können nicht wohl als abschliessende angesehen werden, da die Bromgehalte der entstehenden Körper nur sehr wenig von einander abweichen und die Eigenschaften der erhaltenen Substanzen eine Garantie, dass dieselben rein seien, nicht bieten. Es unterliegt vielmehr kaum einem

Zweifel, dass die Bromide bei langem Stehen erstarren und sich dann als umkrystallisirbar erweisen werden. Erst dann wird man völlig reine Producte erhalten, deren Untersuchung volle Garantie für die wirkliche Zusammensetzung bietet.

Bei der nahezu völligen Gleichheit der Zusammensetzung bedarf es aber noch eines anderen Beweises, dass die Bromide auch aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Abspaltung von Kohlenstoff-Atomen entstanden sind. Dieser wird durch Reduction derselben zu den Kohlenwasserstoffen zu erhalten sein. — Bezügliche Versuche sollen nach den Herbstferien in Angriff genommen werden.

Allein auch schon jetzt zeigen die erhaltenen Resultate eine solche Uebereinstimmung mit der Theorie, dass an der Natur der erhaltenen Körper kaum gezweifelt werden kann.

Da nun in der That die Körper so viel Bromatome anzunehmen scheinen, als sie Kohlenstoffatome enthalten, so darf angenommen werden, dass die Bromatome so geordnet sind, dass auf jedes Kohlenstoffatom nur eines derselben entfällt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

469. Hugo Erdmann: Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Jahre 1875 hat C. A. Bell¹⁾ zuerst empfohlen, die Methoden von Liebig²⁾ zur Darstellung von cyansaurem Kalium dadurch zu modificiren, dass man an Stelle des Braunsteins oder der Mennige Kaliumdichromat verwendet und die Oxydation des Blutlaugensalzes nicht in der Schmelzhitze, sondern bei niedriger Temperatur unter Luftzutritt ausführt.

Das Verfahren von Bell ist ausserordentlich bequem. Kleinere Mengen von Cyanat kann man sich auf diese Weise sehr rasch und leicht bereiten, und das ist besonders wichtig bei einem Präparat, welches so wenig haltbar ist wie das Kaliumcyanat, und aus diesem Grunde zu jedesmaligem Gebrauche neu dargestellt werden muss. Ich habe daher

¹⁾ Chichester A. Bell, Chem. News 82, 99. — In dem deutschen Referat des Fittica'schen Jahresberichtes (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie f. 1875, 238) ist der Verfasser dieser Abhandlung, C. A. Bell, nur mit seinem Vornamen Chichester bezeichnet worden und dieses Versehen ist dann auch in das Handbuch von Beilstein übergegangen (Handbuch d. organischen Chemie, erste Aufl., Bd. I., 689; zweite Aufl., Bd. I., 1000).

²⁾ Ann. d. Chem. 38, 108; 41, 239; Clemm, daselbst 66, 382.

nach mehrfacher Prüfung die Bell'sche Cyanatdarstellung seinerzeit in meine Sammlung von Vorschriften für den praktischen Unterricht in präparativen Arbeiten¹⁾ aufgenommen.

Seitdem machte ich die Erfahrung, dass weniger geübte, namentlich langsam arbeitende Praktikanten nach meiner Vorschrift, die in den Händen ausgebildeter Chemiker durchaus befriedigende Resultate ergab, auffallend geringe Ausbeuten erzielten. Da das Gewicht des gewonnenen Kaliumcyanats mitunter kaum mehr als 10 pCt. vom angewendeten Ferrocyankalium betrug, ohne dass etwa ein Substanzverlust eingetreten oder sonst ein gröberer Fehler gemacht worden war, habe ich das Bell'sche Verfahren einer nochmaligen Prüfung unterzogen, um die Bedingungen für einen glatten Verlauf der Reaction möglichst genau festzustellen.

Mittlerweile ist in der »Pharmaceutischen Zeitung« ein anonymes Artikel erschienen, in welchem das in Rede stehende Verfahren zur Darstellung des cyansauren Kaliums ohne Litteraturangabe als eine »kaum bekannte Methode« aufs Neue empfohlen wird²⁾. Die dort gegebene Beschreibung des Verfahrens ist insofern lehrreich, als sie besonders deutlich zeigt, wie man nicht verfahren darf. Bell warnt in seiner Originalarbeit mit sehr gutem Grunde davor, zu grosse Mengen des Reactionsproductes auf einmal mit verdünntem Alkohol zu extrahiren und schreibt ausdrücklich vor, man dürfe die Einwirkung des heissen Spiritus jedesmal nur wenige Minuten andauern lassen; in der Pharmaceutischen Zeitung wird dagegen empfohlen, gleich $1\frac{3}{4}$ kg Masse mit ihrem »fünffachen Volumen 80procentigen Alkohols« auszukochen. Ein derartiger Extractionsprocess dürfte mindestens eine Stunde in Anspruch nehmen und eine so lange andauernde Einwirkung des wasserhaltigen Lösungsmittels genügt, um das in der Extractionsmasse enthaltene Kaliumcyanat nahezu vollständig zu zersetzen. Denn da sich bei der Hydrolyse des cyansauren Kaliums kohlen-saures Kalium und Ammonium bilden, die ihrerseits auf das noch unveränderte Salz einwirken, so schreitet der Zersetzungsprocess nicht in arithmetischer, sondern in geometrischer Progression vorwärts.

Nach der in der »Pharmaceutischen Zeitung« veröffentlichten Vorschrift wird man also überhaupt kein reines Cyanat erhalten. Gleichwohl schreibt der ungenannte Autor zum Schluss: »Auf diese Weise kann incl. der beträchtlichen Ausbeute, welche man durch Abdestilliren des Alkohols gewinnt, über ein halbes Kilo reines kohlen-säure-freies, schneeweisses Kaliumcyanat dargestellt werden.«

¹⁾ Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate (Bechhold, Frankfurt 1891).

²⁾ Darstellung des cyansauren Kalis, Pharm. Zig. 1893, 37, 292.

Derartige Angaben zeigen, dass der Verfasser selber niemals Cyanat nach dem in Rede stehenden Verfahren bereitet hat: er schöpft vielmehr seine Kenntnisse aus einer in diesen Berichten veröffentlichten Notiz von Gattermann¹⁾. Während er diese Quelle im Uebrigen wörtlich benutzte, hat ihn der etwas gewagte Schlusssatz von Gattermann: »Die beschriebene Methode . . . gestattet, in kurzer Zeit grosse Quantitäten des Kaliumcyanats in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen« verleitet, die ganze von Gattermann offenbar nur mit sehr kleinen Substanzmengen erprobte Vorschrift in den 10fachen Maassstab zu übertragen, was hier nicht ohne Weiteres angeht.

So gelingt es z. B. ziemlich leicht, 100 g Ferrocyankalium zu entwässern; aber ein ganzes Kilogramm dieses Salzes durch »schwaches Erhitzen in einer eisernen Schale« ohne weitere Vorrichtungen so vollständig vom Krystallwasser zu befreien, wie es für den in Rede stehenden Process unbedingt erforderlich ist, stösst bereits auf Schwierigkeiten und ist jedenfalls recht zeitraubend. Ausserdem enthalten aber die Gattermann'schen Angaben thatsächlich einige Ungenauigkeiten, die der Berichtigung bedürfen, zumal da sie uns der Gewährsmann der Pharmaceutischen Zeitung, dessen Mittheilungen schon weiter durch Excerpt verbreitet worden sind²⁾, nun in zehnfacher Vergrösserung vorführt.

Zunächst erreicht man, wenn man genau nach Gattermann's Angaben arbeitet, auch nicht annähernd die von ihm verzeichnete Ausbeute von 45 pCt. des angewandten Ferrocyankaliums an Cyanat. Namentlich ist aber die Angabe von Gattermann nicht richtig, dass beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge noch ein brauchbares Kaliumcyanat hinterbleibt. Wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, zersetzt sich selbst ganz reines Kaliumcyanat fast vollständig, wenn man seine Lösung in 80procentigem Alkohol zur Trockne eindampft.

Bell verwendete zur Extraction des Cyanats nicht reinen Spiritus, sondern machte die Erfahrung, dass »methylated spirit« diesem Zwecke am besten entspräche. Nach dem Wörterbuch von Ogilvie hat man unter »methylated spirit« einen mit 10 pCt. Holzgeist (wood naphta) versetzten (denaturirten) Weingeist zu verstehen. Solchen »methylated spirit« befreite Bell durch Kaliumcarbonat »von einem Theil seines Wassers«, bevor er ihn zur Extraction benutzte. Die genaue Zusammensetzung des Bell'schen Extractionsmittels ist also leider nicht zu ermitteln.

Golegentlich meiner Arbeiten in der Naphtalinreihe habe ich den Methylalkohol als ein ausgezeichnetes Lösungs- und Krystallisations-

¹⁾ Diese Berichte 23, 1223.

²⁾ Chem. Ztg. 1893, Repertorium 143.

mittel für viele organische Salze kennen gelernt ¹⁾ und Lobry de Bruyn ²⁾ hat an andern Beispielen nachgewiesen, dass Methylalkohol in seiner Lösungs-fähigkeit zwischen Aethylalkohol und Wasser in der Mitte steht. Somit liess sich, auch abgesehen von der durch die Siedepunktserniedrigung veranlassten Verminderung der Zersetzungs-gefahr, von der Beimischung von Methylalkohol in der That ein Vortheil erwarten. Da aber die von Bell beobachtete günstige Wirkung auch durch andere Bestandtheile des rohen Holzgeistes, namentlich Aceton, veranlasst sein konnte, wurden zunächst einige Löslichkeitsbestimmungen mit reinem Kaliumcyanat vorgenommen, indem das Lösungsmittel je 10 Minuten mit überschüssigem Cyanat am Rückflusskühler gekocht und das ungelöste Salz gewogen wurde. Nach dem Filtriren wurde in kaltem Wasser auf 15° abgekühlt und die ausgeschiedene Krystallmasse nach 30 Minuten abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und ebenfalls gewogen. Als Lösungsmittel diente 80 proc. Alkohol ³⁾ für sich oder mit 10 Volumprocenten Methylalkohol bzw. Aceton vermischt. Auf je 1 L Lösungsmittel berechnet, ergaben sich folgende Zahlen:

	Bei Siedehitze lösen sich	Beim Erkalten krystallisiren:
80 proc. Spiritus, rein	62 g	32 g
» » mit 10 ⁰ / ₀ Methylalkohol	76 »	37 »
» » » 10 ⁰ / ₀ Aceton	82 »	13 »

Beim Abdampfen der alkoholischen Mutterlaugen ⁴⁾ auf dem Wasserbade entwickelten sich in jedem Falle bedeutende Mengen von Ammoniak und es hinterblieben weisse hygroskopische Massen, welche dem Gewichte nach ungefähr dem in Lösung gebliebenen Cyanat entsprachen, aber intensiv alkalisch reagirten und grösstentheils aus kohlen-saurem Kalium bestanden. Die Gewinnung des gelösten Cyanats in fester Form ist also bei solchen spirituösen Laugen eben-so wenig ausführbar, wie bei den wässrigen Kaliumcyanatlösungen, welche man durch Oxydation von Cyankaliumlösung nach Volhard ⁵⁾ erhält.

¹⁾ Vergl. Erdmann, Ann. d. Chem. 275, 185 und 205 ff.

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 10, 782.

³⁾ Erhalten durch Verdünnen von 800 ccm gewöhnlichem Alkohol von 96 pCt. auf 960 ccm.

⁴⁾ Ueber die Verwerthung solcher cyanathaltiger Laugen siehe unten.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 259, 377.

Da nach obigen Daten somit durch den Acetonzusatz zwar die Löslichkeit in der Siedehitze erheblich vermehrt wird, aber gleichzeitig die Löslichkeit in der Kälte unverhältnissmässig viel stärker zunimmt, blieb ich bei dem Methylalkoholzusatz stehen, welcher die reichlichsten Krystallisationen geliefert hatte. In der That liess sich dadurch die Ausbeute bei dem Bell'schen Verfahren beträchtlich steigern. Ich verfähre folgendermaassen:

Käufliches, nur ganz gröblich zerkleinertes Blutlaugensalz wird in geräumigen Schalen oder Pfannen von Eisen oder Nickel in dünner Schicht ausgebreitet und auf Volhard'schen Gasöfen¹⁾ bei kleinen Flammen solange erhitzt, bis die Krystalle durch und durch verwittert sind, so dass man beim Durchbrechen der Krystalle keinen Kern von unverändertem gelben Salz mehr bemerkt. Dann erst wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf den heissen Metallflächen ausgebreitet und noch einige Stunden bei gleichmässiger Temperatur getrocknet.

200 g von dem so erhaltenen absolut wasserfreien Ferrocyankalium — es ist durchaus unerlässlich, sich durch Erhitzen einer Probe im Reagirrohr davon zu überzeugen, dass das Präparat keine Spur von Wasser mehr enthält, da das bereits vollkommen verwiterte, farblose Salz noch einen Rest von Wasser sehr fest hält²⁾ — werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat in warmem Zustande innig verrieben und dann die Oxydation in einer geräumigen Schale von Eisen oder Nickel in der bekannten Weise vollzogen, wobei sich kein Ammoniak entwickeln darf (Wassergehalt der Materialien). Das schwarze Reactionsproduct wird noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang unter tüchtigem Umschütteln mit einem Gemisch von 900 cem 80 procentigem Alkohol und 100 cem Methylalkohol gekocht. Man dekantirt die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eis stehendes grosses Becherglas und kühlt auch den schwarzen Extractionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskrystallisirenden schweren Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sofort wieder auf die schwarze Masse zurückgiebt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraction. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man gewinnt so etwa 65 g reines, trocknes, nur ganz schwach alkalisch reagirendes Kaliumcyanat, eine Ausbeute die man nach meinen Erfahrungen durch Extraction

¹⁾ Volhard, Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 18 Anmerkung; Ann. d. Chem. 198, 330, Anmerkung 2. — Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate S. 66.

²⁾ Vergl. Gmelin, Handbuch d. Chem. IV. Aufl. 4, 367.

blaus mit wässrigem Spiritus nie erreicht. Mit seinem »methylated spirit« von leider nicht bekanntem Wassergehalt will Bell allerdings noch etwas mehr erhalten haben (42 pCt. vom Gewicht des angewendeten Ferrocyankaliums).

Ein Abdestilliren des Alkohols von der ohnehin stets schon nach Ammoniak riechenden Endmutterlauge würde, wie aus den oben mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, die völlige Zersetzung des darin noch in ziemlich erheblicher Menge gelösten Cyanats zur Folge haben. Dagegen lässt sich diese Lauge leicht auf Harnstoff verarbeiten, indem man ihr ohne Verzug eine Lösung von 70 g Ammoniumsulfat in 100 com heissem Wasser unter Umschütteln zufügt. Destillirt man dann den Spiritus ab, verdampft den Rückstand zur Trockne und extrahirt mit 96 procentigem Alkohol, so geht eine beträchtliche Menge Harnstoff in Lösung. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Amylalkohol gewinnt man das Carbamid ganz rein.¹⁾

Ausser der völligen Trockenheit der Ausgangsmaterialien und der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist grosse Schnelligkeit des Operirens bei dem Process der Extraction die wesentlichste Bedingung für die Erzielung einer guten Ausbeute an Kaliumcyanat. Es wird sich daher nicht empfehlen, diese Operation in grösserem Maassstabe vorzunehmen als hier angegeben.

470. Victor Meyer und Walther Riddle: Ueber die Schmelzpunkte anorganischer Salze.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchung interessirte uns einerseits das Auffinden einer guten und bequemen Methode, welche erlaubt, die Schmelzpunkte von Substanzen, die sich erst bei Glühhitze verflüchtigen, leicht und sicher zu bestimmen, andererseits leitete uns der Wunsch, die Schmelzpunkte der bekanntesten anorganischen Salze, über welche es bisher fast ganz an zuverlässigen Angaben fehlt, kennen zu lernen. Wir wünschten ferner zu erfahren, wie das Verhältniss der relativen Schmelzbarkeit von Körpern wie:

Chlornatrium	Bromnatrium	Jodnatrium;
Chlorkalium	Bromkalium	Jodkalium;
Natriumsulfat	Kaliumsulfat;	
Natriumcarbonat	Kaliumcarbonat	etc.

sich gestalte.

¹⁾ Bezüglich der Reinigung des Harnstoffs von etwa noch anhaftenden Ammoniaksalzen vgl. auch Volhard, Ann. d. Chem. 259, 379.

Es erscheint möglich, dass bei den anorganischen Salzen, sobald erst einmal eine grössere Anzahl von Schmelzpunkten sicher ermittelt ist, ähnliche Regelmässigkeiten sich zeigen, wie sie bei den Schmelzpunkten organischer Körper seit Langem bekannt sind.

Von der Anwendung der neuerdings viel benutzten, aus aneinander gelötheten Platinmetallen bestehenden elektrischen Pyrometer haben wir abgesehen, erstens, weil wir nicht nur miteinander vergleichbare, sondern absolute Zahlen zu erhalten wünschten, zweitens, weil die Anwendung derartiger Apparate eine Aichung derselben mit dem Luftthermometer voraussetzt und die Anwendung eines solchen daher doch nicht zu umgehen war. Da es bisher noch nicht feststeht, ob und eventuell in welchem Maasse derartige Thermoelemente im Laufe des Gebrauches ihre Angaben ändern, so wäre eine öfters wiederholte Aichung derselben mit dem Luftthermometer nöthig geworden. Nun ist aber die Anwendung des von Victor Meyer und Freyer beschriebenen Luftthermometers aus Platin so ausserordentlich einfach und bequem, dass zur Heranziehung eines anderen Verfahrens nur dann ein Grund vorgelegen hätte, wenn es sich um Substanzen handelte, welche nur in kleiner Menge angewendet werden können, was bei unseren Versuchen bisher nicht der Fall war. Wir sind daher bei der Benutzung des Luftthermometers stehen geblieben und haben ein Verfahren ausgearbeitet, welches in Bezug auf Einfachheit und Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Das Verfahren.

Die zu untersuchende Substanz wird in einem geräumigen Platintiegel im Perrot'schen Ofen geschmolzen und erheblich über den Schmelzpunkt erhitzt. Dann wird der Tiegel herausgenommen, das Thermometer nebst Compensatorrohr in die geschmolzene Substanz gebracht und mit einem starken Platindrath in der glühenden Flüssigkeit fortdauernd geführt. Sobald die Substanz erstarrt, was an dem Unbeweglichwerden des Drahtes leicht zu erkennen ist, tritt für längere Zeit ein Constantwerden der Temperatur ein, sodass die Messung derselben mittels Verdrängen der im Thermometer enthaltenen Luft durch Salzsäure mit der grössten Leichtigkeit bewirkt werden kann. Ist die Temperatur hoch, so wird an Stelle von Luft Stickstoff angewendet, damit nicht Salzsäure und Luft unter Chlorentwicklung aufeinander wirken. Man füllt das Thermometer mit Stickstoff und verbindet es mittels eines sehr dünnen Schlauches mit einem Stickstoff enthaltenden Gasometer; zwischen diesem und dem Thermometer ist ein kurzes Röhrchen mit Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid eingeschaltet. Während des Abkühlens der flüssigen Masse ist das nicht mit dem Gasometer verbundene Ende des Luftthermometers verschlossen, so dass das durch die Abkühlung eingesaugte Gas dem Stickstoff enthaltenden Gasometer entnommen werden muss.

Die Messung der (ziemlich kleinen) Luft- bzw. Stickstoff-Volumina geschah stets unter den bekannten Versuchsmaassregeln — Anwendung eines engen Gasmessrohres und von ausgekochtem destillirtem Wasser als Sperrflüssigkeit. Die Fehler eines etwaigen, übrigens minimalen Luftgehaltes der angewandten Salzsäure wurden, wie stets, durch den Compensator, welchen man ebenso lange wie das Thermometer selbst von Salzsäure durchströmen liess, ausgeglichen.

Zum Ausrechnen der Resultate dienen die folgenden Formeln¹⁾:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma},$$

in welchen bedeuten: V = Capacität des Gefässes bei 0° , v = Quantum Luft, trocken gemessen bei 0° und dem Barometerstande des Versuches; α = Ausdehnungscoefficient der Gase; γ = Ausdehnungscoefficient des Glases bzw. des Platins.

Um die Capacität des Thermometers bei 0° zu bestimmen, dient die Formel:

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)},$$

in welcher bedeutet:

A = Luftinhalt des Gefässes oder Apparates bei der Temperatur (t) des Versuches, feucht gemessen bei einem Barometerstand von b mm und einer Temperatur von t_1 ,

a = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen,

α = Ausdehnungscoefficient der Gase und

γ = Ausdehnungscoefficient des Materials, aus welchem das Thermometer besteht.

Um das Quantum Luft, welche das Thermometer bei der Schmelztemperatur enthält, zu berechnen, benutzt man die folgende Formel:

$$V = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)},$$

indem

H = Luftinhalt des ganzen Apparates bei der Schmelztemperatur, feucht gemessen bei einem Barometerstand b_1 und einer Temperatur t_2 ,

h = Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, stellten wir zunächst Schmelzpunktsbestimmungen mit bekannten Substanzen unter Anwendung eines gläsernen Luftthermometers von gleicher Construction an; darauf die nämlichen Versuche mit dem Platinthermometer.

Die Bedeutung der Buchstaben, sowie die zur Ausrechnung benutzten Formeln sind die von uns stets angewandten²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 15, 141.

²⁾ Man vergleiche über dieselben u. a. diese Berichte 15, 141.

Versuche mit dem gläsernen Luftthermometer.

Legirung von Zinn und Blei.

Erhitzen im Thontiegel.

Der Werth von A beträgt für das Glaskthermometer 11.79, derjenige von a 0.42 ccm. V ergibt sich zu 11.18. Zwei Versuche ergaben:

H	h	b ₁	t ₂	w ₂
7.70	0.43	758.5	19°	16.35
7.81	0.41	760.3	20°	17.39

Schmelzpunkte gefunden: 193°, 192°.

Derselbe Werth wurde für die Legirung mit dem Quecksilberthermometer gefunden.

Schmelzpunkt des Zinks.

Sieben Versuche.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	5.43	0.35	752.1	26.5°	25.788	4.47
2	5.36	0.30	750.1	27°	26.505	4.44
3	5.57	0.31	758.3	32°	35.359	4.48
4	5.17	0.36	756.0	19°	16.346	4.23
5	5.50	0.37	755.9	18°	15.357	4.65
6	5.46	0.34	756.9	19.5°	16.861	4.64
7	5.19	0.35	756.9	19.5°	16.861	4.39

T = 419°

Versuche mit dem Platin-Thermometer.

Als Capacität des Thermometers ergab sich im Mittel von fünf Versuchen 8.84 ccm.

Naphtalin.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	8.07	0.73	751.4	19°	16.346	6.71
2	8.14	0.78	752.1	16.5°	13.972	6.84
3	8.22	0.81	752.5	16.5°	13.972	6.86
4	8.26	0.85	752.7	17°	14.421	6.86
5	8.28	0.83	751.7	17°	14.421	6.88
6	8.29	0.89	751.7	17°	14.421	6.83

Sechs gut übereinstimmende Versuche ergaben somit den Schmelzpunkt des Naphtalins richtig zu:

T = 80.4°

Anthrachinon.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	5.39	0.72	760.9	16°	13.536	4.33
2	5.45	0.69	761.52	12°	10.457	4.49
3	5.38	0.68	761.52	12°	10.457	4.41
4	5.41	0.69	761.52	12°	10.457	4.45

T = 275°

Auch hier wurde somit in vier übereinstimmenden Versuchen der richtige Schmelzpunkt gefunden.

Nach diesen befriedigenden Ergebnissen gingen wir zu der Bearbeitung der Aufgabe selbst über.

Zum Schmelzen diente ein starkwandiger, geräumiger Placintiegel von 200 ccm Inhalt. Das Gewicht desselben betrug 225 g; der obere Durchmesser 60 mm, der untere 40 mm, die Höhe 90 mm. Von der Anwendung eines cylindrischen Gefäßes anstatt eines Tiegels mussten wir nach vielen Versuchen absehen, da es sich nicht möglich erwies, ein solches Gefäß so herzustellen, dass dasselbe dauernd bei Glühhitze dem Angriff der Salze widerstand.

Der Tiegel hielt dagegen die zahlreichen Versuche trefflich aus. Es liegt dies wohl nur daran, dass die Platinschmelzen gerade die Technik der Herstellung von Tiegeln in Folge langjähriger Übung besonders sicher beherrschen.

Schmelzpunkt des Chlor-Natriums.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	2.99	0.60	742.5	21.5°	19.069	2.15
2	3.11	0.85	752.8	17°	14.421	2.06
3	2.98	0.65	749.4	22°	19.659	2.10
4	2.76	0.46	749.4	22°	19.659	2.08
5	2.97	0.69	754.1	14.5°	12.298	2.13
6	3.03	0.65	754.1	14.5°	12.298	2.19
7	2.95	0.57	746.2	21°	18.495	2.15
8	2.98	0.56	746.2	21°	18.495	2.19
9	3.04	0.63	745.5	21.5°	19.069	2.20
10	3.01	0.42	742.5	21.5°	19.069	2.33

Mittel $\nu = 2.158$ ccm

T = 851°

Brom-Natrium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	3.24	0.57	747.8	19°	16.346	2.44
2	3.25	0.57	747.8	19°	16.346	2.45
3	3.34	0.57	747.8	19°	16.346	2.53
4	3.17	0.57	747.8	19°	16.346	2.38
5	3.37	0.57	747.8	19°	16.346	2.56
6	3.31	0.57	747.8	19°	16.346	2.50
7	3.21	0.57	747.8	19°	16.346	2.43
8	3.15	0.57	747.1	20°	17.391	2.35
9	3.20	0.57	747.1	20°	17.391	2.39
10	3.26	0.57	747.1	20°	17.391	2.45

Mittel $\nu = 2.448$ ccm

T = 727°

Jod-Natrium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.56	0.62	748.5	26°	24.988	2.58
2	3.65	0.62	748.5	26°	24.988	2.67
3	3.62	0.62	748.5	26°	24.988	2.64
4	3.58	0.62	749.8	27°	26.505	2.60
5	3.61	0.62	749.8	27°	26.505	2.62
6	3.66	0.62	749.8	27°	26.505	2.67
7	3.60	0.62	749.8	27°	26.505	2.61
8	3.55	0.62	752.6	24°	22.184	2.61
9	3.57	0.62	752.6	24°	22.184	2.63
10	3.65	0.62	752.6	24°	22.184	2.69

Mittel ν = 2.632 ccm

T = 650°

Chlor-Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.17	0.65	749.3	17°	14.421	2.33
2	3.24	0.65	749.3	17°	14.421	2.39
3	3.08	0.65	749.2	17°	14.421	2.25
4	3.19	0.65	748.6	17°	14.421	2.35
5	3.44	0.65	748.6	17.5°	14.882	2.57
6	3.09	0.65	748.4	17.5°	14.882	2.24
7	3.22	0.65	748.5	17.5°	14.882	2.37
8	3.08	0.65	748.5	17.5°	14.882	2.24
9	3.21	0.65	747.8	17.5°	14.882	2.35
10	3.24	0.65	747.8	17.5°	14.882	2.38

Mittel ν = 2.343 ccm

T = 766°

Brom-Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.27	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.46
2	3.37	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.55
3	3.32	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.50
4	3.31	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.49
5	3.28	0.70	739.39	21.5°	19.069	2.47
6	3.33	0.70	749.7	19°	16.346	2.42
7	3.32	0.70	749.7	19°	16.346	2.41
8	3.35	0.70	749.7	19°	16.346	2.43
9	3.31	0.70	749.7	19°	16.346	2.40
10	3.34	0.70	749.7	19°	16.346	2.42

Mittel ν = 2.455 ccm

T = 715°

Jod-Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	3.65	0.65	749.8	19°	16.346	2.76
2	3.64	0.65	750.3	19°	16.346	2.75
3	3.61	0.65	750.3	19°	16.346	2.72
4	3.55	0.65	750.3	19°	16.346	2.67
5	3.68	0.65	749.6	21°	18.495	2.74
6	3.64	0.65	749.5	21°	18.495	2.71
7	3.69	0.65	749.5	21°	18.495	2.75
8	3.56	0.65	749.4	22°	19.659	2.64
9	3.60	0.65	749.4	22°	19.659	2.67
10	3.66	0.65	749.4	22°	19.659	2.72

Mittel ν = 2.713 ccm

T = 623°

Potasche.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.65	0.59	744.7	22°	19.659	1.86
2	2.52	0.59	744.7	22°	19.659	1.73
3	2.53	0.59	744.7	22°	19.659	1.74
4	2.56	0.59	743.7	22.5°	20.265	1.83
5	2.66	0.59	743.7	22.5°	20.265	1.86
6	2.63	0.59	745.2	22.5°	20.265	1.83
7	2.84	0.59	745.2	22.5°	20.265	2.02
8	2.65	0.59	745.2	23°	20.888	1.85
9	2.72	0.59	745.2	23°	20.888	1.91
10	2.67	0.59	745.2	23°	20.888	1.86

Mittel ν = 1.849 ccm

T = 1045°

Soda.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	ν
1	2.58	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.78
2	2.60	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.80
3	2.65	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.84
4	2.49	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.70
5	2.52	0.60	744.8	22.5°	20.265	1.72
6	2.64	0.60	751.1	19°	16.346	1.84
7	2.56	0.60	751.1	19°	16.346	1.77
8	2.60	0.60	751.1	19°	16.346	1.80
9	2.64	0.60	751.1	19°	16.346	1.84
10	2.55	0.60	751.1	19°	16.346	1.76

Mittel ν = 1.785 ccm

T = 1093°

Borax.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	2.95	0.65	749.9	20°	17.391	2.09
2	2.91	0.65	749.9	20°	17.391	2.05
3	2.99	0.65	749.9	20°	17.391	2.12
4	3.05	0.65	749.9	20°	17.391	2.18
5	2.96	0.65	749.9	20°	17.391	2.10
6	2.98	0.65	749.9	20°	17.391	2.11
7	2.93	0.65	751.2	19°	13.346	2.09
8	2.91	0.65	751.2	19°	13.346	2.07
9	3.01	0.65	751.2	19°	13.346	2.17
10	2.98	0.65	751.2	19°	13.346	2.13

Mittel $r = 2.111$ cm

T = 878°

Schwefelsaures Natrium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	2.80	0.60	751.3	21.5°	19.069	2.00
2	2.95	0.60	751.3	21.5°	19.069	2.15
3	2.95	0.60	749.8	22°	19.659	2.12
4	2.98	0.60	749.8	22°	19.659	2.10
5	2.91	0.60	749.8	22°	19.659	2.08
6	2.87	0.60	749.8	22°	19.659	2.04
7	2.87	0.60	749.8	22°	19.659	2.04
8	2.89	0.60	749.8	22°	19.659	2.06
9	2.94	0.60	749.8	22°	19.659	2.11
10	2.91	0.60	749.8	22°	19.659	2.08

Mittel $r = 2.078$ cm

T = 843°

Schwefelsaures Kalium.

	H	h	b ₁	t ₂	w ₂	r
1	2.63	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.89
2	2.50	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.74
3	2.58	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.83
4	2.55	0.60	750.2	17.5°	14.882	1.80
5	2.61	0.60	751.1	18°	15.357	1.84
6	2.61	0.60	751.1	18°	15.357	1.84
7	2.55	0.60	751.1	18°	15.357	1.79
8	2.60	0.60	751.1	18°	15.357	1.83
9	2.55	0.60	751.1	18°	15.357	1.79
10	2.61	0.60	751.1	18°	15.357	1.84

Mittel $r = 1.819$ cm

T = 1073°

Tabelle.

Substanz	Schmelzpunkt
Chlor-Natrium	851° C.
Brom-Natrium	727° »
Jod-Natrium	650° »
Chlor-Kalium	766° »
Brom-Kalium	715° »
Jod-Kalium	623° »
Potasche	1045° »
Soda	1098° »
Borax	878° »
Schwefelsaures Natrium	848° »
Schwefelsaures Kalium	1073° »

Die hier mitgetheilten Daten bilden den Inhalt einer ersten Versuchsreihe, welche wir nur als eine vorläufige betrachten. Das von uns benutzte Luftthermometer ist ziemlich klein, so dass die Unterschiede der Luftvolumina bei Glühhitze bei den verschiedenen Körpern ziemlich gering ausfallen. Unser Platintiegel erlaubt indessen, bequem ein Luftthermometer von dreimal so grossem Inhalte einzuführen. Ein solches haben wir uns soeben verschafft und wir gedenken, bei Beginn des Winter-Semesters mit diesem eine neue Versuchsreihe durchzuführen. Wir hoffen, dass dieselbe nicht allzu viel Zeit in Anspruch nehmen wird; ist man auf das Verfahren einmal eingeübt, so lassen sich bequem zehn Bestimmungen mit ein und demselben Körper an einem Vormittage ausführen.

Am Schlusse dieser Abhandlung ist es uns ein Vergnügen, der Firma W. C. Heräus in Hanau, welche uns die benutzten Platinapparate geliefert hat und auf alle unsere Wünsche mit der grössten Liebenswürdigkeit eingegangen ist, unseren besonderen Dank auszusprechen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

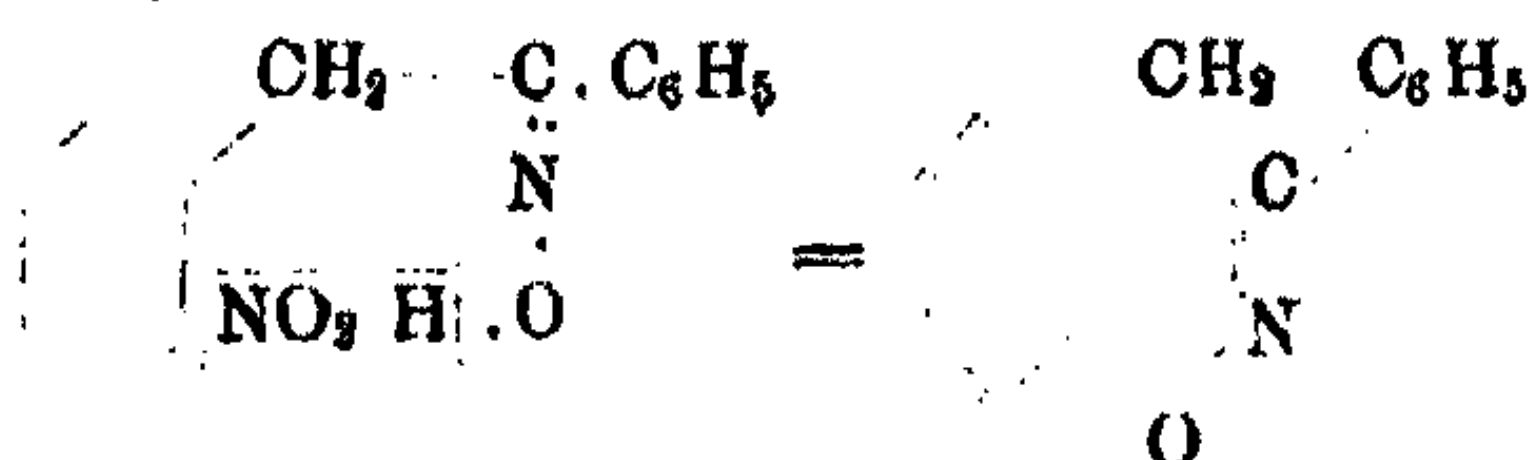
471. Otto List: Zur Kenntniss der Indoxazengruppe.

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

Nachdem die Abspaltung von salpetriger Säure aus dem Oxim des *o*-Nitrobenzophenons durch Behandeln mit Kalilauge unter Bildung eines Fünfringes in so überraschend leichter Weise gelungen war¹⁾, kam ich auf den Gedanken, dasselbe mit dem Oxim des

¹⁾ Diese Berichte 26, 1250.

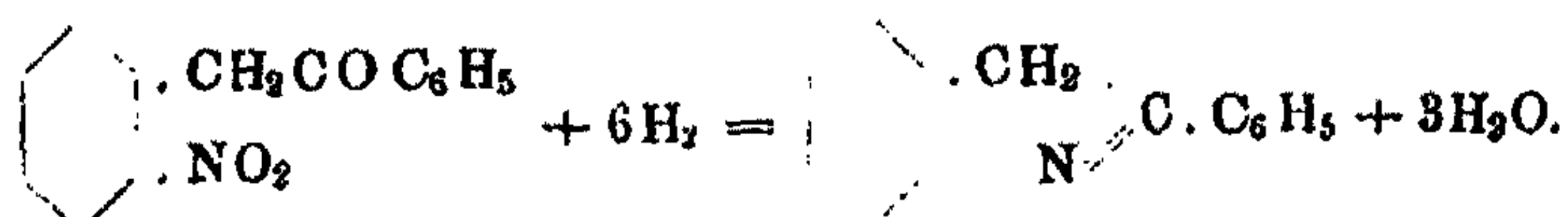
o-Nitrodesoxybenzoïn zu versuchen, um auf diese Weise einen Sechsering zu erhalten.



Ich fand (diese Berichte 19, 1064) eine Angabe von Pictet, wonach dieser Forscher durch Nitriren von Desoxybenzoïn mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung ein Oel erhalten hat, das nach ihm zum grössten Theil aus *o*-Nitrodesoxybenzoïn besteht. Dieses Oel versuchte ich zu oximiren, sowohl durch Behandeln mit alkalischem Hydroxylamin auf dem Wasserbad als mit salzsaurem in der Bombe, erhielt auch in Alkali lösliche Körper, aber in äusserst geringen Mengen. Der grösste Theil des Oeles verwandelte sich immer in harzige Massen. Versuche, dieses Oel aus Lösungsmitteln, als Benzol, Ligroïn, Aether u. s. w., zu krystallisiren, waren resultatlos. Nur nach vierwöchentlichem Stehen mit etwas absolutem Alkohol in der Winterkälte gelang es mir einmal, Krystalle zu erhalten. Diese, grösseren Mengen Oels zugesetzt, bewirkten nach längerer Zeit, bei ruhigem Stehenlassen an einem kühlen Ort, eine reichliche Abscheidung von Krystallen, die durch scharfes Absaugen auf Thon von dem Oel getrennt werden. Durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig und Alkohol erhielt ich ein Product, das sich als *o*-Nitrodesoxybenzoïn erwies. Es bildet weisse Krystalle vom Schmp. 73—74°. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist es ziemlich leicht löslich. Aus Benzol und Ligroïn bekommt man sternförmig gruppirte Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff grosse, durchsichtige, derbe Krystalle. Eine alkoholische Lösung mit Kalilauge versetzt giebt eine prachtvolle blaue Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 70.20, H 4.87, N 6.08.
 Gef. " " 69.71, " 4.56, " 5.80.

Dass der Körper wirklich *o*-Nitrodesoxybenzoïn ist, ergibt seine Ueberführung in α -Phenylindol durch Ammoniak und Zinkstaub, die nahezu quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.



Was die Ausbeute an *o*-Nitrodesoxybenzoïn anbetrifft, so bekommt man höchstens 25—30 pCt. unreine Krystalle aus dem Oel, und diese bestanden zum Theil aus Benzil und Benzoïn. Letztere Körper bildeten sich besonders reichlich, wenn die Temperatur beim Nitriren über 10° C. stieg.

o-Nitrodesoxybenzoïnnoxim.

Aus dem erhaltenen *o*-Nitrodesoxybenzoïn liess sich ein Oxim darstellen, sowohl durch Kochen mit alkohol.-alkalischem Hydroxylamin auf dem Wasserbad als durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol im Rohr auf 120°. In beiden Fällen bekam man denselben Körper vom Schmelzpunkt 118°, der aus Alkohol in schwach gelben Nadeln krystallisirte und sich in Alkalien mit rother Farbe löste.

Analyse: Ber. Procente: N 10.93.
Gef. » » 11.05.

Dieses Oxim wurde nun mit chemisch reinem Natriumhydroxyd erwärmt, auch mit Natriumäthylat in der Bombe behandelt, aber ohne eine wesentliche Abspaltung von salpetriger Säure zu erreichen. Die Nitrogruppe sitzt so fest im Phenylkern, dass eher das ganze Molekül zerfällt, als dass eine Abspaltung eintritt. Eine Neigung zur Bildung eines Sechsringes, wie wir ihn erwarteten, ist also nicht vorhanden.

p-Nitrodesoxybenzoïnnoxim.

Beim Nitriren des Desoxybenzoïns wurde gleichzeitig *p*-Nitrodesoxybenzoïn erhalten, von dem ich in derselben Weise wie oben ein Oxim darstellte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° und ist in Alkali mit rother Farbe löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 10.93.
Gef. » » 11.17.

Auch bei diesem Oxim gelang es nicht, die Nitrogruppe durch Behandlung mit Alkali abzuspalten.

o-Nitrobenzil.

Durch Oxydation des *o*-Nitrodesoxybenzoïns erhielt ich *o*-Nitrobenzil. Löst man dasselbe in Eisessig und lässt zu der kochenden Lösung die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, langsam hinzutropfen, so geht das Nitrodesoxybenzoïn glatt in *o*-Nitrobenzil über. Dasselbe fällt, wenn man die essigsäure Lösung mit viel Wasser versetzt, und mit Ammoniak abstumpft, in gelben Flocken aus, die mit etwas verdünnter Salzsäure behandelt werden, um das Chromoxyd zu entfernen. Zur Trennung von etwa gebildeten Säuren kocht man kurze Zeit mit einer verdünnten Sodalösung. Ich hatte eigentlich erwartet, dass sich das *o*-Nitrodesoxybenzoïn bei einer Oxydation mit Chromsäure ähnlich wie das Desoxybenzoïn und das Benzil spalten würde und zwar in *o*-Nitrobenzoëssäure und Benzoëssäure.

Das gebildete Product erwies sich jedoch als *o*-Nitrobenzil. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln mit schwach grünem

Schimmer vom Schmelzpunkt 98° , ist in Alkohol und Essigsäure schwer löslich, leicht in Aether und Benzol.

Analyse: Ber. Procents: C 65.88, H 3.53, N 5.49.
Gef. » » 65.39. » 3.63, » 5.74.

Da das Auskrystallisiren von *o*-Nitrodesoxybenzoin aus dem Oel nicht immer erfolgen wollte, musste ich öfters zur Oxydation des Oeles selbst mit Chromsäure schreiten. Dieselbe erforderte weit grössere Mengen von Chromsäure und langstündiges Kochen am Rückflusskühler, bis eine Probe mit Wasser verdünnt nicht mehr ölig ausfiel. Auf diese Weise bekam ich dasselbe *o*-Nitrobenzil, jedoch war die Ausbeute viel schlechter als bei der Oxydation des festen *o*-Nitrodesoxybenzoin.

Monoxim des *o*-Nitrobenzils.

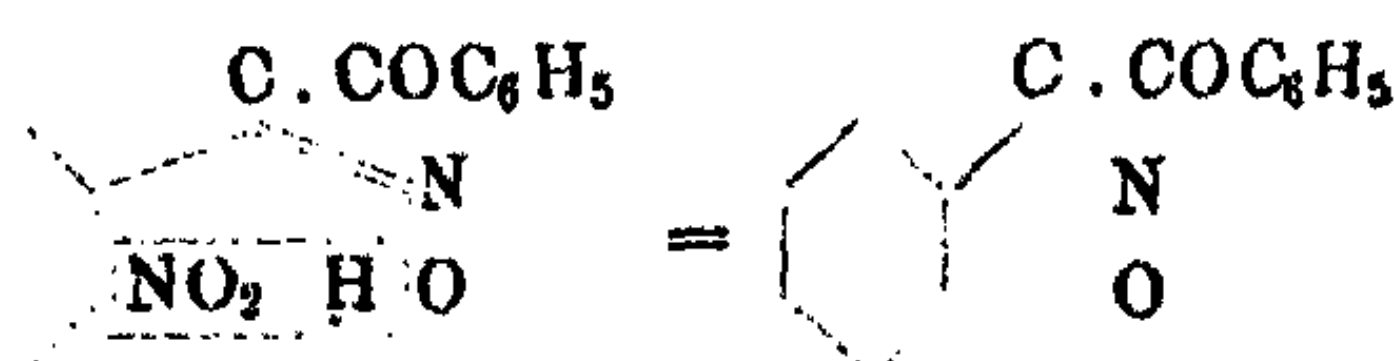
Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn man 1 Molekül Keton in alkoholischer Lösung mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Alsdann ist alles Keton in Oxim übergegangen. Dasselbe krystallisirt gut aus Alkohol in schwach gelben Krystallen, in Nadeln oder in quadratischen Tafeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen und ist in Alkali mit gelber Farbe löslich.

Analyse: Ber. Procents: N 10.37.
Gef. » » 10.66.

Dasselbe Oxim erhält man auch, wenn man das Keton mit Hydroxylamin und Kalilauge längere Zeit in der Kälte stehen lässt, aber die Ausbeute ist geringer und das Product unreiner.

Spaltung des Monoxims.

Zu sehr interessanten Ergebnissen kam ich durch die Behandlung des Monoxims mit einer wässrigen Lösung von chemisch reinem Natriumhydroxyd. Zuerst liess ich das Monoxim in einer solchen Lösung längere Zeit in der Kälte stehen, jedoch ohne eine Einwirkung zu erzielen, auch bei $30-40^{\circ}$ blieb das Oxim unverändert. Kochte ich jedoch die alkalische Lösung einige Stunden, so bemerkte ich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine intensive Abspaltung von salpetriger Säure. Der Gedanke lag nahe, dass sich unter Ringschliessung ein neuer indoxazenartiger Körper, ein Benzoylindoxazen, gebildet habe, jedoch war ein solcher Körper nicht nachzuweisen.



Dagegen fand ich beträchtliche Mengen von Salicylsäure und Benzoësäure, die durch Sublimation auf dem Wasserbade und

Krystallisation getrennt und durch ihre charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid nachgewiesen wurden. Es hat sich also ein Benzoylindoxazen gebildet, dieses spaltet sich aber sofort unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in das Nitril der Salicylsäure und Benzoösäure.



In der alkalischen Lösung wurde das Nitril natürlich zu Salicylsäure verseift. Diese Umwandlung des Indoxazenringes in Salicylnitril entspricht ganz den Beobachtungen, die Russanow, Bone und Marcusson im hiesigen Laboratorium gemacht und seiner Zeit mitgetheilt haben.

Ich studirte nun die Einwirkung von Sodalösung auf das Oxim in der Hoffnung, dass diese weniger energisch einwirken und das Benzoylindoxazen liefern würde. Jedoch fand ich, dass sie in der Kälte auf das Oxim überhaupt nicht einwirkt, sondern erst bei mehrstündigem Kochen, und dass sich dann wieder das Nitril der Salicylsäure und Benzoösäure bildet. Von Interesse ist die oben beschriebene Reaction, zumal da sie geeignet ist, die Constitution des Monoxims klarzustellen. Die Oximgruppe muss dem nitrirten Phenylkern benachbart sein, da andernfalls, wie wir beim Oxim des *o*-Nitrodesoxybenzoins gezeigt haben, keine Ringbildung und Abspaltung eintreten würde. Das Oxim hat demnach die Formel:



Dioxim des *o*-Nitrobenzils.

Dieses erhielt ich durch zweitägiges Erhitzen des Monoxims mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol im Rohr auf 120—130°. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in grossen, gelblichweissen Prismen, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen. In Alkali ist es mit rother Farbe löslich.

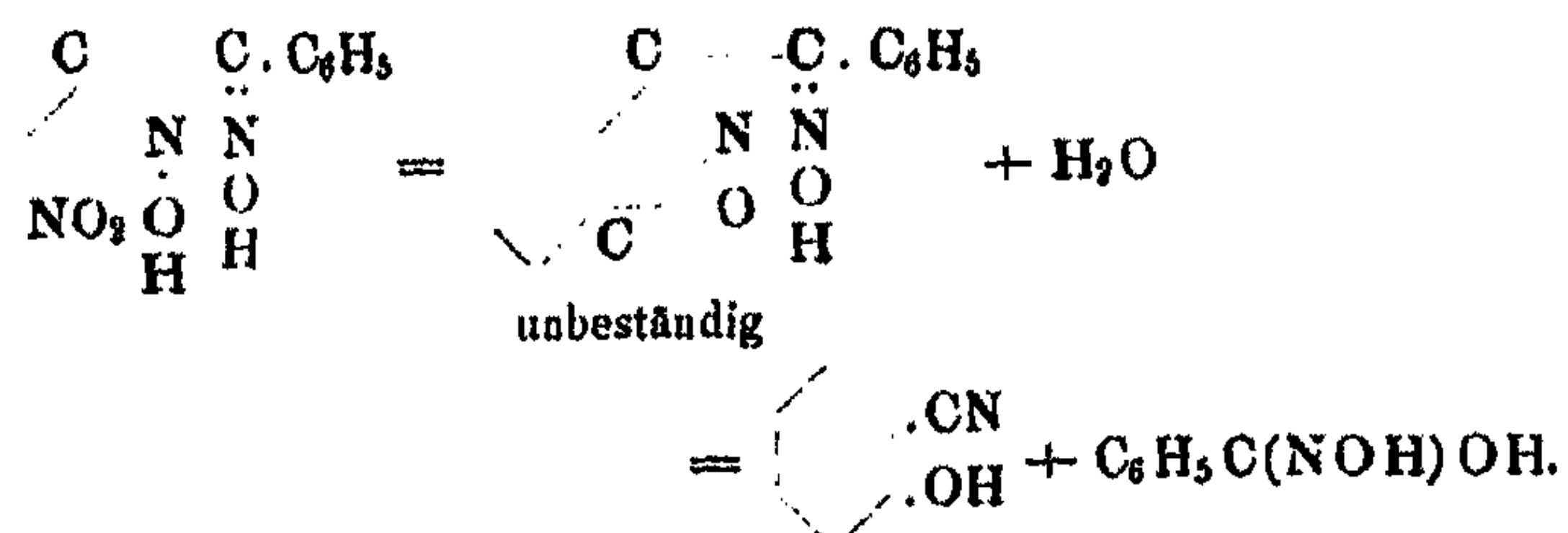
Analyse: Ber. Procente: C 58.94, H 3.86, N 14.74.
Gef. » » 58.48, » 4.08, » 14.66.

Versuche, aus dem Monoxim das Dioxim durch Behandeln mit alkalischem Hydroxylamin zu erhalten, waren erfolglos.

Spaltung des Dioxims.

Dasselbe wurde in der oben beschriebenen Weise mit chemisch reinem Natriumhydroxyd behandelt. Auch hier wurde nach mehrstündigem Erwärmen eine starke Abspaltung von salpêtriger Säure beobachtet. Ich säuerte an, ätherte aus und kochte den Rückstand mit Salzsäure. Es gelang mir, im Filtrat Hydroxylamin mittels

Fehling'scher Lösung nachzuweisen, während der Rückstand aus Salicylsäure und Benzoesäure bestand. Die Reaction ist also in folgender Weise vor sich gegangen:



Das Nitril verseifte sich zu Salicylsäure und bei dem späteren Kochen mit Salzsäure wurde die Benzhydroxamsäure in Benzoesäure und Hydroxylamin gespalten.

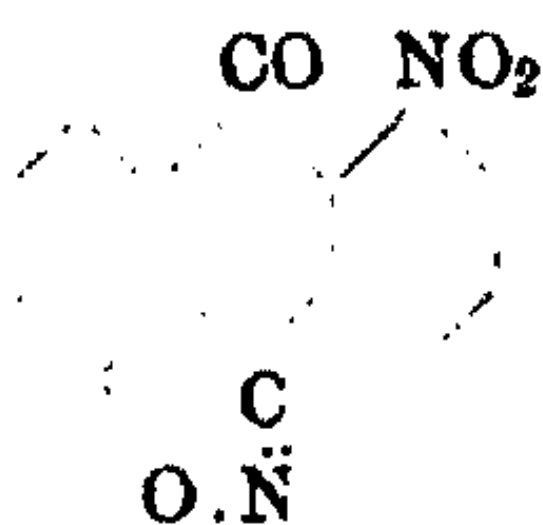
p-Nitrobenzil.

Die mit dem *o*-Nitrodesoxybenzoïn gleichzeitig entstehende *p*-Verbindung wurde ebenfalls der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung unterworfen, und gelangte ich so zu dem *p*-Nitrobenzil, einem Körper, der sich identisch mit dem von J. Haussmann¹⁾ durch Behandeln von Benzoin mit Salpetersäure erhaltenen erwies und dessen Constitution also nunmehr festgestellt ist.

Ein zweites Monoxim des *o*-Nitrobenzils, welches bei 265° unter Zersetzung schmilzt, erhielt ich einmal bei der Darstellung des Monoxims in stark alkalischer Lösung. Es spaltet selbst bei mehrstündigem Kochen mit Natron keine salpetrige Säure ab, und hat daher unzweifelhaft die Formel:



Ein Monoxim des 1.4'-Dinitroanthrachinons stellte ich dar in der Hoffnung, zu einem Indoxazen:



zu gelangen.

Ich ging aus von dem Product, welches Römer²⁾ durch Nitriren von Anthrachinon mit Salpetersäure erhalten hat. Bei mehrtägigem Erhitzen desselben mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol im Rohr auf 120—130° erhielt ich das Monoxim, das sich zum grössten Theil schon im Rohr in schön rothen Nadeln

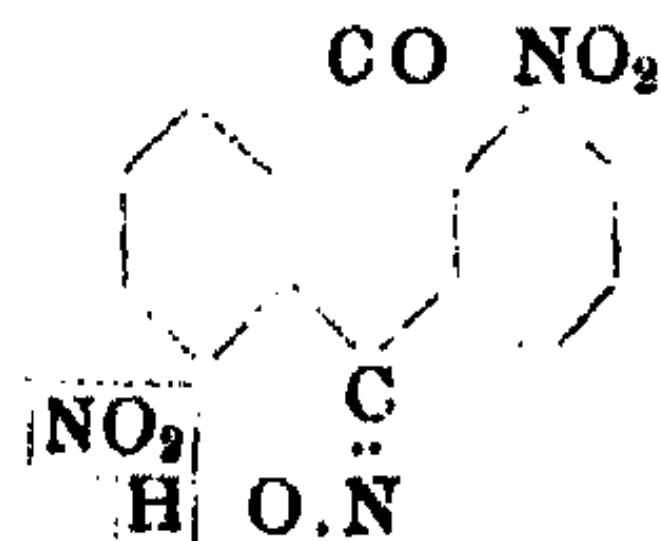
¹⁾ Diese Berichte 23, 531.

²⁾ Diese Berichte 16, 363.

ausgeschieden hatte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit Thierkohle bekommt man schöne, lange, rosafarbige Prismen. Es ist in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe mässig löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalien mit gelbrother Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°, wo das Oxim sich plötzlich zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: C 53.67, H 2.24, N 13.41.
Gef. » » 53.18, » 2.61, » 13.26.

Da bei diesem Monoxim eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Keto-
gruppe stand,



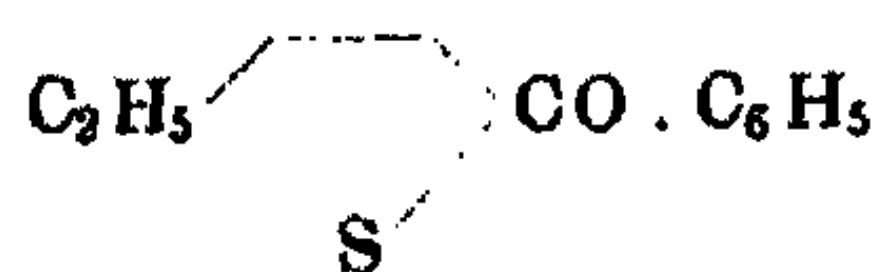
so versuchte ich, in der oben angegebenen Weise, eine Abspaltung der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Ringbildung. Jedoch erwies sich die Nitrogruppe als sehr fest sitzend. Selbst eine concentrirte Lösung von Natriumäthylat vermochte dieselbe nicht abzuspalten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

472. Julius Marcusson: Ueber Spaltungen in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich versucht, die bei den Orthoderivaten der Benzolreihe beobachtete Indoxazenreaction auch in der Thiophenreihe durchzuführen. Dazu war es nöthig, substituirte Thiophene darzustellen, welche den Rest CO neben einem Halogen oder einer Nitrogruppe enthalten. Hierbei machte ich die überraschende Beobachtung, dass es schlechterdings unmöglich ist, derartige Körper in der Thiophenreihe zu erhalten. Wie immer man versucht, Brom neben CO zu bringen, tritt vollkommene Spaltung ein. Dass hierbei aus Carboxyderivaten leicht Kohlensäure, oder aus Benzoylthiophen Benzoylbromid abgespalten wird, war zwar nicht vorauszusehen, entbehrt aber nicht der Analogieen. Dass aber selbst aus dem Ketone



beim Versuch, dasselbe zu bromiren, glatt Tetrabromthiophen er-

halten wird, dass also nicht nur Benzoyl, sondern selbst Aethyl abgespalten wird, hat mich in hohem Maasse überrascht.

Im Folgenden lasse ich die Einzelheiten meiner Versuche folgen.

Versuche zur Darstellung von Orthobrombenzoylthiophen.

Das Phenylthiénylketon erhält man, wenn man nach Comey's¹⁾ Vorschrift mit unzureichenden Mengen Aluminiumchlorid arbeitet, nur in ungenügender Ausbeute. Auch lässt es sich nur sehr schwer mit Wasserdampf übertreiben. Viel besser kommt man zum Ziele, wenn man gleiche Moleküle Thiophen und Aluminiumchlorid und einen Ueberschuss von Benzoylchlorid anwendet. Um Verharzung zu vermeiden, empfiehlt es sich, statt auf dem Wasserbade zu erwärmen, durch mehrstündiges Stehenlassen im directen Sonnenlichte die Reaction zu Ende zu führen.

Die Reinigung des Ketons geschieht am besten durch Fractioniren. Bei ca. 300° geht es als schwach gelb gefärbtes Oel über, das schnell zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

Bromirung des Ketons.

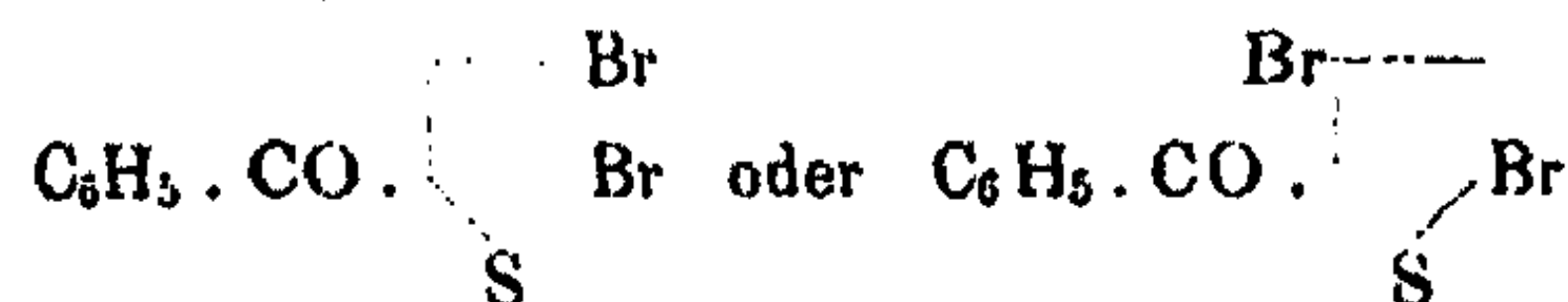
Das Phenylthiénylketon lässt sich leicht in ein Dibromsubstitutionsproduct überführen, wenn man es mit etwas überschüssigem Brom eine Zeit lang stehen lässt, dann ein wenig auf dem Wasserbade erwärmt, mit Natron überschüssiges Brom fortnimmt und ausäthert. Schon beim Verdunsten des Aethers, in dem der Körper ziemlich schwer löslich ist, scheiden sich hübsche weisse Nadeln aus, die zwischen 75—76° schmelzen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein vom Schmelzpunkt 80° erhalten werden.

Analyse: Ber. Procente: Br 46.25.
Gef. " " 46.39.

Zweifellos sind beide Bromatome in den Thiophenkern getreten, da die Benzoylgruppe der Benzophenone nach Untersuchungen von V. Meyer und Ed. Hoffmann erst bei 150° im Rohr bromirt wird. Zudem wird weiter unten der exacte Beweis geführt werden.

Constitution des Bromids.

Der neue Körper kann die Constitution haben:



Die dritte, noch möglich erscheinende Formel ist ausgeschlossen, da bei allen Substitutionen in der Thiophenreihe ausnahmslos zuerst die α -Stellung [dem Schwefel benachbart] besetzt wird.

¹⁾ Diese Berichte 17, 790.

Formel II enthält ein Bromatom in Orthostellung zur Ketogruppe. Es erschien daher möglich, dass das zugehörige Oxim die Indoxazenspaltung zeigen würde.

Oxim des Dibromthiänylphenylketons.

Das Oxim wurde dargestellt durch 8-stündiges Erhitzen des Ketons mit 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der doppelten Menge Alkohol im Rohr bei 120°. Es resultirt eine schwach bräunlich gefärbte Lösung, die, in Wasser gegossen, schnell zu einem Krystallkuchen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Oxim feine Nadeln, die bei 176° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.00.
Gef. » 4.17.

In verdünntem Aetznatron ist das Oxim wenig löslich, leichter in concentrirtem, doch scheidet sich dann sehr rasch das schwer lösliche Natriumsalz aus, das auf Zusatz von wenig Wasser wieder in Lösung geht.

Prüfung auf Abspaltung von Bromwasserstoff.

0.2 g des Oxims wurden mit der 5-fachen Menge chemisch reinen Natrons in concentrirter Lösung drei Stunden lang gekocht. Bromwasserstoffabspaltung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Auf Zusatz von Säure schied sich wieder das unveränderte Oxim ab. Es steht also offenbar keins der beiden Bromatome in Orthostellung zur Ketogruppe, der Körper entspricht mithin wahrscheinlich der oben gegebenen Formel I, wenn man, wie ich es ohne Bedenken thue, die in der Benzolreihe so vielfach bestätigte Regelmässigkeit der Indoxazengebilde als Mittel zur Stellungsbestimmung verwerthet.

Das Oxim bildet eine schön krystallisirende Acetylverbindung, die man durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Eingiessen in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in Form feiner Nadelchen vom Schmelzpunkt 109° erhält. Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht die Acetylverbindung wieder in das gleiche Oxim über.

Weitere Einwirkung von Brom auf das Dibromid.

Ich bemühte mich nun, ein Tribromid zu erhalten. In diesem musste ja die Orthostellung besetzt sein und es war daher das Eintreten der Reaction zu erwarten. Ich liess deshalb reines Bromketon 8 Tage im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssigem Brom bei Zimmertemperatur stehen. Es zeigte sich dann, dass ein geringer Theil in einen Körper vom Schmelzpunkt 115° übergeführt war, während das Meiste unverändert blieb.

Denselben Körper erhielt ich in guter Ausbeute, als ich das Dibromid einige Stunden mit Brom im Rohr auf 100° erhitzte. Er krystallisirte jetzt schon aus heisser alkoholischer Lösung in langen, glänzenden Spiessen.

Der Körper erwies sich zu meiner Ueberraschung als

T e t r a b r o m t h i o p h e n .

Die Reaction verläuft folgendermaassen:



Analyse: Ber. Procente: Br 80.00, S 8.00.

Gef. » » 80.10, » 8.04.

Die Spaltung ist um so bemerkenswerther, als sie in directem Widerspruch zu stehen scheint mit den bisherigen Beobachtungen, wonach aus Dibromthiophen durch Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Bromatom eliminirt wird unter Bildung des auch aus Monobromthiophen entstehenden Monobromacetothiënons. Hier haben wir also gerade den umgekehrten Fall, die Verdrängung der Benzoylgruppe durch Brom.

N i t r i r u n g d e s D i b r o m t h i o n y l p h e n y l k e t o n s .

Es schien nun noch möglich, durch Nitriren des Dibromids die noch freie Orthostellung zu besetzen, um dann die Abspaltung der Nitrogruppe zu versuchen, die ja nach den Versuchen von List noch weit leichter als diejenige des Broms erfolgt.

Zur Nitrirung wird das Keton in mit Kältemischung umgebene rauchende Salpetersäure eingetragen. Die erhaltene Flüssigkeit wird auf Eis gegossen, wobei sich eine stark harzige Masse ausscheidet; man äthert aus und verdunstet den Aether. Durch starke Kühlung kann man den Rückstand, der stark nach Brompikrin riecht, halb fest bekommen; durch wiederholtes Abpressen auf Thon und mehrfaches Auskochen mit Wasser gewinnt man dann daraus eine kleine Menge schöner weisser Krystallnadelchen, die, falls ein grösserer Ueberschuss von Salpetersäure angewandt war, bei 140° schmelzen, im andern Falle bei 120—121°. Beide Körper waren frei von Halogen und Schwefel und erwiesen sich bei der Behandlung mit Soda als echte Säuren. Der niedrig schmelzende Körper sublimirt sehr leicht, schon auf dem Wasserbade, und erwies sich hierdurch, sowie durch den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften als Benzoësäure.

Der hochschmelzende Körper war Metanitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt bei 140—141° liegt.

Es ist also der Thiophenkern durch die Salpetersäure vollständig zerstört, was mich zunächst überraschte, da sich Acetothiënons glatt in ein Mono- und Dinitroproduct überführen lässt.

S t e l l u n g d e r B r o m a t o m e .

Durch den Nachweis der Benzoësäure, bezw. Nitrobenzoësäure ist nun auch der exacte Beweis geführt, dass beide Bromatome des

Dibromthiénylphenylketons in den Thiophenkern und nicht in den Benzolkern getreten sind.

Beide Spaltungen, sowohl die durch Brom, wie die durch Salpetersäure hervorgerufene, weisen darauf hin, dass ein dritter negativer Substituent nicht neben eine CO-Gruppe in den Thiophenkern einzutreten vermag. Die Ursache der Spaltung kann eine doppelte sein. Entweder sie wird hervorgerufen durch die Häufung der negativen Radicale, oder sie beruht auf der Unfähigkeit einer negativen Gruppe, in die Orthostellung zur Ketogruppe zu treten.

Um dies zu entscheiden, musste ich von einem im Thiophenkern alkylierten Keton ausgehen. Dies enthält nur noch zwei Wasserstoffatome im Thiophenkern. Zeigte es ebenfalls dieselbe eigenthümliche Spaltung, so konnte diese nicht an der Häufung negativer Radicale, liegen, sondern musste ihren Grund darin haben, dass das Brom nicht die Orthostellung neben Carbonyl einzunehmen vermag.

Synthese des Benzoyläthylthiophens.

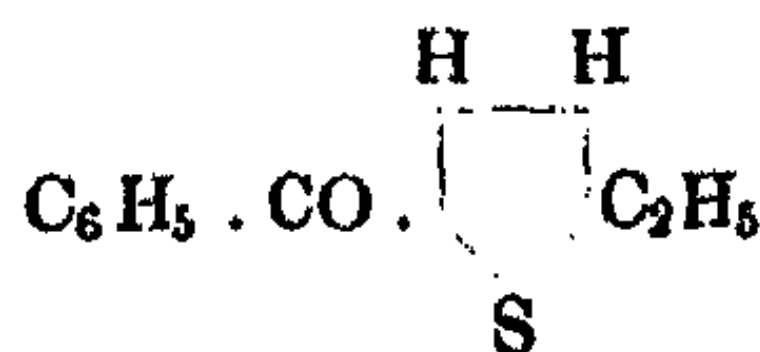
Da grössere Mengen α -Methylthiophen schwer zu beschaffen sind, wählte ich als Ausgangsproduct das α -Aethylthiophen.

Das Benzoyläthylthiophen erhält man daraus in derselben Weise, welche ich oben beim Phenylthienylketon beschrieben habe. Es stellt im unreinen Zustande ein dunkelbraunes Oel dar. Man reinigt es am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, wodurch man es hellgelb erhält. Aus 13 g Aethylthiophen erhielt ich 16 g Keton.

Analyse: Ber. Procente: S 14.81.

Gef. » » 15.10.

Der Körper hat die Formel



Einwirkung von Brom.

Um bei der Bromirung Verharzung zu vermeiden, schüttelt man zuerst mit Bromwasser und lässt dann unter Eiskühlung Brom hinzufliessen. Nach etwa einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt, den man auf Thon abpresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper ist in heissem Alkohol schwer löslich und schießt in langen seideglänzenden Nadeln an. Diese Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt von 115—116° erwiesen die Substanz wiederum als Tetrabromthiophen.

Analyse: Ber. Procente: Br 80.00.

Gef. » » 80.12.

Dieses Resultat ist im hohen Maasse überraschend. Ich hatte allerdings Abspaltung der Benzoylgruppe und Bildung von Tribromäthylthiophen erwartet; dass aber auch die Aethylgruppe, zumal in der Kälte, eliminirt würde, war nicht vor auszusehen.

Einwirkung von Bromwasser.

Ich versuchte jetzt noch, durch Bromirung unter möglichst gelinden Reactionsbedingungen zu dem gebromten Keton zu gelangen. Schüttelt man das Benzoyläthylthiophen mit Bromwasser, so resultirt ein Oel, das durch Behandeln mit Wasserdampf von unangegriffenem Keton befreit und durch Kochen seiner ätherischen Lösung mit Thierkohle von hellgelber Farbe erhalten werden kann. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: Br 27.11, S 10.85.
Gef. » » 29.81, » 10.65.

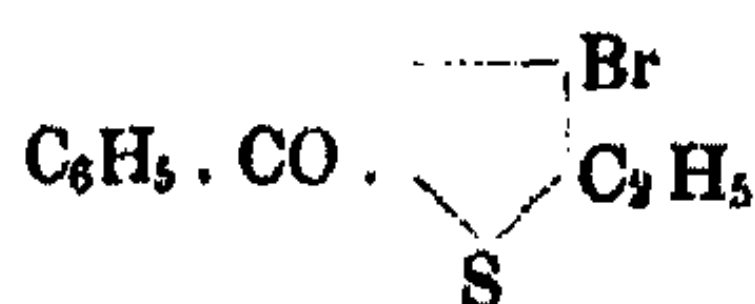
Es liegt also zweifellos das Monobromid



vor. Der etwas zu hohe Bromgehalt weist darauf hin, dass schon ein Theil gespalten war, und in der That lässt sich das Monobromid durch weiteres Schütteln mit Bromwasser in Tetrabromthiophen überführen. Das dibromirte Keton lässt sich also nicht darstellen.

Constitution des Monobromids.

Um die Stellung des einen Bromatoms festzustellen, kochte ich das Monobromid vier Stunden mit salpetersaurem Hydroxylamin und chemisch reinem Natron, konnte jedoch keine Abspaltung constatiren. Der Körper enthält also das Brom in Metastellung zur Ketogruppe entsprechend der Formel:

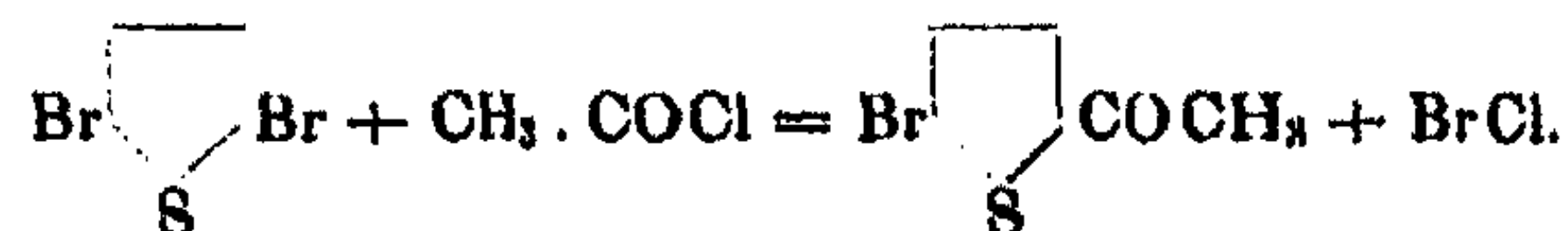


Nach diesen Versuchen kann es wohl kaum mehr zweifelhaft sein, dass in der That eine Gesetzmässigkeit vorliegt, wonach im Thiophen Brom nicht die Orthostellung zur Carbonylgruppe einzunehmen vermag. Denn durch die letzten Versuche ist auch nachgewiesen, dass die Anhäufung negativer Gruppen nicht die Ursache der Spaltung sein kann.

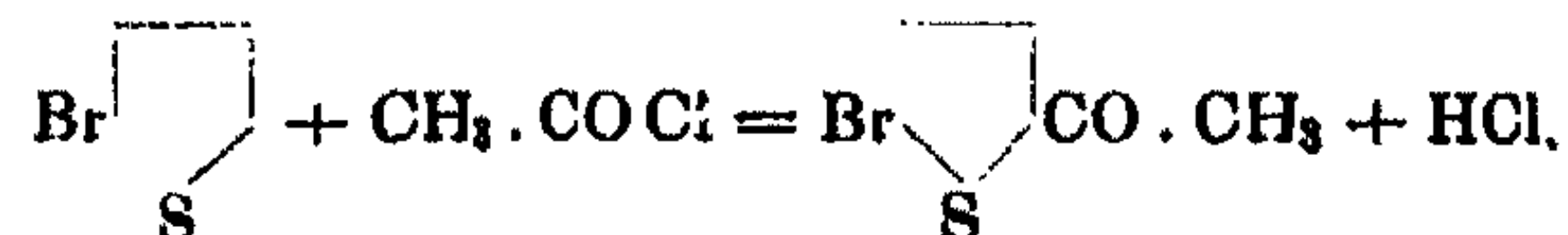
Dies Gesetz findet eine Stütze und giebt zugleich eine Erklärung für eine Reihe von Reactionen, die früher nicht recht verständlich waren.

Lässt man auf Dibromthiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Acetylchlorid einwirken, so wird, wie Gattermann und

Römer s. Z. nachwies, ein Bromatom eliminiert und die Acetylgruppe tritt an dessen Stelle. Der Vorgang ist folgender:



Aus Monobromthiophen dagegen wird kein Brom abgespalten, sondern es bildet sich glatt das gleiche Keton wie aus Dibromthiophen.

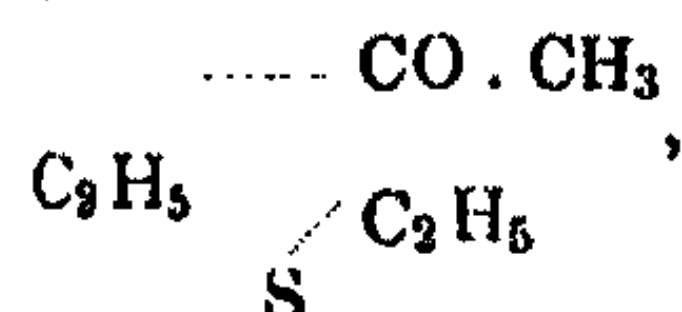


Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass die Abspaltung im ersteren Falle auf derselben Ursache beruht, wie die oben von mir beobachteten Spaltungen. Die Acetylgruppe müsste ja, falls sie ohne Abspaltung in das Dibromthiophen einträte, die Orthostellung zu einem der beiden Bromatome einnehmen, was sie nach meinen Beobachtungen nicht vermag.

Die gleichen Reactionen treten nach Gattermann und Römer auch mit Dijod- und Dichlorthiophen ein.

Tribromthiophen ist dementsprechend überhaupt nicht im Stande, eine Acetylverbindung zu bilden. Denn wenn hier auch ein Bromatom verdrängt würde, müsste die Ketogruppe doch noch immer zu einem der beiden übrigen in Nachbarstellung treten. Auch die älteren Beobachtungen stehen also in guter Uebereinstimmung mit meinen Befunden.

Wollte man einwenden, der Grund für die Eliminierung des Broms aus Dibromthiophen beruhe nur auf der grossen Neigung der Ketogruppe, die α -Stellung einzunehmen, so stände dem die Thatsache entgegen, dass man ganz glatt aus α - α -Diäthylthiophen ein in β -Stellung acetyliertes Diäthylthiophen,



erhalten kann, obwohl doch die Aethylgruppe, wie viele Fälle aus der Benzolreihe erweisen, durch das Aluminiumchlorid weit leichter abzuspalten wäre als Brom. Zu den positiven Alkylgruppen kann die Carbonylgruppe eben jede Stellung einnehmen.

Durch dies Gesetz finden die beiden scheinbar einander widersprechenden Reactionen, Abspaltung von Brom aus Dibromthiophen durch die Acetylgruppe und die Eliminierung der Benzoylgruppe aus Benzoyläthylthiophen durch Brom eine einheitliche Erklärung.

Sicher wirkt Brom energischer als Acetylchlorid; dass dennoch Brom durch die Acetylgruppe verdrängt wird, ist auf den Einfluss des Aluminiumchlorids zurückzuführen.

Nitrirung des Benzoyläthylthiophens.

Zum Schluss versuchte ich noch, eine Nitrogruppe in das Benzoyläthylthiophen einzuführen. Da hier die Ortho- und Metastellung zur Ketogruppe frei ist, musste es möglich sein, zu einem Mononitroproduct zu gelangen, was beim Dibromthionylphenylketon, das die Metastellung besetzt hat, ja nicht möglich war.

Man verfährt folgendermaassen: Zu dem Keton lässt man unter Wasserkühlung tropfenweise rauchende Salpetersäure fliessen, giesst in Wasser und lässt einige Zeit stehen. Das anfangs gebildete Oel ist dann zu einem Krystallkuchen erstarrt, der auf Thon abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 117°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.36, S 12.26.
Gef. » » 5.40, » 12.21.

Der Körper hat also die Formel: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_4H \cdot NO_2 (C_2H_5)_2S$.

Verhalten des Körpers.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit einer Spur Natriumhydroxyd, so erhält man eine prächtig violette Färbung, die durch Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht, während Alkoholzusatz sie erhält. Gegen überschüssiges Alkali ist sie beständig. Diese schöne Farbenreaction entspricht durchaus dem von Victor Meyer studirten Verhalten des Dinitrothiophens gegen Alkalien, wobei die prachtvolle Rothfärbung auf Bildung eines Alkalisalzes beruht.

Nach längerem Kochen mit Hydroxylamin und alkoholischem Kali konnte jedoch keine Abspaltung von salpetriger Säure nachgewiesen werden. Das gebildete Oxim bleibt auch nach dem Verdampfen des Alkohols vollkommen gelöst und kann durch Säure wieder ausgefällt werden. Die Nitrogruppe hat also entsprechend dem vorher beschriebenen Versuche mit Brom die Metastellung zur Ketogruppe eingenommen.

Verhalten des Broms gegenüber einer Carboxylgruppe.

α -Thiophensäure lässt sich bekanntlich leicht dibromiren. Nach meinen Erfahrungen musste ich annehmen, dass es unmöglich sei, sie zu tribromiren, dass vielmehr Spaltung in Kohlensäure und Tetrabromthiophen eintreten werde. Diese Annahme hat sich durchaus bestätigt.

Einwirkung von Brom auf Dibromthiophensäure.

Dibromthiophensäure ist nach den Angaben von Bonz¹⁾ leicht darzustellen. Ein $\frac{1}{2}$ g derselben erhitze ich im Rohr mit überschüssigem Brom mehrere Stunden auf 100°. Dann wurde das Brom verdampft und der Rückstand mit wässrigem Ammoniak gekocht, wodurch etwas unangegriffene Dibromthiophensäure, die durch ihren Schmelzpunkt leicht identificirt werden konnte, ausgezogen wurde. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und so in prächtigen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten, die alle charakteristischen Eigenschaften des Tetrabromthiophens zeigten.

So ist auch für die im Thiophenkern enthaltene Carboxylgruppe der Nachweis geführt, dass sie Halogen in Orthostellung nicht aufzunehmen vermag.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

473. F. W. Schlieper: Ueber Halogenentsiehung bei substituirten Phenolen.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Jahren constatirte Pfaff im Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer in Zürich, dass das gebromte *m*-Nitrophenol durch Zinnchlorür mit der grössten Leichtigkeit entbromt und in Amidophenol verwandelt wird. Ich habe vor $1\frac{1}{2}$ Jahren das Studium dieser Erscheinung auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer aufgenommen und über meine Versuche bereits in einer ersten Mittheilung im vorigen Jahre berichtet (diese Berichte 25, 552).

Ich zeigte, dass die Angabe Pfaff's richtig ist und dass auch der Methyläther des Phenols, entgegen seither erschienenen anderweitigen Angaben, das gleiche Verhalten zeigt. Er wird durch Zinnchlorür entbromt und in *m*-Anisidin übergeführt. Im Gegensatze zu diesem eigenthümlichen Verhalten des gebromten Meta-nitrophenols steht dasjenige seiner Stellungsisomeren. Gebromtes Ortho- und Para-nitrophenol sowie deren Aether werden durch Zinnchlorür nicht entbromt, sondern in die entsprechenden bromhaltigen Amidkörper übergeführt.

Da es sich also um ein abnormes Verhalten gerade der Derivate des Meta-nitrophenols handelt, schien es von Interesse, die Erscheinung weiter zu verfolgen und wenn möglich ihre Ursache zu ermitteln. Ich habe daher zunächst geprüft, wie sich die entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen verhalten, ferner die Stellung des

¹⁾ Diese Berichte 18, 548.

Halogenatoms in den halogenirten Nitrophenolen zu bestimmen gesucht, um dadurch einen Aufschluss über die Ursache der Erscheinung zu gewinnen.

Darstellung des Chlor-*m*-nitrophenols.

Chlor-*m*-nitrophenol ist bisher noch nicht beschrieben worden. Um es zu gewinnen, liess ich auf fein gepulvertes *m*-Nitrophenol getrocknetes Chlor einwirken. Die Masse erwärmt sich hierbei ziemlich stark, und ich unterbrach die Reaction, wenn die in einem Kölbchen tarirte Substanz etwas mehr als die berechnete Gewichtszunahme zeigte. Da der so erhaltene Körper aus den üblichen Lösungsmitteln sich nicht in krystallisirter Form ausschied, so habe ich denselben nur durch Verreiben mit Wasser gereinigt; nur einmal gelang es mir zufällig, ihn aus Wasser krystallisirt zu erhalten, und es zeigte derselbe einen Schmelzpunkt von 120°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NO_2)Cl$.

Procente: Cl 20.45.

Gef. » » 21.68, 20.77.

Reduction von Chlor-*m*-nitrophenol.

Die Reduction wurde mit conc. Salzsäure und Zinnchlorür (6 Mol.) ausgeführt. Beim Erwärmen des Reductionsgemisches tritt Lösung des Chlornitrophenols ein; dampfte man nun die Lösung auf etwa ihr halbes Volumen ein, so schied sich beim Erkalten ein Zinn-doppelsalz aus, welches abgesaugt, in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wurde; das so erhaltene salzsaure Salz wurde im Kohlensäurestrom eingedampft, in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Natriumbicarbonat versetzt, wodurch die freie Base in festem Zustande abgeschieden wird. Da dieselbe wie das Chlornitrophenol durch Krystallisation nicht zu reinigen war, habe ich dieselbe nur mit Wasser ausgewaschen und das Rohproduct, welches einen Schmelzpunkt von 85—87° zeigte, direct der Analyse unterworfen:

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NH_2)Cl$.

Procente: Cl 24.73.

Gef. » » 25.47.

Hiernach zeigt das Chlor ein gänzlich anderes Verhalten als das Brom, da dasselbe bei der Reduction mit Zinnchlorür nicht herausgenommen wird.

Wie beim Brom *m* nitrophenol stellte ich dann auch hier Aether des Chlornitrophenols dar, um zu untersuchen, ob diese in gleicher Weise wie das freie Phenol reagiren.

Chlornitroanisol

wurde durch Erwärmen äquimolecularer Mengen von Natriummethylat, Jodmethyl und Chlornitrophenol dargestellt.

Dasselbe ist in kaltem Ligroin schwer löslich und krystallisirte aus concentrirter Lösung in Form hellgelber Nadelchen, aus verdünnter Lösung in Form derber bernsteingelber Säulen vom Schmelzpunkt 90° .

Analyse: Ber. für $C_6H_4(OCH_3)(NO_2)Cl$
 Procente: Cl 18.98.
 Gef. » » 19.17.

Reduction des Chlornitroanisols.

Die Reduction wurde in gleicher Weise wie beim freien Phenol vorgenommen. Das hierbei erhaltene Zinnchlorürdoppelsalz bildet schwach violetgefärbte Nadeln; das nach dem Ausfällen des Zinns erhaltene salzsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen in röthlichen Blättchen, welche durch Krystallisation aus Wasser gereinigt wurden. Eine Analyse führte ich in zweierlei Weise aus, indem ich einmal durch Füllen mit salpetersaurem Silber die Salzsäure allein und dann nach Carius das gesammte Halogen bestimmte.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)Cl + HCl$.
 Procente: H 18.29, Cl 36.59.
 Gef. » » 18.50, » 36.38.

Es ist also auch bei der Reduction des Methyläthers das Chlor im Kern geblieben, während bei der entsprechenden Bromverbindung das Brom bei der Reduction herausgenommen wurde.

Jodmetanitrophenol.

Zur Darstellung des noch unbekanntes Jod-*m*-nitrophenols versetzte ich eine Lösung des *m*-Nitrophenols in Eisessig abwechselnd mit gepulvertem Jod und Quecksilberoxyd in den theoretisch erforderlichen Mengenverhältnissen, eine Operation, welche am zweckmässigsten unter häufigem Umrühren in einer Reibschale ausgeführt wird. Nachdem die braune Farbe des Jods verschwunden, wurde vom Jodquecksilber abfiltrirt und die Eisessiglösung mit viel Wasser und etwas schwefliger Säure versetzt. Ich erhielt so das Jod-*m*-nitrophenol in Form eines hellgelben amorphen Niederschlages, dessen Umkrystallisation, wie bei der oben beschriebenen Chlorverbindung, meist nicht gelang. Nur einmal ist es mir gelungen, aus verdünntem Alkohol goldglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 134° zu erhalten. Der mangelhaften Reinigung entsprechend, haben die Analysen nur bis auf einige Procente stimmende Werthe ergeben, ohne Zweifel bestand aber der Körper zum weitaus grössten Theil aus *Mono*-Jodmetanitrophenol.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)J.NO_2$.
 Procente: J 47.92.
 Gef. » » 53.71, 48.69.

Reduction des Jod-*m*-nitrophenols.

Bei der Reduction verfuhr ich in der oben beschriebenen Weise, indem ich wiederum das Doppelte der zur Reduction der Nitrogruppe notwendigen Menge Zinnchlorür anwandte. Auch hier scheidet sich beim Eindampfen ein Zinndoppelsalz ab, welches in bekannter Weise weiter verarbeitet wurde. Die aus dem salzsauren Salz durch Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzte Base, war einer Reinigung durch Krystallisation unzugänglich, sie zeigte einen Schmelzpunkt von circa 100°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)J.NH_2$.
 Procente: J 54.04.
 Gef. » » 1.15.

Wie bei der Bromverbindung, und entgegen dem Verhalten der Chlorverbindung, hat also hier eine nahezu vollständige Jodentziehung stattgefunden, wie sie a priori zu erwarten war.

Jodnitroanisol

wurde in analoger Weise wie die Chlor- und Bromverbindungen dargestellt. Es krystallisirt aus Ligroin in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 121—122°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)J.NO_2$.
 Procente: J 45.51.
 Gef. » » 45.98.

Reduction des Jodnitroanisols.

In üblicher Weise mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür reducirt, gab das Jodnitroanisol nach Ausfällung des Zinns ein leicht zerfließliches salzsaures Salz, aus welchem ich die Base mit Natriumbicarbonat in Freiheit setzte. Ich erhielt so ein Oel, welches einen Siedepunkt von 250—260° (unrorr.) zeigte.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)J.NH_2$.
 Procente: J 51.00.
 Gef. » » 1.41.

Wie sich schon aus dem Siedepunkt, welcher mit dem des von Pfaff (diese Berichte 16, 1139) dargestellten *m*-Anisidins identisch ist, ergibt, liegt hier der Analyse nach eine jodfreie Verbindung vor, welche nur durch wenige Procente des jodhaltigen Körpers verunreinigt ist, so dass auch hier bei der Reduction das Jod fast ganz herausgenommen worden ist.

Nach diesem Resultat war es für mich von Interesse zu untersuchen, wie sich die Halogenderivate des *o*- und *p*-Nitrophenols bei der Reduction verhalten, und wandte ich deren bereits bekannte Monobromderivate, welche am leichtesten darzustellen sind, zur Untersuchung an.

Diese Versuche sind schon früher von anderen Forschern angestellt, es schien mir aber nach meinen bisherigen Ergebnissen nothwendig, die Angaben derselben, nach welchen das Brom im Molekül bleibt, noch besonders zu bestätigen.

Reduction des Brom-*o*-nitrophenols.

Dieselbe wurde mit gleichen Mengenverhältnissen und in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt; ich erhielt hierbei schliesslich eine Base (Brunek, Z. 1867, 203; Körner, Z. 1868, 323), deren Schmp. 88° und deren Analyse Folgendes ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NH_2)Br$.

Procente: Br 42.55.

Gef. » » 42.03.

Trotz Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Zinnchlorür war dennoch das Brom in der Verbindung geblieben.

Reduction von Brom-*p*-nitrophenol.

In der bereits mehrfach beschriebenen Weise erhielt ich aus dem Brom-*p*-nitrophenol eine Base (Brunek, Z. 1867, 204; Körner, Z. 1868, 323), welche sich durch ihren Schmelzpunkt von 159° mit dem bekannten Brom-*p*-amidophenol als identisch erwies.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NH_2)Br$.

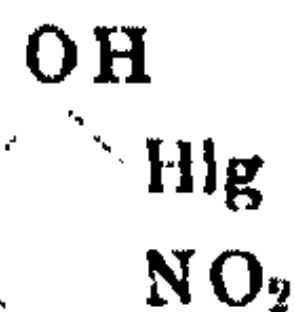
Procente: Br 42.55.

Gef. » » 42.39, 42.69.

Constitutionsbeweis.

Aus meinen Versuchen hat sich demnach ergeben, dass nur bei den *Mono*-Brom- und Jodderivaten des Metanitrophenols, resp. dessen Aethern das Halogen bei der Reduction mit Zinnchlorür herausgenommen wird.

Diese eigenthümliche, bei seinen Isomeren ausbleibende Erscheinung kann nur auf einer besonderen Stellung des Broms beruhen und es erscheint von vornherein wahrscheinlich, dass dieselbe bedingt sei durch den Umstand, dass das Brom sich zwischen den 2 negativen Gruppen befindet. Hiernach wird für die substituirten Metanitrophenole die folgende Formel wahrscheinlich:



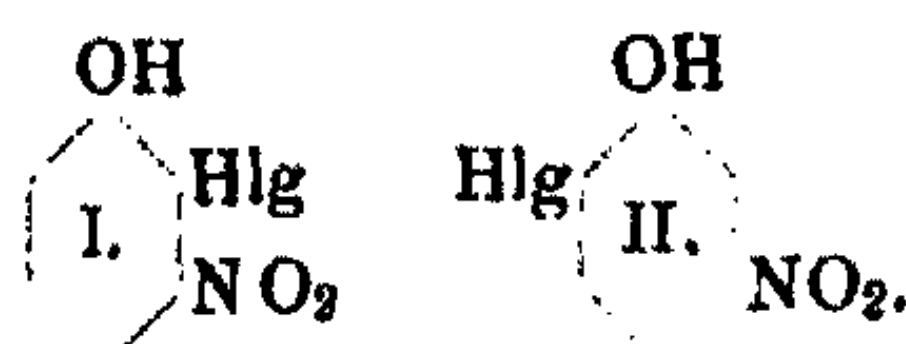
(Hlg = Halogen). Um diese Formel zu beweisen, musste gezeigt werden, dass das Halogen sowohl neben der Nitrogruppe als neben der Hydroxylgruppe stehe. Dieser Beweis ist mir mit Bezug auf die Hydroxylgruppe gelungen, während es überraschender Weise Schwierigkeiten bot, ihn auch auf die Stellung der Nitrogruppe auszudehnen.

Ich habe zunächst den Beweis geführt, dass im gechlorten Metanitrophenol das Chlor neben der Hydroxylgruppe steht. Dies geschah durch Elimination der Nitrogruppe.

Es wurde zu diesem Zwecke das oben beschriebene Chloranisidin diazotirt und die Diazolösung in der von Friedländer (diese Berichte 22, 587) angegebenen Weise mit Zinnoxidnatron reducirt, wobei zur Beendigung der Reaction eine Erwärmung auf dem Wasserbade erforderlich war. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Chloranisol war eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 198°.

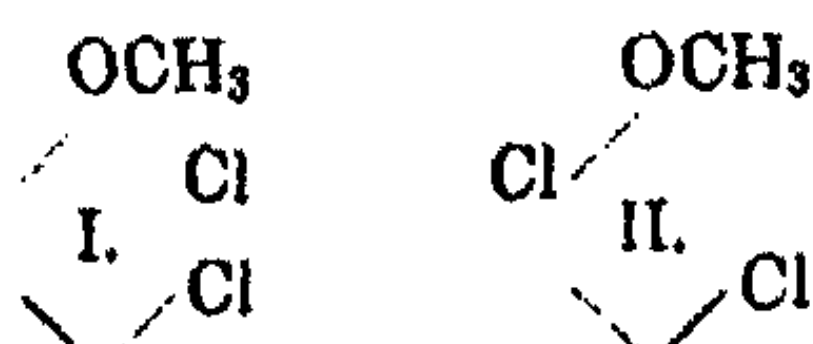
Da ich in diesem Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit *o*-Chloranisol vermuthete, führte ich dasselbe durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in ein gut krystallisirendes Mononitroderivat über, welches mit dem von Fischli (diese Berichte 11, 1468) beschriebenen Nitroorthochloranisol identisch ist. Letzterer ging aus vom Guajacol, stellte hieraus durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Orthochloranisol dar und nitrirte dieses, wobei er ein bei 93–94° schmelzendes Nitroderivat erhielt.

Auch der von mir gewonnene Körper zeigt den gleichen Schmelzpunkt, sodass damit nachgewiesen ist, dass das Chlor (und ihm entsprechend gewiss auch das Brom und Jod) in die Ortho-stellung zur Hydroxylgruppe eintreten. Damit ist aber die Constitution der vorliegenden Körper noch nicht vollständig aufgeklärt, es bleibt vielmehr noch die Wahl zwischen folgenden Möglichkeiten:



Eine sichere Entscheidung zwischen beiden zu treffen, ist mir zur Zeit nicht möglich; es ist aber versucht worden, dieselbe auf Grund folgender Ueberlegungen zu geben.

Ersetzt man im Chloranisidin nach Sandmeyer die Amidogruppe durch Chlor, so muss ein Dichloranisol entstehen, welches eine der beiden folgenden Constitutionsformeln besitzt:



sich also im ersten Fall vom Orthodichlorbenzol, im zweiten Fall vom Paradichlorbenzol ableitet. Ein Körper, welcher unzweifelhaft die Constitution II. besitzt, sollte erhalten werden können, indem man *p*-Dichlorbenzol nitirt, reducirt, das Dichloranilin diazotirt, die Diazolösung kocht, und das so erhaltene Dichlorphenol methylyrt.

Aus der Identität, resp. Nichtidentität, des so erhaltenen Körpers, mit dem aus dem *m*-Nitrophenol erhaltenen, müsste sich die Constitution des letzteren unzweideutig ergeben.

Diese Versuche sind angestellt, führten aber zu dem überraschenden Resultate, dass es auf keine Weise gelingt, das amidirte *p*-Dichlorbenzol in das entsprechende Phenol überzuführen. Eine Diazo-Verbindung war überhaupt nicht zu erhalten, wohl aber ein Diazoamidokörper, welcher indess die für diese Substanzen charakteristischen Umsetzungen nicht zeigt.

Ueber diese Substanz ist von Hrn. Th. Zettel in der folgenden Abhandlung berichtet.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

474. Theodor Zettel: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-*p*-Dichlorbenzol.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorstehenden Abhandlung von Schlieper ist mitgetheilt, dass es nicht gelingt, das Amido-*p*-Dichlorbenzol in eine Diazo- und Hydroxyverbindung zu verwandeln. Da es aus den dort mitgetheilten Gründen wichtig erschien, ein Hydroxy-*p*-Dichlorbenzol darzustellen, habe ich die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amidoderivat entstehende Verbindung untersucht, in der Hoffnung, dass dieselbe als eine Diazoverbindung reagiren und durch Salzsäure in das Oxyderivat zu verwandeln sein würde.

Die entstehende Verbindung habe ich rein erhalten und analysirt. Sie krystallisirt in sehr schönen, lebhaft diamantglänzenden Prismen. Sie hat die Formel der erwarteten Diazoamidoverbindung; ob sie aber eine solche, oder ein Isomeres, eine Amidoazoverbindung ist, konnte ich noch nicht sicher entscheiden.

Mit rauchender Salzsäure gekocht, bleibt sie unverändert. Mit derselben auf 130° erhitzt, zerfällt sie in Dichloranilin und Tetrachlorhydrochinon.

Mit Zinnchlorür reducirt, giebt sie Dichloranilin und eine Base von der Formel des Dichlorphenylhydrazins. Das Verhalten der letzteren entspricht auch einem solchen, insofern sie auf Fehling'sche Lösung sehr stark reducirend einwirkt. Dagegen verbindet sie sich, soweit ich bisher beobachten konnte, nicht mit Aldehyden und Ketonen. Es ist daher nicht völlig ausgeschlossen, dass sie ein dem Hydrazin isomeres Dichlorphenylendiamin ist. Letzteres würde dann für die Auffassung des Körpers als Amidoazoverbindung sprechen.

Leider war ich während meines nur kurzen Aufenthaltes in Heidelberg nicht im Stande, diese Frage endgültig zu entscheiden, was durch eine weitere Untersuchung hoffentlich bald erreicht werden wird.

Darstellung des Tetrachlordiazoamidobenzols.

p-Dichloranilin, welches ich durch Reduction des nitrirten *p*-Dichlorbenzols dargestellt hatte, wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung und Umrühren die berechnete Menge Amylnitrit eingetragen. Alsbald schied sich ein rothgelber Körper aus, der, schwer löslich in Alkohol und Aether, aus heissem Ligroin in prachtvollen, lebhaft diamantglänzenden Prismen, aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirte und bei 170° unter Zersetzung schmolz.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Cl_2 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot Cl_2$.

Procente: C 42.98, H 2.09, N 12.53, Cl 42.38.

Gef. » » 42.64, » 2.37, » 12.42, » 42.47.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure am Rückflusskühler bleibt die Substanz unverändert. Auch durch Kochen mit Wasser, Erhitzen mit Schwefelsäure u. s. w. gelingt die Einführung einer Hydroxylgruppe nicht. Meist trat überhaupt gar keine Stickstoffentwicklung ein. Die Substanz wurde daher mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 130° erhitzt. Hierbei trat vollständige Spaltung ein, aber es bildeten sich statt des erwarteten Dichlorphenols Dichloranilin und Tetrachlorhydrochinon, welche durch Alkali getrennt wurden. Der Röhreninhalt, welcher eine graue Krystallmasse darstellte, wurde mit Aether behandelt und die ätherische Lösung mit wenig verdünntem Alkali geschüttelt; beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhielt ich Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt, Schmelzpunkt (232°) und alle Reactionen des Tetrachlorhydrochinons zeigten. (Ueberführung in Chloranil).

Analyse: Ber. für $C_6Cl_4(OH)_2$.

Procente: Cl 57.08.

Gef. » » 57.28.

In der ätherischen Salzsäure hinterblieb *p*-Dichloranilin, welches leicht rein erhalten und identificirt werden konnte. Der Mechanismus dieser eigenthümlichen Reaction ist nicht völlig klar. Offenbar spielt dabei die Salzsäure eine wesentliche Rolle, welche ja in ähnlicher Weise auch auf Amidoazobenzol einwirkt.

Reduction.

Das Tetrachlordiazoamidobenzol wurde unter Erwärmen in eine Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure eingetragen und das Erwärmen fortgesetzt, bis Alles gelöst war.

Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der aus dem Zinndoppelsalze des *p*-Dichloranilins und dem Chlorhydrate des vermuthlichen *p*-Dichlorphenylhydrazins bestand. Das Gemenge wurde auf Thon abgesaugt, dann mit Wasser zersetzt und das als Oel abgeschiedene *p*-Dichloranilin mit Aether entfernt, die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Extracte erhielt ich einen Körper, der aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln krystallisirte, den Schmp. 105° zeigte, Fehling'sche Lösung stark reducirte und der Analyse nach *p*-Dichlorphenylhydrazin war.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Cl_2NH \cdot NH_2$.

Procente: N 15.83, Cl 40.66.

Gef. » » 15.29, » 40.26.

Das salzsaure Salz krystallisirte aus verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Procente: HCl 17.09.

Gef. » » 17.01.

Leider bin ich durch meinen Fortgang von Heidelberg verhindert, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Dieselbe soll indessen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

475. Heinrich Gümbel: Ueber nitrirte *o*-Jod- und *o*-Jodosobenzoësäure.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während *m*- und *p*-Jodbenzoësäure beim Eintragen in rauchende Salpetersäure glatt nitriert werden, erhält man bekanntlich bei entsprechender Behandlung der *o*-Jodbenzoësäure die stickstofffreie Jodosobenzoësäure. Es erschien nun von Interesse, zu prüfen, ob *o*-Jodbenzoësäure überhaupt nicht nitrirbar sei. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer die Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe unter verschiedenen Bedingungen untersucht und Folgendes gefunden:

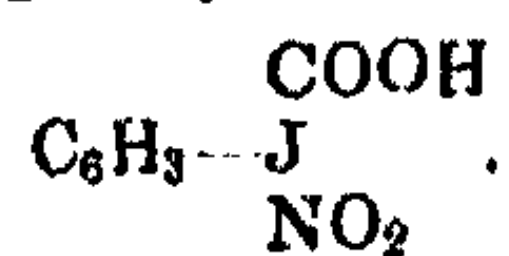
Während man durch Behandeln mit Salpetersäure allein nur Jodososäure erhält, gewinnt man bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure 3 verschiedene Säuren: bei niedrigerer Temperatur: nitrierte Jodososäure; bei etwas höherer Temperatur: nitrierte *o*-Jodbenzoësäure; bei noch höherer Temperatur, unter massenhafter Jodentwicklung, eine höher nitrierte Benzoësäure.

Letztere habe ich nicht rein, bezw. jodfrei erhalten und nicht näher studirt. Die beiden ersten Säuren dagegen habe ich einer Untersuchung unterzogen, über welche im Folgenden berichtet ist.

Lässt man ein Säuregemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 3 Th. conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf *o*-Jodbenzoësäure einwirken, so erhält man Jodosobenzoësäure, gleichwie bei der Einwirkung von Salpetersäure allein.

Erhitzt man jedoch die *o*-Jodbenzoësäure mit ungefähr dem 20fachen Gewicht des Säuregemisches auf 170—175° während 4 bis 5 Stunden, giesst das erkaltete Reaktionsgemisch auf Eis und krystallisirt die erhaltene Säure, um, so erhält man eine stickstoffhaltige Säure, die keine Reaction auf Jodkalium giebt.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



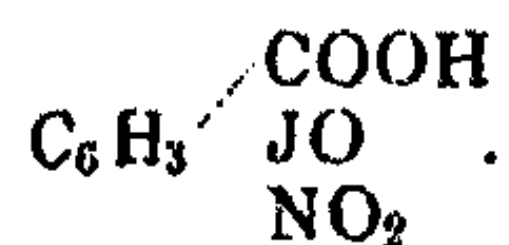
Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{.J.NO}_2\text{.COOH}$.

Procente: N 4.77, J 43.35.
Gef. » » 4.91, » 43.56.

Eigenschaften der Säure.

Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in langen, glänzenden, farblosen Nadeln ausfällt. Sie besitzt den Schmp. 192° (uncorr.).

Erhitzt man die *o*-Jodbenzoësäure mit Salpeter-Schwefelsäure auf 135—140° während ungefähr 3 Stunden, giesst das erkaltete Gemisch auf Eis und krystallisirt um, so erhält man eine Säure, die ebenfalls Stickstoff enthält, jedoch starke Reaction auf Jodkalium zeigt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{.JO.NO}_2\text{.COOH}$.

Procente: J 41.10.
Gef. » » 41.21.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde durch Umsetzung der Säure mit angesäuertem Jodkaliumlösung in der Kälte ausgeführt.

0.2292 g Substanz schieden eine Jodmenge ab, zu deren Titrirung 14.8 ccm $\frac{1}{10}$ N-Hyposulfitlösung nöthig war.

Analyse: Ber. act. Sauerstoff:

Procente: 5.18.
Gef. » » 5.17.

Eigenschaften der Säure.

Die nitrierte Orthojodosobenzoësäure krystallisirt in feinen, weissen Nadeln unter Bildung von blumigen Gebilden aus heissem Wasser, in dem sie ziemlich löslich ist. Einen eigentlichen, scharfen Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht, sie zersetzt sich vielmehr unter Gasentwicklung zunächst bei 186°.

Durch Umkrystallisiren erhöht sich der Zersetzungspunkt auf 194—196°.

Bei der Behandlung mit Jodkalium geht sie quantitativ in Nitro-*o*-jodbenzoësäure über, wie sie auch umgekehrt aus *o*-Jodnitrobenzoësäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden kann. Bemerkenswerth ist, dass sie, entsprechend allen übrigen Körpern dieser Gruppe, aber im vollen Gegensatze zu der von Hrn. Allen im hiesigen Laboratorium studirten isomeren Nitro-*p*-jodosobenzoësäure, farblos ist; die letztere ist bekanntlich feurig-gelb und sieht wie frisch gefälltes chromsaures Blei aus.

Versuche, durch Erhitzen des Säuregemisches und der *o*-Jodbenzoësäure auf höhere Temperatur zu einer völlig jodfreien Säure zu gelangen, missglückten. Erhitzt man längere Zeit auf 220—230°, so entweichen zwar massenhaft Joddämpfe, doch konnte ein einheitliches Product nicht gewonnen werden.

Meine Absicht, die erhaltenen Nitrosäuren zu reduciren, stiess auf Schwierigkeiten, die bisher noch nicht überwunden worden sind. Bei allen Reductionen wurde zugleich Jod herausgenommen. Die Versuche, welche ich selbst nicht weiterführen kann, werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

476. W. Meyerhoffer: Die Knicke der Hydrattheorie.

(Eingegangen am 14. August.)

Schon seit längerer Zeit herrscht ein lebhaft geführter Streit über die Frage, ob jene Kurven, die die Concentration als Function der Gefrierpunktniedrigung darstellen, continuirlich verlaufen, oder ob sie Knicke aufweisen. Hr. Pickering, der letztere Ansicht mit grosser Beharrlichkeit vertritt, bringt diese Knicke mit dem Entstehen neuer Hydrate innerhalb der Lösung in ursächlichen Zusammenhang. Die Gegner dieser Ansicht bekämpfen ihn meist vom Standpunkt der elektrolytischen Dissociationshypothese. Es ist aber gar nicht nöthig, diese Hypothese zur Entscheidung der obigen Frage heranzuziehen, da sich auch in anderer, von jeder hypothetischen Voraussetzung

freien Weise der endgültige Nachweis erbringen lässt, dass solche Knicke unmöglich vorhanden sein können.

Betrachten wir ein Gefrierpunktdiagramm, in welchem etwa als Abscisse von links nach rechts die Depression, als Ordinate die zugehörige Concentration aufgetragen erscheint. Die so entstehende Kurve ist nun nichts anderes als eine Löslichkeitskurve, nur mit dem rein äusserlichen Unterschied, dass bei ihr die Temperaturaxe nicht, wie gewöhnlich, von links nach rechts, sondern von rechts nach links verläuft. Dass diese Kurve wirklich eine Löslichkeitskurve ist, erhellt daraus, dass sie

1. wie jede andere Löslichkeitskurve die Concentration einer Lösung bei einer bestimmten Temperatur angiebt;

2. dass sie nach der Gibbs'schen Phasenregel ein vollständiges Gleichgewicht, nämlich eine gesättigte Lösung darstellt, in welcher zwei »Stoffe« (Salz und Wasser) zu drei »Phasen« (Eis, Lösung und Dampf) zusammentreten;

3. dass sie der Definition für gesättigte Lösungen entspricht, welche lautet, »dass bei Einengung (oder Verdünnung) bei constanter Temperatur eine Aenderung der Concentration nicht eintreten darf«¹⁾; und in der That würde bei diesem System durch isotherme Wasserentziehung nur das am Boden liegende Eis verschwinden, die Lösung aber intact bleiben.

Ist somit diese Identität festgestellt, so wird jene Streitfrage in die verwandelt, ob in einer solchen Löslichkeitskurve Knicke auftreten können oder nicht.

Diese Frage ist aber schon lange entschieden, indem mit aller Sicherheit feststeht, dass Knicke in Löslichkeitskurven nur da auftreten können, wo der feste »Bodenkörper« (in unserem Falle also das Eis) irgend eine Veränderung erleidet, z. B. in eine enantiotrope Modification übergeht, oder wo sich die Zahl seiner Krystallwassermoleküle ändert. Solange aber der oder die Bodenkörper unverändert bleiben, kann von einem Knick in der Löslichkeitskurve keine Rede sein. Die einzige Möglichkeit wäre also hier die, dass das Eis in eine andere, bisher nicht bekannte, Modification übergeht. Dann aber müsste dieser Knick, unabhängig von der Natur des gelösten Salzes, stets bei ein und derselben Temperatur auftreten, und auch die Grösse dieses Knickes müsste in allen Fällen die gleiche sein, da derselbe lediglich von der Energie- und Volumdifferenz der beiden Eismodificationen abhängig ist.

Auch ganz direct lässt sich die Widersinnigkeit der Annahme eines plötzlich entstehenden neuen Hydrates in der Lösung demonstrieren. Wir brauchen dazu bloss bei der gedachten Temperatur den

¹⁾ W. Meyerhoffer, Die Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, S. 24.

Dampfraum zu vergrössern. Im Momente, wo bei beiden bei der Knicke-temperatur T das letzte Stückchen Eis verschwindet, haben wir zwei Lösungen von gleicher Concentration, gleicher Temperatur und gleichem Dampfdruck (nämlich dem des Eises bei dieser Temperatur). Wären nun in beiden Lösungen verschiedene Hydrate, so müsste die mit dem höheren (wasserreicheren) Hydrat einen kleineren Dampfdruck aufweisen, indem von derselben zur Lösung dienenden Wassermenge mehr Wassermoleküle an das Salz treten, die Lösung selbst also gewissermaassen concentrirter wird.

Es darf überhaupt jetzt als feststehend betrachtet werden, dass die früher vielfach herangezogenen Hypothesen von dem Zustand der festen Stoffe in den Lösungen zur Discussion der Löslichkeits- und Dampfspannungskurven nicht nothwendig sind. Diese Hypothesen gehören in ein ganz anderes Gebiet. Für diese beiden Arten von Kurven wie für die ihnen analogen, kommen lediglich die Zustände der Bodenkörper in Betracht. Man hat z. B. früher, dort, wo wirklich Knicke in den Löslichkeitskurven festgestellt waren, wie bei Dehydratationen, dies ebenfalls mit der Annahme verschiedener Hydrate in der Lösung in Verbindung gebracht und dies hauptsächlich damit begründet, dass unterhalb und oberhalb der Dehydratationstemperatur Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt aus der Lösung auskrystallisiren. Folgende Ueberlegung macht diese Erklärung hin-fällig. Wie bekannt, geht ein jedes Hydrat z. B. mit m -Wasser bei einer bestimmten Temperatur in ein anderes z. B. mit n -Wasser über. Die bei dieser Temperatur (Umwandlungs- oder Quadrupel-punktstemperatur) mit den beiden Hydraten in Berührung stehenden gesättigten Lösungen sind mit einander in jeder Beziehung identisch. Bringt man nun die klare Lösung des einen Hydrates mit der anderen zusammen, so geht die Vermischung ohne jegliche Wärmetönung oder Volumänderung vor sich. Solche Lösungen können also doch keine verschiedenen Hydrate gelöst enthalten. Worauf solche Knicke zurück-zuführen, und wie ihre Grösse zu bestimmen ist, haben Sir William Thomson und Kirchhoff bei dem Dampfdrucke des Eises und des Wassers zur Genüge dargethan.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass, wie die Gefrierpunktskurven mit Löslichkeitskurven identisch sind, so auch, wenigstens principiell, jede Gefrierpunktsbestimmung durch eine Löslichkeitsbestimmung ersetzt werden kann. Man brauchte bloss bei einer constanten Temperatur unterhalb des Erstarrungs-punktes des reinen Lösungsmittels¹⁾, z. B. bei Wasser bei etwa -1° ,

¹⁾ Streng genommen ist hier das Wasser nicht als Lösungsmittel, sondern als gelöster Körper aufzufassen, vergl. Meyerhoffor, Wiener Akad. Sitz. vom 16. März 1893, doch halte ich mich an den bisherigen Sprachgebrauch.

eine beliebige Menge des betreffenden Körpers mit einem Ueberschuss von Eis in Berührung zu bringen und nach genügendem Rühren die Zusammensetzung der entstandenen Lösung festzustellen.

In Wirklichkeit wird die Sache aber, wenigstens vorläufig, daran scheitern, dass unsere Methoden für Erzielung constanter Temperaturen für den vorliegenden Zweck ungenügende sind.

Wien. II. chem. Universitäts-Laboratorium von Prof. Lieben.

477. Gerhard Gysae: Zur Kenntniss des Diphenylmaleinsäureanhydrids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October.)

I. Einige Imide der Diphenylmaleinsäure.

1) Aethyldiphenylmaleinimid, $C_{16}H_{10}O_2 : NC_2H_5$,

entsteht, wenn man Diphenylmaleinsäureanhydrid mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Aethylamin im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Das Product krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 108° .

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$.

Procente: C 77.97, H 5.41, N 5.05.

Gef. » » 77.47, » 5.62, » 5.30.

2) Methyldiphenylmaleinimid, $C_{16}H_{10}O_2 : NCH_3$,

entsteht ähnlich wie die Aethylverbindung, schmilzt bei 158° und bildet hellgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$.

Procente: C 77.57, H 4.94.

Gef. » » 77.89, » 5.19.

3) Diphenylmalein-*p*-bromanil, $C_{16}H_{10}O_2 : NC_6H_4Br$,

prachtvolle braungelbe messbare Krystalle vom Schmp. 133° .

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}NO_2Br$.

Procente: Br 19.80.

Gef. » » 19.71.

Dagegen ist es mir nicht gelungen, mit *o*-Nitranilin und Diphenylmaleinsäureanhydrid das entsprechende *o*-Nitroderivat zu erhalten.

4) *p*-Tolyldiphenylmaleinimid, $C_{16}H_{10}O_2 : NC_7H_7$,

tritt in schön ausgebildeten braunen Krystallen vom Schmp. 192° auf.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$.

Procente: C 81.41, H 5.01.
Gef. » » 81.32, » 5.11.

5) β -Naphtyldiphenylmaleinimid, $C_{16}H_{10}O_2 : N \cdot C_{10}H_7$,
entsteht analog dem vorigen, wenn man 1 g Diphenylmaleinsäureanhydrid, $2\frac{1}{2}$ g β -Naphtylamin und 20 ccm Alkohol drei Stunden auf 180° erhitzt. Es bildet einen gelblich-grauen krystallinischen Körper vom Schmp. 192° .

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{17}NO_2$.

Procente: C 83.20, H 4.53.
Gef. » » 82.99, » 4.74.

6) Aethylendi-diphenylmaleinimid, $(C_{16}H_{10}O_2 : N)_2 C_2H_4$.

1 g Anhydrid wird mit $\frac{1}{2}$ g Aethylendiamin und 20 ccm Alkohol im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 3 Stunden ist die ganze Flüssigkeit mit einer undeutlich krystallinischen, gelben Masse erfüllt, welche abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wird. Der Rückstand schmilzt noch nicht bei 270° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Aus einer grossen Menge (ca. 1000 Theilen) heissen Eisessigs erhält man den Körper in feinen, kleinen, hellgelben Blättchen. Bequemer ist es jedoch, ihn durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von etwaigen Verunreinigungen zu befreien.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}N_2O_4$.

Procente: C 77.86, H 4.58, N 5.34.
Gef. » » 77.55, » 4.83, » 5.62.

7) *m*-Phenylendi-diphenylmaleinimid, $[C_{16}H_{10}O_2 : N]_2 C_6H_4$,
erhält man durch dreistündiges Erhitzen von 1 g Diphenylmaleinsäureanhydrid mit $\frac{1}{2}$ g *m*-Phenylendiamin und 10 ccm Alkohol auf 100° ; es wird durch Wasserzusatz aus der entstandenen Lösung gefällt. Einmal ausgeschieden ist es in Alkohol, ebenso in Benzol, Aether und Chloroform sehr schwer löslich. Zur Reinigung wird es wiederholt in Anilin gelöst und durch Alkoholzusatz gefällt. Es bildet ein undeutlich krystallinisches, gelbes Pulver, das bei 236° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{38}H_{24}N_2O_4$.

Procente: C 79.72, H 4.20.
Gef. » » 79.26, » 4.49.

8) Piperidin und Diphenylmaleinsäureanhydrid.

1 g Anhydrid wurde mit $2\frac{1}{2}$ g Piperidin im Rohr mit 10 ccm Alkohol 3 Stunden auf 100° erhitzt. Selbst nach dem Erkalten blieb die Flüssigkeit vollkommen klar und erst beim Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich eine braungelbe, von Piperidin durchtränkte

Masse aus. Letzteres entfernt man durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade. Der im Rückstande verbliebene Körper ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ausserordentlich löslich. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Essigester erhält man weisse, rosettenförmige Krystalle vom Schmp. 185—186°. Erwärmt man ihn mit Eisessig, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung Krystalle des Anhydrids aus. Auch durch Salzsäure und Natronlauge wird er in Diphenylmaleinsäureanhydrid und Piperidin gespalten. Den Analysen zufolge ist er durch Zusammentritt von 2 Molekülen Piperidin und 1 Molekül Anhydrid entstanden:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_3$.

Procente: C 74.28, H 7.62, N 6.67,
Gef. » » 73.98, 73.66, 74.11, » 7.53, 7.66, 7.69, » 7.09,

und scheint demnach piperidodiphenylmaleinsäures Piperidin,



darzustellen.

II. Chinaldin und Diphenylmaleinsäureanhydrid.

Gabriel und Cohn¹⁾ erwähnen, dass sich Diphenylmaleinsäureanhydrid mit Chinaldin zu einem anscheinend dem Chinophtalon ähnlichen Farbstoff condensirt. Um denselben genauer zu untersuchen, erhitzte ich 3 g Diphenylmaleinsäureanhydrid mit 3.5 g Chinaldin und einer Spur essigsäurem Natron 4 bis 5 Stunden in einem kleinen Kölbchen auf etwa 200°. Ein Wasseranflug war an dem oberen Theile der Gefässwandung nicht wahrzunehmen. Beim Umkrystallisiren des harzigen Reactionsproductes aus Alkohol schieden sich leicht schön gelbe, gut ausgebildete Nadeln aus, die bei 153° schmolzen. Sie besitzen jedoch keine färbenden Eigenschaften, auch ergiebt die Analyse, dass sie in ihrer Zusammensetzung nicht dem Chinophtalon entsprechen,



sondern dass der Körper ohne Austritt von Wasser und zwar gemäss der Gleichung



entstanden ist.

	Berechnet		Gefunden			
	f. $C_{26}H_{17}NO_2$	f. $C_{36}H_{28}N_2O_3$	I.	II.	III.	IV.
C	83.20	80.60	80.77	80.86	—	—
H	4.53	5.22	5.26	5.30	5.37	—
N	3.73	5.22	—	—	—	5.39
		V.	VI.	VII.		
		C 80.44	80.94	80.66		
		H 5.59	5.09	5.17		
		N —	—	—		

¹⁾ Diese Berichte 24, 3230.

Leider ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, die Constitution dieser Verbindung aufzuklären.

III. *m*-Tolylessigsäure und Diphenylmaleinsäureanhydrid.

Im Anschluss an die Arbeiten von Gabriel und Cohn¹⁾ habe ich das Verhalten von *m*-Tolylessigsäure gegen Diphenylmaleinsäureanhydrid geprüft, in der Absicht, zu dem *m*-Xylaldiphenylmaleid und einigen seiner Abkömmlinge zu gelangen.

An die Beschreibung dieser Versuche knüpfe ich die Schilderung einiger anderen mit dem Diphenylmaleinsäureanhydrid ausgeführten Reactionen.



10 g Anhydrid werden mit 10 g *m*-Tolylessigsäure und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in einem kurzhalsigen Rundkolben zusammen geschmolzen. Bald macht sich reichliche Abspaltung von Wasser und Kohlensäure bemerkbar. Hat die Entwicklung nachgelassen, so wird etwa eine Stunde lang auf 160—180°, dann langsam bis auf 225°, zuletzt noch einige Zeit bis 250° erhitzt. Erst nach 5 bis 6 Stunden ist alles Diphenylmaleinsäureanhydrid in Reaction getreten. Das Product ist eine braungelbe, glasige Masse. Wird die Operation früher unterbrochen, so erhält man eine Mischung von Xylaldiphenylmaleid und unverändertem Anhydrid, welche sich durch Umkrystallisiren nicht scheiden lassen. Das Reactionproduct wird, noch flüssig, ausgegossen und sogleich mit kochendem Eisessig vermischt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein intensiv gelbes Pulver oder braune, harte, radialfaserige Krystalle ab, die wawellitartige Structur zeigen und bei 134° schmelzen. Beim Zerkleinern liefern letztere ebenfalls ein intensiv gelbes Pulver. Sie lösen sich leicht in Chloroform und heissem Eisessig, weniger leicht in Benzol, Alkohol und essigsauerm Aethyl, schwer in Aether. Wie schon erwähnt, ist der Körper nicht leicht ganz rein zu erhalten und zeichnet sich ausserdem durch schwere Verbrennlichkeit aus, sodass bei der Analyse schliesslich ein Gemenge von 1 Th. Kupferoxyd und 2 Th. Bleichromat zur Verwendung kommen musste; jedenfalls scheint im Hinblick auf die Analysenresultate erwiesen, dass die Reaction in dem gewünschten Sinne verlaufen ist und demnach der Körper aus *m*-Xylaldiphenylmaleid, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$, besteht.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Procente: C 85.21, H 5.33.

Gef. » » 84.41, 84.63, 84.86, » 5.67, 5.45, 5.56.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3228 ff. und 3854 ff.

2) *m*-Xylaldiphenylmaleimidin, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}.\text{C}:\text{CH}.\text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}.\text{CO}.\text{NH} \end{array}$

5 g Xylaldiphenylmaleid werden mit 20 cem 10 proc. alkoholischer Ammoniaklösung 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, welche man auf dem Wasserbade zur Trockniss eindampft. Der gelb gefärbte, syrupartige Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt. Hat man der alkoholischen Lösung einige cem Wasser hinzugefügt, so scheiden sich schon beim Erkalten des Einschlossrohres lang- hellgelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 224—225° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}$.

Procente: C 85.46, H 5.64.

Gef. » » 85.15, » 5.91.

Die Verbindung ist aus dem Maleid durch Eintritt der NH-Gruppe für ein Sauerstoffatom hervorgegangen, ist also *m*-Xylaldiphenylmaleimidin.

Auch mit Aethylamin geht das Maleid eine Verbindung ein, die in schwach gelblich gefärbten, leicht löslichen feinen Nadeln krystallisirt.

3) *m*-Nitroxylaldiphenylmaleid, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}.\text{C}:\text{C}(\text{NO}_2).\text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}.\text{CO}.\text{O} \end{array}$

5 g fein zerriebenes *m*-Xylaldiphenylmaleid werden in 30 cem Benzol suspendirt und in das Gemisch ein schneller Strom von salpetriger Säure (aus Arsenoxyd und Salpetersäure vom spec. Gew. 1.33) eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 50° und sehr bald ist eine klare Lösung entstanden. Man fährt nun noch etwa 20 Minuten mit dem Einleiten fort und hat alsdann eine klare, tief dunkelgrüne Lösung, aus welcher sich selbst nach mehrtägigem Stehen nichts ausscheidet. Wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft, so findet eine Zersetzung statt, indem sich Krystalle von Diphenylmaleinsäureanhydrid abscheiden. Lässt man die Lösung dagegen freiwillig verdunsten, so verbleibt ein Krystallbrei, der aus einer stickstoffhaltigen Substanz besteht. Um sie zu reinigen, wird die Krystallmasse mit wenig Alkohol angerieben und dann abgesogen. Auf dem Filter bleibt ein undeutlich krystallinisches hellgelbes Pulver, welches bei 110° sich zu zersetzen anfängt, ohne jedoch zu schmelzen. Zur weiteren Reinigung sollte die Substanz anfänglich aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden, erlitt jedoch hierbei ebenfalls eine Zersetzung, denn beim Erkalten der Lösung wurde ein Gemenge von gelben und grünen Krystallen ausgeschieden. Die ersteren erwiesen sich durch den Schmelzpunkt (bei 156°) als Diphenylmaleinsäureanhydrid, letztere konnten wegen ihrer geringen

Menge der Elementaranalyse nicht unterworfen werden. Ihr Schmelzpunkt lag, nachdem sie mechanisch von ihren gelben Begleitern getrennt worden waren, bei 165°.

In grösserer Menge und frei von anderweitigen Beimengungen und Zersetzungsproducten erhält man diesen bei 165° schmelzenden Körper, wenn man den durch freiwillige Verdunstung der Benzollösung erhaltenen Krystallbrei ohne Anwendung von Wärme in einer reichlichen Menge Alkohol löst und mehrere Tage stehen lässt. Am Boden des Gefässes hatten sich alsdann prachtvoll ausgebildete, grüne, harte, an den Rändern gezackte und zu Rosetten angeordnete Krystalle abgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}NO_4$.

Procente: C 75.19, H 4.44, N 3.66
Gef. » » 75.22, » 4.54, » 3.91.

Der Körper ist demnach Nitro-*m*-xylaldiphenylmaleid.

Erhitzt man eine grössere Menge des Nitroxylaldiphenylmaleids in Reagensglase, so verpufft es und man bemerkt den stechenden Geruch eines Isocyanats, während nun der Rückstand Diphenylmaleinsäureanhydrid enthält.

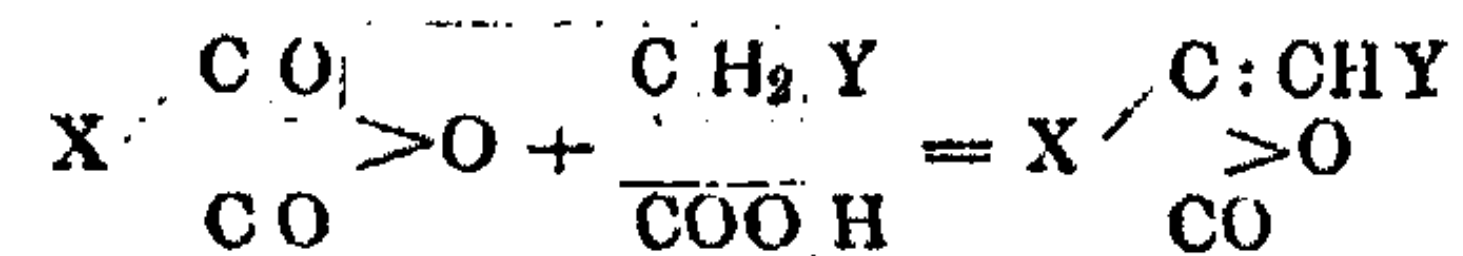
Der Körper hat sich mithin offenbar in Diphenylmaleinsäureanhydrid und *m*-Tolylisocyanat gespalten in analoger Weise, wie das Nitrobenzalphtalid in Phenylisocyanat und Phtalsäureanhydrid zerfällt.

Aus dem *m*-Xylaldiphenylmaleimidin liess sich dagegen ein Nitroproduct nicht erhalten. Beim Einleiten von salpetriger Säure erfolgte vielmehr sofort Oxydation, wobei sich braungelbe Krystalle von Diphenylmaleinimid (Schmp. 213°) abschieden.

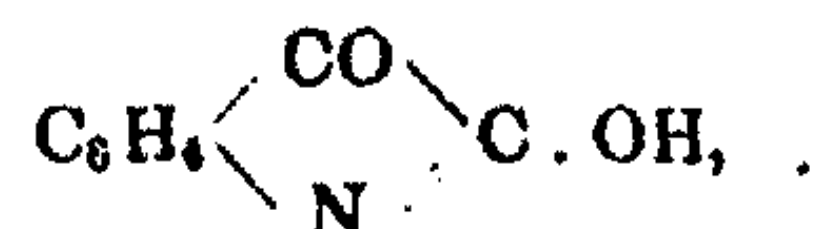
Die weitere Untersuchung des *m*-Xylaldiphenylmaleids musste angesichts der sehr geringen Ausbeuten abgebrochen werden.

A n h a n g.

Schon mehrfach sind Condensationen untersucht worden, welche sich zwischen Säureanhydriden und aromatischen Säuren gemäss folgender Gleichung vollziehen:



Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich an Stelle des Säureanhydrids der zweibasischen Säure ein ähnlich constituirtes aromatisches *o*-Derivat, das Isatin,



angewandt, in der Erwartung, dass eine ähnliche Condensation eintreten würde.

Isatin und Phenyllessigsäure.

5 g Isatin werden mit einem Ueberschusse (etwa 10 g) von Phenyllessigsäure und mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in einem weiten Reagensglase oder kleinen Kolben erwärmt. Die Temperatur wird eine halbe Stunde lang constant auf 200--220° gehalten, wobei der Kolbeninhalt schwach siedet, und sich am Hals des Glases reichlich Wasser verdichtet, welches durch fortgesetztes Austrocknen mit Filterpapier entfernt wird. Eine Kohlensäureentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Die noch heisse Masse wird in etwa 30 ccm kochenden Eisessig gegossen, worauf beim Erkalten weisse Blättchen vom Schmp. 294--296° sich abscheiden. Die Substanz ist löslich in heissem Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol, spurenweise in Benzol und Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$.

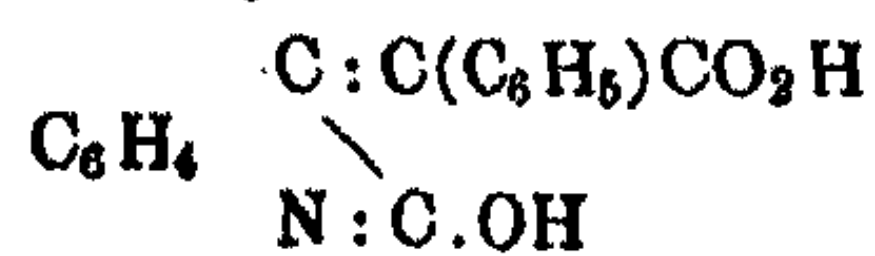
Procente: C 72.46, H 4.12.

Gef. » » 72.58, » 4.39.

Die Reaction ist also nach der Gleichung:



verlaufen, sodass dem Körper voraussichtlich die Constitution



zukommen dürfte. Er ist eine Säure und möge daher Isaphensäure genannt werden.

In Ammoniak und verdünnter Natron- und Sodalösung ist die Isaphensäure leicht löslich und bildet ein gut krystallisirendes Blei-, Ammonium- und Silbersalz, dagegen keine Baryum-, Calcium- und Kupferverbindung. Das Silbersalz, aus schwach ammoniakalischer Lösung durch Silbernitrat in weissen Flocken gefällt, wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}NO_3Ag$.

Procente: Ag 29.03.

Gef. » » 29.42.

Brom und Isaphensäure. Man löst 1 g Isaphensäure in 20 ccm Eisessig, lässt etwas abkühlen und fügt sodann schnell, ehe die Säure sich wieder abzuscheiden beginnt, 1 g Brom hinzu. Hierauf lässt man vollständig erkalten, wobei harte kleine Krystalle eines bromhaltigen Körpers ausfallen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 310° und wurde deshalb nicht genauer bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}NO_3Br$.

Procente: Br 23.26.

Gef. » » 23.39.

Es liegt also ein Monobromsubstitutionsproduct vor.

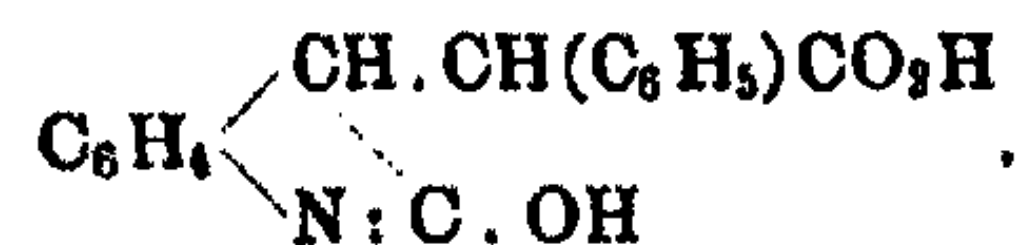
Phosphorchlorid und Isaphensäure. 1 g Isaphensäure wird mit 5 ccm Phosphortrichlorid und 1,5 g Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt, bis sich alles gelöst hat, und die Lösung hierauf vorsichtig in kleinen Portionen in kaltes Wasser gegossen. Der flockige Niederschlag wird abfiltrirt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des in kleinen weissen Blättchen krystallisirenden Körpers wurde bei 220° gefunden. Wie die Analyse zeigt, hat sich auch hier nicht die Hydroxylgruppe des Isatinrestes, sondern ein Wasserstoffatom durch Chlor substituirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}NO_3Cl$.

Procente: Cl 11.85.

Gef. » » 11.37.

Reduction der Isaphensäure durch Natriumamalgam. 1 g Säure löst man in sehr verdünnter Natronlauge und lässt mit 30 g 4proc. Natriumamalgam stehen, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Die Lösung wird vom Quecksilber abgegossen und durch Salzsäure gefällt. Die gelblich-weissen Flocken können am besten aus Essigsäure umkrystallisirt werden; sie bilden dann weisse, kleine Blättchen vom Schmp. 202°. Sie sind um zwei Wasserstoffatome reicher als Isaphensäure, werden also im Hinblick auf die obige Formel voraussichtlich die Constitution besitzen:



Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}NO_3$.

Procente: C 71.91, H 4.87.

Gef. » » 71.53, » 5.06.

Diese Hydroisaphensäure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Das durch Silbernitrat aus ammoniakalischer Lösung in weissen Flocken gefällte Silbersalz wurde der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}NO_3Ag$.

Procente: Ag 28.83.

Gef. » » 28.73.

Die Hydroisaphensäure war nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigsäure analysenrein zu erhalten; die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie.

Ein Spaltungsproduct der Isaphensäure liess sich durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 im Einschlussrohr auf 180° nicht erhalten.

Diese Versuche zeigen also, dass Isatin ebenso, wie die Anhydride zweibasischer Säuren, die Fähigkeit besitzt, sich mit phenylirter Essigsäure zu condensiren, wenn auch mit dem wesentlichen Unter-

schied, dass Isatin lediglich unter Wasserabspaltung eine Säure bildet, während die bis jetzt nach dieser Richtung hin untersuchten Anhydride zweibasischer Säuren, wie z. B. das der Phtalsäure und der Diphenylmaleinsäure, unter Austritt von Kohlensäure und Wasser Benzalverbindungen ergeben haben.

Es war nun schliesslich noch von Interesse, zu untersuchen, ob sich Isatin auch mit Essigsäureanhydrid condensiren würde. Zu diesem Zweck wurde 1 g Isatin mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und 0.3 g Natriumacetat mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Isatin blieb jedoch unverändert.

478. Richard Loewenherz: Zur Kenntniss der Diphenylgruppe.

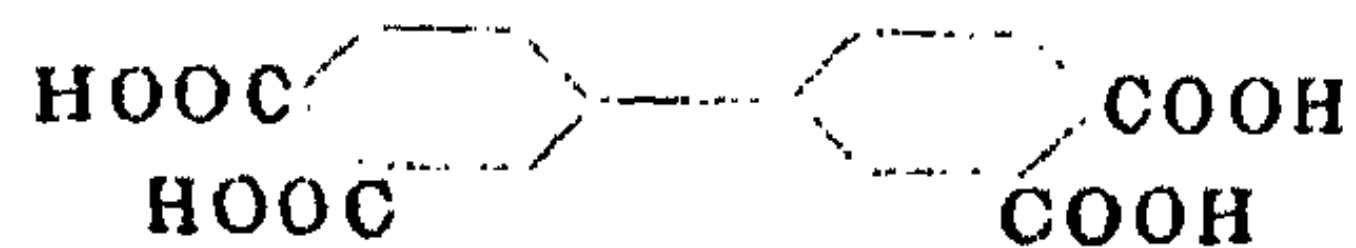
(Eingegangen am 24. Oktober.)

Vor einiger Zeit¹⁾ theilte ich kurz in den Berichten mit, dass ich eine noch unbekannte Diphenyltetracarbonsäure erhalten hatte. Die Darstellung geschah in der Absicht, zu einem Eosin der Diphenylgruppe zu gelangen.

Da diese Diphenyltetracarbonsäure der gewöhnlichen Phtalsäure entspricht, so nenne ich sie »Diphtalsäure«.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Ortho-Tolidin in Ditolyldicyanid und dieses, nach sorgfältiger Reinigung, in Ditolyldicarbonsäure übergeführt²⁾. Diese Säure wird durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine neue Säure umgewandelt, die sich von der ersten dadurch unterscheidet, dass sie in kochendem Wasser und Alkohol leichter löslich ist.

Die Oxydation erfolgt glatt bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Abfiltriren vom Braunstein wird die neue Verbindung durch Mineralsäuren als weisser Niederschlag gefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Constitution dieser »Diphtalsäure« ergibt sich aus ihrer Bildung als folgende:



Die Verbrennung und die Analyse des Silbersalzes gaben das erwartete Resultat.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2795.

²⁾ Diese beiden Verbindungen sind von mir früher beschrieben worden, diese Berichte 25, 1032.

Von der gewöhnlichen Phtalsäure unterscheidet sich die Diphtalsäure dadurch, dass sie in Wasser bedeutend weniger löslich ist und dass sie beim Erhitzen auf 250° noch nicht schmilzt. Die neue Säure ist auch in siedendem Wasser, aus dem sie in farblosen Nadelchen auskristallisirt, nur ziemlich schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol. In Aether ist sie schwer löslich.

Zur Darstellung eines der Diphtalsäure entsprechenden »Difluoresceïn« ist es nicht nöthig, das Anhydrid der Säure darzustellen.

Beim Schmelzen mit Resorcin geht die Diphtalsäure in ein »Difluoresceïn« über. Die Schmelze wird in Natronlauge gelöst, durch Schwefelsäure gefällt, mit Aether aufgenommen und dieser verdampft. Die Verbindung wird aus Alkohol umkristallisirt. Das »Difluoresceïn« ähnelt sehr dem gewöhnlichen Fluoresceïn. Seine ammoniakalische Lösung zeigt dieselbe und ebenso starke Fluorescenz. Die Umwandlung des Difluoresceïns in »Eosin« geschieht durch Erwärmen seiner Lösung in Eisessig mit der berechneten Menge Brom, das ebenfalls mit Eisessig versetzt ist. Das in Lösung gegangene Eosin wird durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkristallisirt. Es wurde mit diesem Farbstoff Wolle gefärbt und ein Parallelversuch mit gewöhnlichem Eosin angestellt. Es ergab sich, dass die Differenz nur eine geringe ist, wie überhaupt diese beiden Verbindungen sich wenig von einander unterscheiden.

Von anderen Versuchen, Diphenylverbindungen zu erhalten, die stark färbenden Benzolverbindungen entsprechen, will ich an dieser Stelle die Darstellung einer dem Helianthin ähnlich zusammengesetzten Substanz erwähnen. Dieser auch Dimethylorange genannte, aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin dargestellte Farbstoff findet bekanntlich vielfach Anwendung in der Alkalimetrie. Das »Dihelianthin« wurde erhalten durch Diazotiren von Benzydindisulfonsäure, dargestellt aus *m*-Nitrobenzolsulfonsäure durch alkalische Reduction u. s. w., und Einwirkung dieser Lösung auf Dimethylanilin.

Der so erhaltene Farbstoff wurde auf seine Anwendbarkeit als Indicator geprüft. Er ist ein ebenso empfindlicher, aber nicht ein empfindlicherer Indicator als das gewöhnliche Dimethylorange, von dem er sich nicht in bemerkenswerther Weise unterscheidet.

Auch die dem Diäthylorange entsprechende Verbindung, aus Benzydindisulfosäure und Diäthylanilin, ähnelt jenem in jeder Beziehung.

Berlin, im October 1893.

479. Martin Freund und F. Lutze: Zur Kenntniss des Hydrastins. XII.¹⁾

[Mittheilung aus der chemischen Abthlg. des pharmak. Instituts zu Berlin.]
(Eingegangen am 14. October.)

Hydrastinbenzyljodid, $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_7H_7J^2)$.

Erhitzt man äquimoleculare Mengen von Hydrastin und Benzyljodid in alkoholischer Lösung, so ist die Vereinigung nach 20 Minuten beendet. Aus heissem Wasser scheidet sich die Verbindung als gelblichweisse, krystallinische Masse vom Schmp. 177° ab.

Analyse: Ber. Procente: C 55.9, H 4.66, N 2.93, J 21.13.
Gef. » » 55.88, » 4.60, » 2.67, » 20.90.

¹⁾ Hr. E. Schmidt hat seiner letzten Abhandlung über das Hydrastin wiederum eine Fülle persönlicher, gegen mich gerichteter Bemerkungen vorausgeschickt (Arch. d. Pharm. 1893, 542, siehe auch Arch. d. Pharm. 1890, 49 und 219). Es wird diesmal hauptsächlich der Vorwurf erhoben, dass ich in der Zusammenstellung, welche von mir kürzlich in den Ann. d. Chem. (271, 311) veröffentlicht worden ist, seine Untersuchungen absichtlich »ignorirt hätte, um mich als den alleinigen Erforscher des Hydrastins und seiner Beziehungen zum Narcotin hinzustellen«. Ich habe in der jener Abhandlung vorausgeschickten Litteraturübersicht ausdrücklich nur diejenigen Arbeiten citirt, welche bis zu dem Zeitpunkt erschienen waren, wo W. Will und ich unsere Untersuchung begannen (1885). Aber selbst wenn bis dahin die erste »Veröffentlichung« des Hrn. E. Schmidt (Tageblatt der Naturforsch.-Vers., Berlin, 1886, 421) — über deren Entstehung meine Mittheilung: »Zur Geschichte des Hydrastins, diese Berichte 23, 416 Aufschluss giebt — bereits vorgelegen hätte, würde ich dieselbe dennoch nicht erwähnt haben, weil ich eine drei Zeilen umfassende Notiz, welche keine einzige positive Angabe enthält, als eine »Veröffentlichung« nicht betrachten kann. Hr. E. Schmidt wirft mir ferner nochmals vor, dass ich nach einer damals von ihm mit W. Will getroffenen Vereinbarung überhaupt nicht berechtigt war, gewisse, das Hydrastin betreffende Untersuchungen in Angriff zu nehmen. Ich habe, nachdem Hr. W. Will die zuerst gemeinsam geführte Untersuchung in entgegenkommender Weise mir allein überlassen hatte, jenes Abkommen im Anfange sehr wohl geachtet. Als aber im Jahre 1888 eine Abhandlung (Arch. d. Pharm. 1888, 326, siehe auch diese Berichte 22, 841 Ref.) erschien, in welcher unsere grundlegenden Resultate ganz ungenügend berücksichtigt waren, und, um ein Beispiel zu geben, das Narcotin als Methoxyhydrastin angesprochen wurde — ohne zu erwähnen, dass wir die Analogie der beiden Alkaloide und ihrer Spaltungsproducte bereits erkannt und auf die Zusammensetzungsdifferenz von $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ längst ausdrücklich hingewiesen hatten — habe ich mich an das erwähnte Abkommen nicht mehr gebunden gehalten.

Freund.

²⁾ Nähere Angaben über die hier beschriebenen Verbindungen finden sich in: Beiträge zur Kenntniss des Hydrastins, F. Lutze, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Hydrastinbenzylhydroxyd, $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_7H_7OH$.

Das Jodid wurde mittels Chlorsilber in das Chlorid verwandelt, die wässrige Lösung des letzteren stark concentrirt und kalt mit Silberoxyd behandelt.

Das Filtrat schied im Vacuum Krystalle ab, die einmal aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Man gewinnt so krystallwasserhaltige Nadeln, die bei 100° trocken werden. Schmp. 194° .

Analyse: Ber. Procente: C 68.43, H 5.90.
Gef. » » 68.19, » 6.09.

Benzyhydrastin, $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6$.

Wird eine wässrige Lösung des Jodbenzylates mit überschüssiger Kalilauge einige Zeit mässig erhitzt, so scheidet sich eine gelbe, klumpige Masse ab, aus welcher sich durch Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol das Benzyhydrastin in gelben Krystallsäulen vom Schmp. 135° erhalten lässt.

Analyse: Ber. Procente: C 71.04, H 5.71.
Gef. » » 70.98, » 5.90.

Das Chlorhydrat schmilzt getrocknet bei 224° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}NO_6 \cdot HCl$.
Procente: Cl 6.97.
Gef. » » 6.56.

Das Bromhydrat schmilzt bei 228° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}NO_6 \cdot HBr$.
Procente: Br 14.44.
Gef. » » 14.67.

Das Nitrat schmilzt bei 177° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}NO_6 \cdot HNO_3$.
Procente: C 62.69, H 5.22.
Gef. » » 62.75, » 5.62.

Benzyhydrastein, $C_{28}H_{29}NO_7$.

Beim Kochen von Benzyhydrastin mit starker Kalilauge entsteht ein gelbliches Oel, welches sich allmählich in eine feste Masse verwandelt. Dieselbe besteht aus dem Kaliumsalz des Benzyhydrasteins und giebt, in Wasser gelöst, beim Neutralisiren einen weissen Niederschlag, welcher öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Farblose, an der Luft verwitternde Nadeln, welche, im Vacuum getrocknet, bei 159° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 68.43, H 5.90.
Gef. » » 68.15, » 6.04.

Benzyhydrasteinoximanhydrid, $C_{28}H_{28}N_2O_6$.

Das Benzyhydrastein bildet beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin das Chlorhydrat des Benzyl-

hydrasteinnoximanhydrids. Die daraus mit Soda in Freiheit gesetzte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen, bei 135° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 68.85, H 5.74.
Gef. » » 68.62, » 5.99.

Benzylhydrastamid, $C_{28}H_{30}N_2O_6$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Hydrastinbenzyljodid mit stärkstem, wässrigem Ammoniak, so krystallisirt bei einigem Stehen das Benzylhydrastamid aus. Schmp. 116°.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 6.12, N 5.71.
Gef. » » 68.44, » 6.30, » 5.95.

Benzylhydrastimid, $C_{28}H_{28}N_2O_5$.

Die Verwandlung des Amids in das Imid kann sowohl durch gelindes Erwärmen mit Mineralsäuren, wie auch durch Erhitzen mit starkem Alkali bewerkstelligt werden. Das Benzylhydrastimid krystallisirt aus Spiritus in schwach gelben, bei 140° schmelzenden Säulen.

Analyse: Ber. Procente: C 71.18, H 5.93, N 5.93.
Gef. » » 71.04, » 6.31, » 6.00.

Der Chlorhydrat bildet Nadeln vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{28}N_2O_5 \cdot HCl$.
Procente: C 66.08, H 5.70.
Gef. » » 66.18, » 6.01.

Das Benzylhydrastimid vereinigt sich als tertiäre Base mit Halogenalkylen zu krystallisirten Additionsproducten, von denen das bei 230° schmelzende Jodmethylat und das bei 232° schmelzende Jodäthylat analysirt wurden¹⁾.

480. Paul Eschert und Martin Freund:
Ueber einige Derivate des 1-Amino-2,2-dimethylbutan und sein Verhalten gegen salpetrige Säure²⁾.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.
(Eingegangen am 14. October.)

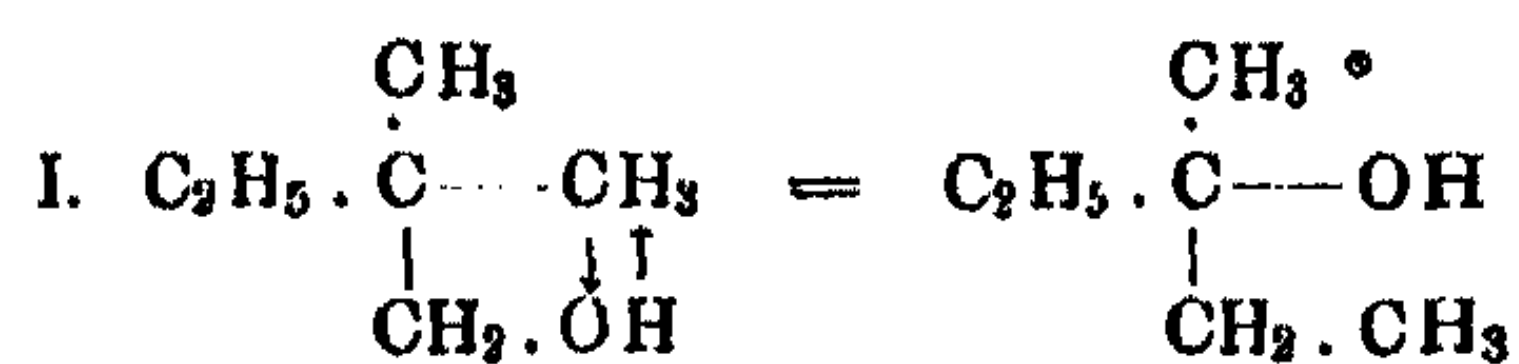
Vor einiger Zeit haben Freund und Lenze³⁾ bei einem Versuch zur Herstellung des letzten, damals noch unbekanntem Amyl-

¹⁾ In Betreff der Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindungen vergl. man M. Freund, Ann. d. Chem. 271, 311.

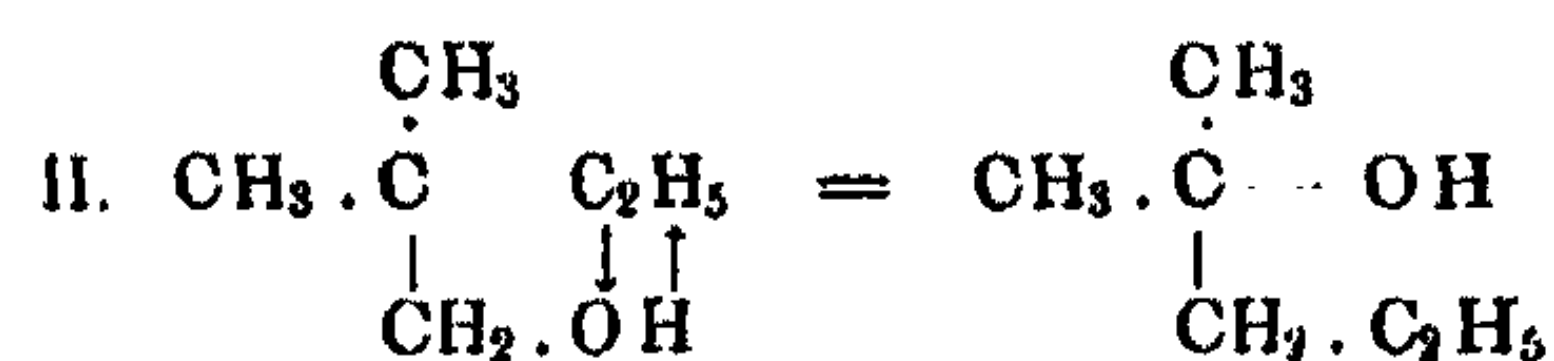
²⁾ Auszug aus der Inaug.-Diss.: Beiträge zur Kenntniss der Linne-mann'schen Reaction, Paul Eschert, Berlin 1892.

³⁾ Diese Berichte 23, 2865 und 24, 2150.

alkohols die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminodimethylpropan unter Umlagerung Amylenhydrat gebildet wird. Es schien von Interesse, das Verhalten eines ähnlich constituirten Amins zu studiren, um zu sehen, ob jene Reaction allgemeine Gültigkeit besitzt. Wir haben daher durch Reduc-tion des Nitrils der Aethyl-dimethyl-essigsäure das Aminodimethylbutan bereitet und letzteres mit salpetriger Säure behandelt. In der That findet auch in diesem Falle kein einfacher Ersatz des Ammoniakrestes gegen Hydroxyl statt, sondern es vollzieht sich eine Umlagerung unter Bildung eines tertiären Alkohols der sechsten Reihe. Ob hierbei als intermediäres Product ein substituirtes Trimethylen anzunehmen oder der Verlauf der Reaction in ähnlicher Weise wie der Uebergang der Pinakone in die Pinakoline zu deuten ist, hat sich auch durch die vorliegenden Versuche nicht entscheiden lassen. Neigt man der letzten Annahme zu, so kann, je nachdem eine Methyl- oder die Aethylgruppe ihren Platz wechselt, entweder Methyl-diäthylcarbinol oder Propyl-di-methylcarbinol gebildet werden.



oder



Beide Isomere sind bekannt, aber ihre Siedepunkte liegen so nahe bei einander und auch alle anderen Eigenschaften sind so ähnlich, dass wir bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht mit Sicherheit entscheiden konnten, welcher von beiden Alkoholen bei der Reaction gebildet wird; doch spricht die grössere Beweglichkeit der Methylgruppe für den durch die erste Gleichung ausgedrückten Reactionsverlauf.

1-Amino-2,2-dimethylbutan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Versuche diente käufliches Amylenhydrat, welches nach den Angaben von Wyschnegradsky¹⁾ durch Einleiten von Jodwasserstoff in das Jodid verwandelt wurde. Während diese Umsetzung quantitativ vor sich geht, ist die Ausbeute, welche bei der Ueberführung des Jodids in das Cyanid erhalten wird, eine schlechte. Nach Wyschnegradsky's Vorschrift wurden 300 g des Jodids unter Kühlung mit der gleichen Menge

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 337.

festem Kaliumquecksilbercyanid und etwa 200 g Talkpulver gemischt und mehrere Tage bei einer Temperatur von 12° sich selbst überlassen. Das beim Destilliren mit Wasserdampf übergehende Liquidum lieferte, nachdem es getrocknet war, beim Fractioniren 31 g bei 40 bis 50°, 35 g bei 80—135°, 6 g bei 135—155° und 9 g bei 155—170°. Die zweite Fraction, von welcher die grössere Hälfte zwischen 125 bis 130° übergang, wurde in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt, das gebildete Amin mit Wasserdampf übergetrieben und in sehr verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das beim Verdunsten hinterbleibende, auf Thon getrocknete Chlorhydrat liess sich dadurch reinigen, dass man seine Lösung in absolutem Alkohol mit Aether fällte. Durch öfters Wiederholung dieser Operation wurden weisse Krystalle erhalten, die bei 225—228° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}N \cdot HCl$.

Procente: C 52.37, H 11.65, Cl 25.79.
Gef. » » 52.00, » 11.75, » 25.58.

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{15}N)_2H_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser und fängt bei ca. 210° an zu verkohlen. Es wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Pt 31.75.
Gef. » » 31.61.

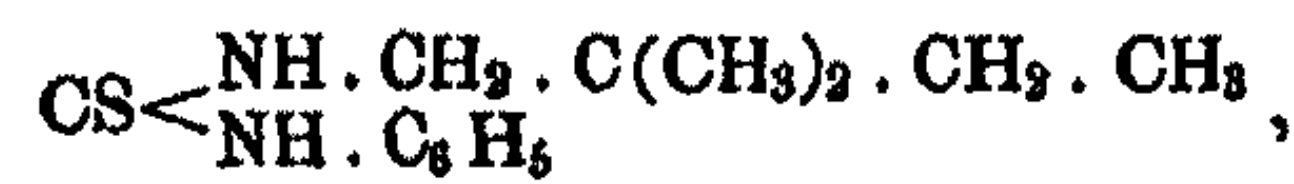
Das Goldsalz, $C_6H_{15}N \cdot HAuCl_4$, krystallisirt in Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Au 44.55.
Gef. » » 44.45.

Das aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Amin siedete bei 113—114°; es zieht ausserordentlich leicht Wasser und Kohlensäure an und dies mag der Grund sein, weshalb bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten wurden. Zur Charakterisirung der Base wurden einige Derivate derselben hergestellt.

Phenylhexylsulfoharnstoff

(Phenyl. a. 2.2. Dimethobutyl. b. sulfoharnstoff)

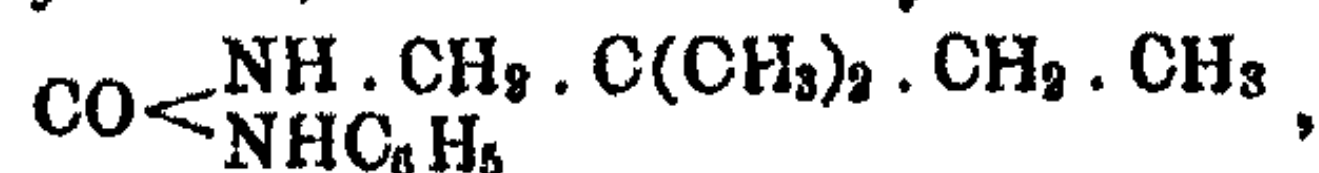


entsteht aus äquimolecularen Mengen desamins und Phenylsenföls bei dreistündigem Kochen in ätherischer Lösung. Aus Alkohol gewinnt man die Verbindung in Nadeln vom Schmp. 120—121°, welche in Wasser unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_2S$.

Procente: C 66.1, H 8.46.
Gef. » » 66.2, » 8.35.

Phenylhexylharnstoff
(Phenyl. a. 2, 2. Dimethobutyl. b. harnstoff),



wird aus dem vorher beschriebenen Körper durch Entschwefeln mittels Quecksilberoxyd erhalten. Schmp. 103—105°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 70.91, H 9.09.

Gef. » » 71.00, » 9.38.

Dihexyloxamid (a. b. Di. 2, 2. dimethobutyl-äthandiamid),
[CO. NH. CH₂. C(CH₃)₂. CH₂. CH₃]₂.

Die Verbindung entsteht bei halbstündigem Erwärmen einer ätherischen Lösung desamins mit der berechneten Menge Oxaläther und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 65.6, H 10.94.

Gef. » » 65.38, » 10.57.

Einwirkung von salpetriger Säure auf
1. Amino. 2, 2. Dimethylbutan.

20 g des Chlorhydrats wurden in wenig Wasser gelöst und etwa 5 Stunden bei einer Temperatur von 40—50° mit einem Ueberschuss von frisch bereitetem Silbernitrit digerirt. Das Filtrat blieb so lange im Exsiccator stehen, bis eine Probe, nachdem sie einige Minuten erwärmt worden war, auf Zusatz von Potasche eine ölige Schicht absonderte. Alsdann wurde die Gesamtmenge aus einer Retorte sehr langsam destillirt, das Destillat mit Potasche ausgesalzen und auf diese Weise 11 g Rohalkohol gewonnen. Nach wiederholtem Trocknen über Baryumoxyd und entwässertem Kupfervitriol siedete die Hauptmenge bei 119—122°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$.

Procente: C 70.59, H 13.72.

Gef. » » 70.45, 70.17, » 13.66, 13.90.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der gebildete Alkohol der sechsten Reihe angehört; der niedrige Siedepunkt sowie der campherartige Geruch beweisen andererseits die tertiäre Natur der Verbindung. Von den beiden in Betracht kommenden Alkoholen siedet Methyl-diäthylcarbinol bei 121—122.5°, Dimethylpropylcarbinol bei 122.5 bis 123.5°.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Allylamin.

Im Anschluss an den vorigen Versuch wurden 15 g Allylaminchlorhydrat in ganz derselben Weise mit Silbernitrit zersetzt, wobei 7 g bei 96—97° siedenden Allylalkohols, aber kein Aceton, erhalten wurden.

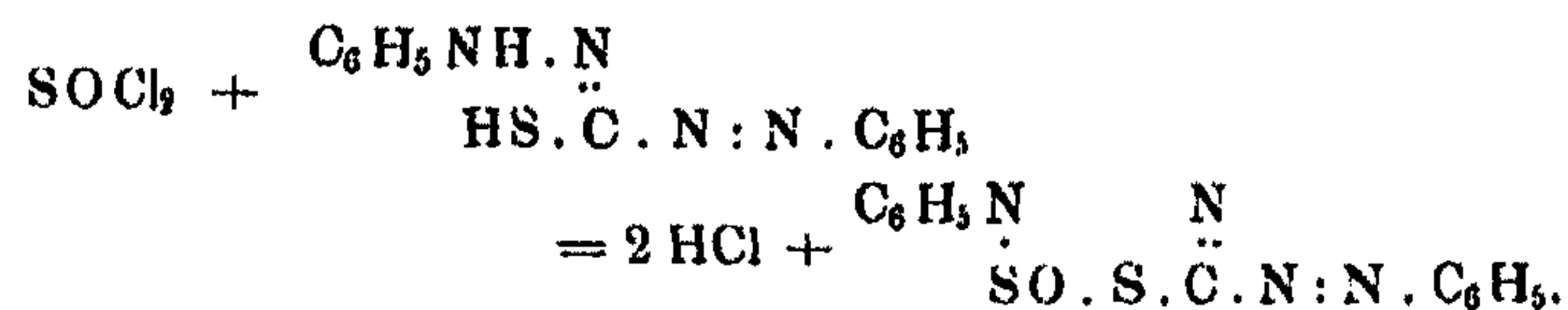
481. Martin Freund und S. Wischewiansky: Ueber die
Einwirkung von Thionyl-Phtalyl- und Succinylchlorid auf
Derivate des Phenylhydrazins¹⁾.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. October.)

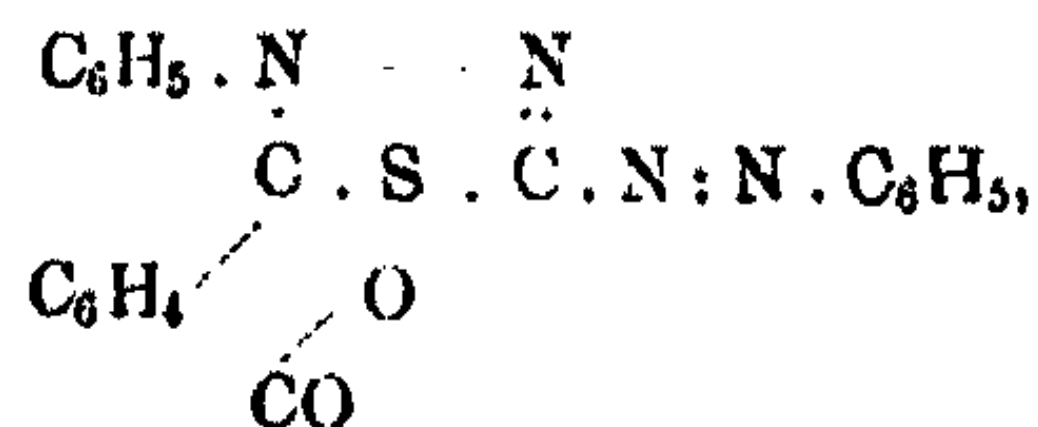
Die vorliegenden Versuche wurden angestellt, um zu entscheiden, ob Säurechloride, welche in ihrer Constitution gewisse Aehnlichkeit mit Phosgen und Thiophosgen besitzen, in derselben Weise wie diese letzteren auf Abkömmlinge des Phenylhydrazins zu reagiren vermögen²⁾. Ausser Thionylchlorid, SOCl_2 , wurden Phtalsäure- und Bernsteinsäurechlorid gestreift, welche in ihren unsymmetrischen Formen $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CCl}_2\rangle\text{O}$ resp. $\text{C}_2\text{H}_4\langle\text{CCl}_2\rangle\text{O}$ an das Phosgen erinnern.

Bei der Einwirkung von Thiouylchlorid auf Säurederivate des Phenylhydrazins haben wir krystallisirte Producte nicht erhalten können; dagegen lieferte das Diphenylsulfocarbazon einen gut charakterisirten Körper:



Auch das um 2 Wasserstoffatome reichere Diphenylsulfocarbazin giebt dieselbe Azoverbindung, welche sich zum Hydrazokörper reduciren lässt.

Phtalylchlorid bildet ein ganz analoges Product,



während mit Succinylchlorid, welches in derselben Weise zu reagiren scheint, eine fassbare Verbindung nicht gewonnen werden konnte.

Auf Acetylphenylhydrazin wirkt Phtalylchlorid in ähnlicher Weise ein, wie dies schon von H ö t t e³⁾ für die benzoylirte Verbindung

¹⁾ Vergl. Ueber die Einwirkung von Phosgen und ähnlichen Säurechloriden auf Derivate des Hydrazins, Inaug.-Diss. von S. Wischewiansky, Berlin 1893.

²⁾ Vergl. diese Berichte 21, 2459; 23, 2821; 24, 4178.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 49.

constatirt worden ist; unter Verdrängung der Acetylgruppe wird Phtalyl-phenylhydrazin, $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot NH \\ < \\ CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ gebildet.

Succinylchlorid hingegen bewirkt weitere Substitution; wir haben das Succinyl-di-formylphenylhydrazin, $C_6H_4(CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot COH)_2$, und die entsprechende Acetylverbindung isolirt, welche letztere unterdessen auch von Michaelis erhalten worden ist. Dass der Succinylrest in α -Stellung getreten ist, wird durch die analoge Constitution des Dibenzoylphenylhydrazins sowie durch die neuerdings von Widman beschriebenen Resultate sehr wahrscheinlich gemacht.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen, cyclischen Verbindungen sollen der Einfachheit halber nach ihren Componenten benannt werden. Da die Derivate des Phenylhydrazins, bei den hier in Frage kommenden Reactionen nicht in der ihnen gewöhnlich zugeschriebenen, sondern in ihrer Pseudoform auftreten, so soll dies durch Vorstellung des Buchstabens ψ gekennzeichnet werden.



Fügt man eine Benzollösung von Thionylchlorid zu einer Auflösung von Diphenylsulfocarbazon in Benzol, bis die Farbe von Blau in Gelb umgeschlagen ist, so hinterbleibt bei freiwilliger Verdunstung ein etwas harziger Rückstand. Derselbe wird mit kaltem Alkohol angerieben, auf Thon gestrichen, dann in wenig Benzol gelöst und absoluter Alkohol zugefügt. Man gewinnt so gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 144—145°, welche in Wasser unlöslich sind, von Benzol und Chloroform leicht, von kaltem Alkohol schwer aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4S_2O$.

Procento: C 51.66, H 3.3, S 21.19.

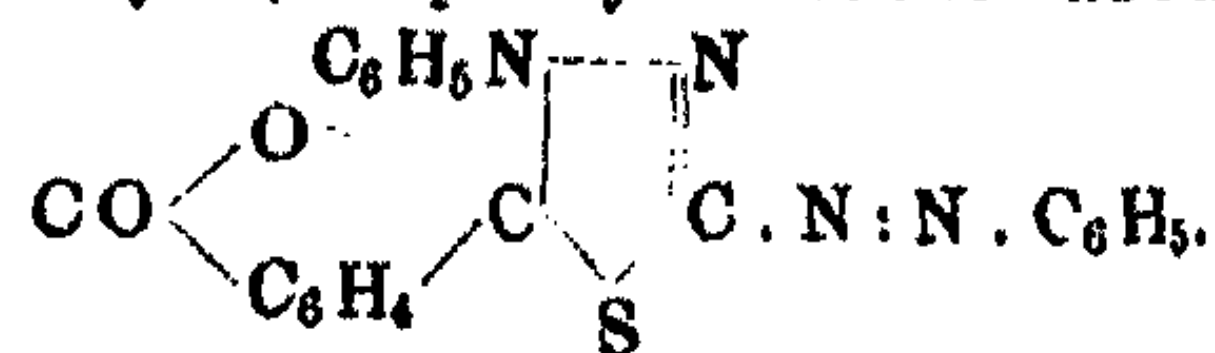
Gef. » » 51.97, » 3.7, » 21.78.

Der Körper ist gegen wässriges Alkali ziemlich beständig; dagegen wird er schon durch Kochen mit Alkohol und noch leichter durch alkoholisches Kaliumhydrat in seine Componenten gespalten; durch vorsichtige Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium geht er in das Thionyl- ψ -diphenylcarbazon über, welches farblos, bei 162° schmelzende, sehr leicht oxydable Krystalle bildet. Dieselben sind in heissem Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4S_2O$.

Procento: C 51.3, H 3.94.

Gef. » » 50.9, » 3.76.

Phtalyl- ψ -diphenylsulfocarbazon,

Wird eine Auflösung von reinem Diphenylsulfocarbazon in Benzol mit der berechneten Menge Phtalylchlorid gelinde erwärmt, so tritt ein Farbumschlag ins Röhliche ein und es scheidet sich eine harzartige Masse ab. Letztere wurde zusammen mit dem Verdunstungsrückstand der Lösung in Eisessig aufgenommen, filtrirt und wieder eingedampft. Als jetzt der Rückstand mit Alkohol verrieben wurde, blieben gelbe Blättchen zurück, welche nach vielmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 182° schmolzen.

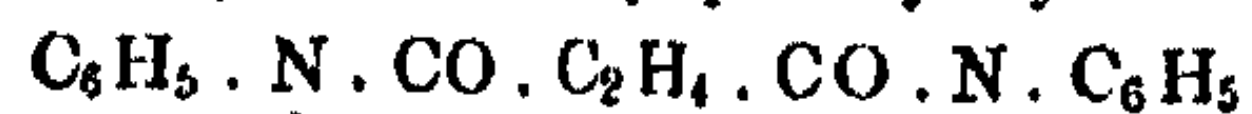
Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$.

Procente: C 65.28, H 3.63, N 14.5.

Gef. » » 65.09, » 4.06, » 14.3.

Der Körper lässt sich auch aus heissem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren; durch alkoholische Kalilauge wird er in seine Componenten gespalten.

Succinyl-di-Acetylphenylhydrazin,



Berechnete Mengen von Acetylphenylhydrazin und Succinylchlorid wurden in Benzollösung etwa eine halbe Stunde erwärmt. Hierbei schied sich ein Oel ab, welches in Alkohol aufgenommen wurde. Beim Stehen sonderte sich ein weisser Körper ab, der nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 219° erhalten wurde. Dieselben sind nichtlöslich in Wasser, schwer in Chloroform, leichter in Anilin und Benzol.

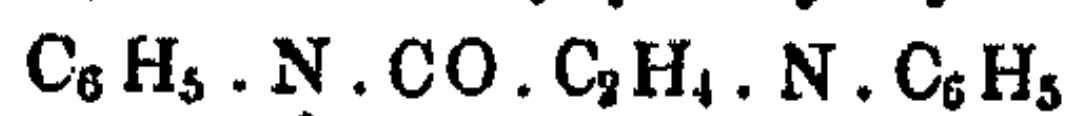
Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: C 62.8, H 5.76, N 14.66,

Gef. » » 62.79, » 6.22, » 15.2, 15.3.

Der Körper löst sich unzersetzt in kalter Natronlauge auf.

Succinyl-di-Formylphenylhydrazin,



Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie die vorige erhalten.

Der Körper bildet mikroskopische Krystalle vom Schmelzpunkte 246—247°, welche in Wasser, Chloroform und Aether unlöslich, in heissem Eisessig und sehr viel heissem Alkohol dagegen löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$.

Procente: C 61.02, H 5.03, N 15.81.

Gef. » » 60.59, » 5.21, » 15.87.

492. H. Salkowski: Zur Kenntniss der Thioharnstoffe II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Akademie zu Münster i. W.]
(Eingegangen am 14. August, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ich habe meine Versuche über Bildung von substituirten Thioharnstoffen aus den Rhodanaten der Amine fortgesetzt und erlaube mir die bisher erlangten Resultate der Gesellschaft vorzulegen.

I. Monosubstituirte Harnstoffe.

Gegen Ende meiner vorigen Mittheilung¹⁾ findet sich die Angabe, dass ich beim Erhitzen von Methylaminrhodanat bis 185° keine sicheren Anzeichen von Harnstoffbildung habe beobachten können. Unter Anzeichen von Harnstoffbildung habe ich an dieser Stelle die Bildung in Substanz d. h. in Krystallen verstanden, wie aus dem nachfolgenden Satze hervorgeht, der die Ursache jenes Misserfolges in der Leichtlöslichkeit des betreffenden Thioharnstoffs sucht. Durch Anwendung der Entschwefelungsmittel, insbesondere ammoniakalischer Silberlösung und alkalischer Bleilösung, habe ich mich jedoch bald überzeugt, dass schon bei viel tieferen Temperaturen als die angegebene reichliche Mengen von Thioharnstoffen sowohl aus Methylamin-, als aus Aethylaminrhodanat entstehen. Schon nach 2½ stündigem Erhitzen der genannten Salze im trockenen Zustande auf 100° wurden bei der Prüfung einer in Wasser gelösten Probe mit ammoniakalischer Silberlösung Spuren von Bräunung d. h. Bildung von Schwefelsilber beobachtet; nach weiterem 2 stündigen Erhitzen auf 120° war die Reaction schon stärker, wenngleich die Fällung auch anfangs noch weiss erschien (von überschüssigem Rhodansilber).

Um die Bildung der Thioharnstoffe aus Rhodanaten besser verfolgen und den Einfluss der Temperatur und der Dauer des Erhitzens feststellen zu können, unternahm ich die quantitative Bestimmung der in dem erhitzten Product enthaltenen Mengen Thioharnstoff und unveränderten Rhodanats. Um hierzu eine Methode zu finden, dachte ich die ammoniakalische Silberlösung zu benutzen und sie hat sich in der That hierzu völlig brauchbar erwiesen.

Vor Darlegung der Trennungsmethode führe ich einige Bestimmungen von reinen Thioharnstoffen durch Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung und Wägung des Schwefelsilbers als metallisches Silber²⁾ an, um zu zeigen, dass dies Verfahren sich zur Bestimmung

¹⁾ Diese Berichte 24, 2724 (1891).

²⁾ Schwefelsilber wird beim Glühen an der Luft mit einem Bunsenschen Brenner bekanntlich nicht vollständig in Silber verwandelt. Aber auch durch Glühen im Wasserstoffstrom erfolgt die Reduction nur sehr langsam und ist nach meinen Erfahrungen erst nach mehrstündigem Erhitzen

von Thioharnstoffen eignet. Bei der Berechnung des Thioharnstoffs aus dem gefundenen Silber ist vorausgesetzt, dass der ganze Schwefelgehalt des Thioharnstoffs als Schwefelsilber Ag_2S gefällt wird. Je 2 Atomen Silber entspricht als 1 Mol. des Thioharnstoffs.

	Angewendete Substanz.	erhaltenes Ag.	Thioharnstoff.
Methylthioharnstoff	0.0938	0.2266	= 0.0944
Symmetr. Dimethylthioharnstoff	0.1029	0.2134	= 0.1028
Aethylthioharnstoff	0.0970	0.2025	= 0.0975
Symmetr. Diäthylthioharnstoff	0.1184	0.1866	= 0.1140

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung eine genügende, um die Methode zur Bestimmung der mono- und symmetrisch disubstituirten Thioharnstoffe benutzen zu können.

Zur Trennung von Thioharnstoffen und Rhodanaten benutze ich folgende Methode. Das zu untersuchende Gemisch wird in Wasser gelöst, die nöthigenfalls filtrirte Lösung mit Ammoniak und überschüssigem Silbernitrat versetzt. Es fällt ein Gemenge von Schwefelsilber und Rhodansilber, dessen Färbung erst nach einiger Zeit ihr Maximum erreicht, da der Thioharnstoff nicht momentan zersetzt wird. Von Rhodansilber bleibt je nach den Umständen ein grösserer oder kleinerer Theil durch das Ammoniak gelöst, scheidet sich wohl auch theilweise wieder in Krystallfittern aus. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltrirt und ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer werden zur Fällung des gelösten Rhodansilbers mit Schwefelsäure angesäuert (wodurch oft nur eine Trübung entsteht) und zum Absetzen im Dunkeln weggestellt. Das Gemenge von Schwefelsilber und Rhodansilber wird nun mit Cyankaliumlösung in der Kälte digerirt, bis alles Rhodansilber sicher gelöst ist. Es löst sich auch etwas Schwefelsilber, das sich jedoch bei genügender Verdünnung wieder ausscheidet¹⁾. Jetzt wird filtrirt und ausgewaschen, das Schwefelsilber als Silber gewogen, Filtrat und Waschwasser mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch das gelöste Rhodansilber gefällt wird und

vollständig oder nahezu vollständig. Dagegen braucht man das einige Zeit im offenen Tiegel erhitzte und grösstentheils schon in Silber verwandelte Schwefelsilber nur bis zum Schmelzen zu erhitzen (was mit der Gebläseflamme ganz leicht gelingt) und einige Minuten darin zu erhalten, um völlig genaue Resultate zu erhalten. Wahrscheinlich erfolgt die Oxydation der letzten Reste des Schwefels durch den vom schmelzenden Silber aufgenommenen Sauerstoff. Zum Belege führe ich nachstehende Zahlen an. Als Material diente durch Erhitzen getrocknetes Silbernitrat, welches 63.53 oder bei Berechnung nach den genauesten Atomgewichten 63.50 pCt. Silber enthält. Die Fällung geschah durch Schwefelammonium.

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 178.

bis zur völligen Vertreibung des Cyanwasserstoffs auf dem Wasserbade erwärmt. Versäumt man letzteres, so bleibt Rhodansilber gelöst.

1. 0.1890 g AgNO_3 gaben nach starkem Glühen des Schwefelsilbers im Rose'schen Tiegel im schnellen Wasserstoffstrom 0.1217 Ag = 64.39 pCt.; darauf geschmolzen 0.1201 Ag = 63.54 pCt.

2. 0.1883 g AgNO_3 gaben nach $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen des Schwefelsilbers im Schiffchen im Wasserstoffstrom 0.1211 Ag = 64.31 pCt. Der aus dem Erhitzungsrohr entweichende Wasserstoff bräunte in diesem Stadium noch Bleipapier. Diese Reaction verschwand erst nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Glühen; das Silber wog nunmehr 0.1201 g = 63.78 pCt. Nun geschmolzen betrug es 0.1198 g = 63.62 pCt.

3. 0.2227 g AgNO_3 gaben nach dem Glühen des Schwefelsilbers an der Luft und Schmelzen auf dem Gebläse 0.1412 Ag = 63.40 pCt.

Die Mittelzahl aus den drei Bestimmungen durch Schmelzung des Silbers ist 63.52 pCt. (vor. 63.50).

Nach völligem Entweichen der Blausäure darf man diese zweite Fällung von Rhodansilber ohne Bedenken mit der ersten, bei der sich noch das überschüssige Silber befindet, vermischen und beid zusammen abfiltriren (ist die Blausäure nicht völlig entfernt, so würde hierbei natürlich Silbercyanid fallen). Das Rhodansilber wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei ca. 105° getrocknet, gewogen, dann zur Controlle noch gegläht und das Silber auf dem Gebläse geschmolzen, wobei sich in der Regel ein sehr kleines Plus an Silber ergab. Endlich ist noch zu bemerken, dass das Filtrat von der zweiten Rhodansilberfällung (wenn diese für sich allein filtrirt war) gewöhnlich kleine, durch Schwefelwasserstoff nachweisbare Spuren von Silber enthält; diese wurden zwar in einigen Fällen bestimmt, sind aber im Allgemeinen nicht weiter berücksichtigt, da die Analysen wegen der Nebenreactionen, denen die Rhodanate der Amine in höherer Temperatur unterliegen, ohnehin nicht genau auf 100 pCt. stimmen können.

Beleganalysen:

	angewendet in pCt.			erhalten	in pCt.
1. Methylthioharnstoff	0.0559	30.69	0.1360 Ag	= 0.05667 Thioharnstoff	31.15
Rhodanammonium	0.1259	69.31	0.2700 AgCN	= 0.1236 $(\text{NH}_4)\text{CNS}$	67.99
	0.1818	100.00		0.18027	99.14
	angewendet in pCt.			erhalten	in pCt.
2. Aethylthioharnstoff	0.0890	45.11	0.1859 Ag	= 0.0895 Thioharnstoff	45.34
Rhodanammonium	0.1083	54.89	0.2373 AgCNS	= 0.1086 $(\text{NH}_4)\text{CNS}$	55.06
	0.1973	100.00		0.1981	100.40

Die 0.2373 g AgCNS hinterliessen, um ein Beispiel anzuführen. 0.1545 Ag, entsprechend 0.1087 $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ = 55.12 pCt.

Ich komme nun zu den Versuchen über die Umwandlung der Aminrhodanate in Thioharnstoffe. Dieselben wurden mit den Rhodanaten von Methylamin und Aethylamin ausgeführt. Zum Erhitzen

diente ein Paraffinbad. Ich hatte anfänglich die Absicht, in dem Erhitzungsproduct nur das Verhältniss zwischen unzersetztem Rhodanat und entstandenem Thioharnstoff festzustellen und habe auf diese Art auch eine Versuchsreihe ausgeführt, die hier fortgelassen ist; später ist jedoch das angewendete Rhodanat stets gewogen worden, um aus den Resultaten der Analyse gleichzeitig schliessen zu können, in wie weit die Reaction glatt verlaufen war, d. h. wie viel Procent der ursprünglichen Substanz nach dem Erhitzen aus Thioharnstoff und unverändertem Rhodanat bestanden. Je höher die angewendete Temperatur, desto mehr weicht diese Summe von 100 ab, d. h. desto mehr Nebenproducte bilden sich. Bei der ausserordentlichen Zerfliesslichkeit der Aminrhodanate ist es übrigens kaum möglich, die Substanz völlig wasserfrei zur Wägung zu bringen; auch hierin liegt eine Ursache für einen kleinen Fehlbetrag der Analyse. Die Resultate der Versuche gebe ich der Raumersparniss halber in nachstehender Tabelle, die nach dem Vorausgeschickten wohl verständlich sein wird. Aus demselben Motive habe ich die überall ausgeführten Controllbestimmungen des Rhodansilbers als metallisches Silber fortgelassen (vergl. die Anmerkung).

An- gewandte Substanz	Temp. des Erhitzens	Dauer	Ag aus Ag ₂ S	= Thio- harnstoff	AgCNS	= Rho- danat	in pCt.	Summe
1. Versuche mit Methylaminrhodanat.								
0.232	130°	5 ³ / ₄ Std.	0.1833	0.07637	—	—	32.92	} 98.98
0.232	130°	8 »	0.2143	0.08929	0.2827	0.1533	66.06	
0.245	150°	5 ³ / ₄ »	0.2907	0.12113	0.2561	0.13885	59.85	} 98.34
			—	—	0.1500 ¹⁾	0.08134	49.44	
			—	—	—	—	33.20	} 82.64
2. Versuche mit Aethylaminrhodanat.								
0.289	130°	5 ³ / ₄ Std.	0.1767	0.08508	—	—	29.44	} 98.55
0.277	130°	8 »	0.1982	0.09543	0.3188	0.1997	69.11	
0.320	150°	5 ³ / ₄ »	0.3239	0.15595	0.2760	0.1729	34.45	} 96.87
			—	—	0.1675 ¹⁾	0.10467	62.42	
			—	—	—	—	48.73	} 81.44
			—	—	—	—	32.71	

Aus diesen Zahlen ergibt sich ein allmähliches Ansteigen des Thioharnstoffs mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens, sowie wesentlich gleiches Verhalten der Methyl- und Aethylverbindung. Bei der Temperatur von 150° fehlen an dem Product in Folge von Nebenreactionen schon fast 20 pCt. der angewendeten Substanz. Auf Anwendung höherer Temperatur wurde deshalb verzichtet.

¹⁾ In diesen beiden Fällen geschah die Bestimmung des Rhodansilbers direct als Silber; für die tabellarische Anordnung sind die betreffenden Zahlen (0.0976 resp. 0.1087) in Rhodansilber umgerechnet.

II. Unsymmetrische disubstituirte Thioharnstoffe.

Die Bildung von unsymmetrischen disubstituirten Thioharnstoffen aus den Rhodanaten der secundären Amine hat insofern ein besonderes Interesse, als derartige Verbindungen in der Fettreihe noch so gut wie unbekannt sind, während in der aromatischen mehrere solcher Thioharnstoffe beschrieben sind¹⁾.

Bevor ich auf diesen Gegenstand näher eingehe, muss ich mich mit einer Abhandlung von G. Mazzara²⁾ beschäftigen, in welcher dieser mehrere meiner Angaben in meiner vorigen Mittheilung, durch welche ich genöthigt war, solche von Paternò und Spica zu berichtigen, in Zweifel zieht. Wenngleich der Verfasser meine Angaben bis auf Differenzen in mehreren Schmelzpunkten schliesslich bestätigt, so dass ich mir ein näheres Eingehen auf die Abhandlung sparen könnte, so nöthigt mich doch die Art der Darstellung, welche geeignet ist, den nicht sehr aufmerksamen Leser in der Meinung zu erhalten, ich hätte gegen Paternò und Spica Unrecht behalten, sowie die Art und Weise, in welcher Mazzara unzutreffende Angaben der genannten Autoren benutzt, um seine Befunde scheinbar zu bestätigen, zu einer Abwehr dieses Angriffs.

Ich kann den durch keinerlei thatsächlichen Befund gestützten Zweifel Mazzara's an der Richtigkeit meiner Angaben über Monobenzylthioharnstoff und symmetrischen Dibenzylthioharnstoff um so mehr übergehen, als dieselben von A. E. Dixon³⁾ durchaus bestätigt werden und mich auf eine kurze Widerlegung seiner übrigen Einwände beschränken.

Seinen Angriff auf meine Angaben über Dibenzylaminrhodanat und den unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff eröffnet Mazzara mit der Bemerkung, ich hätte keine sichere Probe dafür angegeben, dass die als solche beschriebenen Verbindungen sie wirklich seien und dass eine Schwefelbestimmung nicht ausreiche, ihre Zusammensetzung zu entscheiden. Was den ersten Vorwurf betrifft, so hätte Mazzara besser gethan, ihn an die Adresse seiner schon genannten Landsleute zu richten. Ich habe angegeben, dass ich das Product der Erhitzung des Dibenzylaminrhodanats »durch heisses Wasser von unverändertem Rhodanat befreit« habe. Daraus geht wohl deutlich

¹⁾ Gebhardt, diese Berichte 17, 2094 (1884); bezüglich der Angaben von Spica und Carrara vergl. die Nachschrift.

²⁾ Gazz. chim. 23, 37 (1893). In der Ueberschrift der Abhandlung ist der Verfasser G. Mazzaron genannt. Da ich einen Chemiker dieses Namens nicht kenne, so folge ich wie der Berichterstatter der Deutschen chemischen Gesellschaft (diese Berichte 26, Ref. 322) der Bezeichnung auf dem Umschlag des betreffenden Heftes der Gazz. chim.

³⁾ Transactions of the Chem. Soc. 1891, 551.

hervor, dass ich zwischen den beiden Isomeren zu unterscheiden gewusst habe; ebenso ist es selbstverständlich, dass ich mich von der gedachten »Befreiung« überzeugt habe und zwar durch die Eisenchlorid-Reaction. Mit anderen Worten: ich habe das Rohproduct so lange, zuerst mit heissem, dann mit kälterem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Röthung mit Eisenchlorid mehr gab. So hätte ich mich schon damals ausgedrückt, wenn ich geahnt hätte, dass die gewählte knappere Fassung irgend ein Missverständniss zulasse. Den zweiten Punkt anlangend, so hat Mazzara darin Recht, dass eine Schwefelbestimmung nicht genügt, um die Zusammensetzung eines schwefelhaltigen Körpers festzustellen; im vorliegenden Falle genügte sie aber, zusammen mit der Bildungsweise und den Eigenschaften der fraglichen Substanz, um diese als Dibenzylthioharnstoff zu erkennen. Beide Einwände sind übrigens um so unverständlicher, als Mazzara bei Wiederholung meiner Versuche findet, dass der so erhaltene Dibenzylthioharnstoff mit dem von ihm auf einem anderen Wege erhaltenen vollkommen übereinstimmt.

Dass dieser andere Weg, bestehend in der Einwirkung von Thiophosgen auf Dibenzylamin und Behandlung des so erhaltenen Körpers $\text{CSClN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ mit Ammoniak, geeigneter sei, zu einer reinen Substanz $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ zu führen, als der meinige, ist von vornherein wahrscheinlich. Ich habe auch ausdrücklich hervorgehoben, dass mein Product mit einer gelben Färbung behaftet (also nicht völlig rein) war. Bei einer späteren Darstellung, die ich ausführte, bevor mir Mazzara's Abhandlung zu Gesicht kam, habe ich den Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol weniger gefärbt, aber immer noch gelblich erhalten. Den Schmelzpunkt dieses Productes fand ich bei $139 - 140^\circ$ also etwas niedriger als früher angegeben (141°). Mazzara findet den Schmelzpunkt des auf beiden Wegen erhaltenen Körpers bei $134 - 135^\circ$. Welche Angabe die richtigere ist, mögen Andere entscheiden, ich halte an der meinigen fest und verweise auf die weiter unten folgenden Bemerkungen über Schmelzpunktsbestimmung.

Den Schmelzpunkt des Dibenzylaminrhodanats findet Mazzara bei $156 - 157^\circ$, während ich $164 - 165^\circ$ angegeben habe. Da ich den Körper anscheinend völlig rein¹⁾ in grossen blendend-weißen Tafeln in Händen hatte, habe ich keinen Anlass, von meiner Angabe abzuweichen. Sehr merkwürdig ist, wie Mazzara zur Bestätigung seiner Angaben über den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Präparates die Arbeit von Paternò und Spica citirt. Er vergisst ganz, dass die genannten Forscher die betreffen-

¹⁾ Das Dibenzylamin war von C. A. F. Kahlbaum bezogen. Eine Probe wurde in das salzsaure Salz übergeführt. Dasselbe enthielt 15.13 pCt. Chlor; die Formel $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{HCl}$ erfordert 15.20 pCt.

den Eigenschaften ¹⁾ ihrem vermeintlichen Dibenzylthioharnstoff und nicht dem Dibenzylaminrhodanat zugeschrieben haben; eine bessere Bestätigung für den von mir nachgewiesenen Irrthum konnte Mazzara gar nicht beibringen.

Wie man sieht, reduciren sich Mazzara's thatsächliche Abweichungen von meiner Untersuchung auf Differenzen in den Schmelzpunkten, während er in allem Uebrigen meine Angaben bestätigt. Aber indem er nicht müde wird, diese Differenzen immer wieder zu betonen oder vielmehr seinen Befund als den einzig wahren hinzustellen, unterdrückt er thunlichst, dass im Wesentlichen Uebereinstimmung besteht, Paternò und Spica's Angaben also thatsächlich unrichtig sind.

Was nun die erwähnten Differenzen betrifft, so bin ich der Meinung, dass häufig erhebliche Abweichungen in Schmelzpunktsangaben verschiedener Autoren in der Art der Bestimmung begründet sind.

Wenn man bedenkt, dass wir es selten mit ganz reinen organischen Verbindungen zu thun haben und dass der Schmelzpunkt im Allgemeinen durch Verunreinigungen herabgedrückt wird, so werden alle Diejenigen den Schmelzpunkt zu niedrig finden, welche als solchen die ersten Anzeichen von Schmelzung betrachten oder das Loslösen der Probe von der Wandung des Schmelzröhrchens, wie es bei denjenigen Methoden geschieht, die auf der Verschiebung einer Quecksilber- oder sonstigen Drucksäule im Augenblick dieser Loslösung beruhen. Ich halte aus diesem Grunde diese Methoden für unzuverlässig. Erwägt man, dass die reineren Antheile einer nicht absolut reinen Substanz im Allgemeinen bei höherer Temperatur schmelzen werden, so scheint es correcter, den Punkt der eben eintretenden völligen oder doch nahezu völligen Schmelzung als den richtigen oder annähernd richtigen Schmelzpunkt anzusehen. Ich pflege, wenn die Schmelzung sich auf einen Theil der Schmelzprobe erstreckt hat, die Temperatur möglichst constant zu erhalten und zu beobachten, ob der noch nicht geschmolzene Rest ebenfalls noch bei derselben Temperatur schmilzt. Thut er es nicht oder beginnt gar bei geringem Sinken des Thermometers eine weitere Erstarrung resp. Krystallisation, so schliesse ich, dass der wahre Schmelzpunkt der Substanz noch nicht erreicht oder doch wenigstens nicht überschritten war. Meine Schmelzpunktangaben sind daher in der Regel etwas höher als die Anderer, aber sie haben sich meistens bewährt.

¹⁾ In einem Punkte, den ich schon in einer vorigen Mittheilung angedeutet habe, nämlich dem Verhalten gegen Aether, weichen übrigens Paternò und Spica's Angaben ab. Letztere finden die Substanz in Aether leicht löslich, Mazzara sehr wenig löslich, ich habe sie als nicht löslich bezeichnet.

Bezüglich der Arbeit von Mazzara habe ich nur noch einen, übrigens ganz nebensächlichen, Punkt zu berühren, in dem er meine Angaben bestreitet, nämlich die, dass beim Auflösen von Dibenzylamin in Rhodanwasserstoffsäure ölige Tröpfchen zurückblieben, die nach dem Erstarren sich durch ihren Schmelzpunkt (diesen hatte ich bei 142° gefunden) als Dibenzylthioharnstoff erwiesen. Zur Analyse war ihre Menge weitaus unzureichend. Bei einer neuen Darstellung mit anderem Dibenzylamin habe ich diese Erscheinung nicht wieder beobachtet, vielmehr ging Alles in Lösung. Ich muss deshalb dahin gestellt sein lassen, ob jene Substanz Dibenzylthioharnstoff gewesen sei und bin selbst geneigt, es zu bezweifeln, da sich der Thioharnstoff beim Kochen der wässrigen Lösung von Dibenzylaminrhodanat absolut nicht bildet. Jedenfalls hat aber Mazzara, der ebenfalls ein, jedoch bei 110° schmelzendes, Nebenproduct bei der Darstellung von Dibenzylaminrhodanat beobachtet hat, kein Recht, darauf hin meine Angabe ohne Weiteres zu bestreiten.

Ich gehe nun zu meinen Versuchen über das Verhalten von Rhodanaten secundärer Amine über, die ich bis jetzt auf Dimethylamin und Diäthylamin beschränkt habe. Mit Dibenzylaminrhodanat habe ich zunächst keine weiteren Versuche angestellt, da ich unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff daraus in Substanz gewonnen habe, behalte sie mir jedoch vor.

Die Methode war die oben beschriebene. Das Diäthylaminrhodanat musste ich in flüssiger Form anwenden, da ich es bis jetzt nicht krystallisiert bekommen habe¹⁾. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Ange- wandete Substanz	Temp. des Erhitzens	Dauer	Ag aus Ag_2S	= Thio- harnstoff	AgCNS	= Rho- danat	in pCt.	Summe
1. Versuche mit Dimethylaminrhodanat.								
0.357	130°	$5\frac{3}{4}$ Std.	0.1252	0.06028	—	—	16.89	97.27
			—	—	0.4580	0.2869	80.38	
0.296	130°	8 "	0.1027	0.04945	—	—	16.71	93.41
			—	—	0.3624	0.2270	76.10	
0.273	150°	$5\frac{3}{4}$ "	0.0818	0.03938	—	—	14.43	93.93
			—	—	0.3464	0.2170	79.50	
2. Versuche mit Diäthylaminrhodanat.								
0.313	130°	$5\frac{3}{4}$ Std.	0.0186	0.01137	—	—	3.63	97.32
			—	—	0.3688	0.2933	93.69	
0.522 ²⁾	130°	8 "	0.0331	0.02023	—	—	3.88	—
0.577 ³⁾	150°	$5\frac{3}{4}$ "	0.0621	0.03795	—	—	6.58 ³⁾	

¹⁾ Gegenwärtig (nach einigen Monaten) haben sich Krystalle in der Flüssigkeit gebildet.

²⁾ Die Bestimmung des unveränderten Rhodanats unterblieb hier als entbehrlich.

³⁾ Diese Bestimmung bedarf noch der Wiederholung. Vielleicht macht sich hier auch schon die Bildung von Sulfocarbonat geltend.

Aus diesen Resultaten geht hervor: 1) dass sich die Rhodanate der angewendeten secundären Amine in sehr viel geringerem Betrage umlagern als die der primären und wiederum das des Diäthylamins in weit geringerer Menge als das des Dimethylamins; 2) dass die Steigerung der Temperatur (wenigstens innerhalb der eingehaltenen Grenzen) und der Dauer des Erhitzens keinen merklichen Einfluss ausübt¹⁾.

Nach diesem Befunde erschien es ziemlich aussichtslos, aus den erhitzten Producten die unsymmetrischen Thioharnstoffe in Substanz abzuscheiden, zumal in der Aethylreihe, wo die Menge des Thioharnstoffs nur 3—6 pCt. beträgt. Dennoch ist es mir für den Dimethylthioharnstoff gelungen und zwar unter Benutzung des Umstandes, dass diese Substanz luftbeständig, das Dimethylaminrhodanat dagegen höchst zerfliesslich ist. Zur Gewinnung des Dimethylthioharnstoffs erhitzte ich demgemäss Dimethylaminrhodanat einige Stunden auf 130—140°, löste die erkaltete und wieder erstarrte Masse in wenig Wasser, filtrirte und brachte die Lösung durch Eindampfen und Stehen im Exsiccator zur Krystallisation. Die Krystallmasse liess ich an feuchter Luft zerfliessen, wobei hübsche, glänzende, relativ grosse und zum Theil gut ausgebildete Kryställchen zurückblieben. Dieselben schmolzen bei ungefähr 155°, während Dimethylaminrhodanat bei 114° schmilzt; ihre wässrige Lösung gab mit ammoniakalischer Silberlösung sofort eine Ausscheidung von Schwefelsilber, beim Kochen mit alkalischer Bleilösung Abscheidung von Schwefelblei. Hiernach halte ich den Körper für den unsymmetrischen Dimethylthioharnstoff, kann aber zur Bestätigung dieser Ansicht noch keine Analyse anführen, da die Menge der Substanz dazu nicht ausreichte.

Nachschrift. Durch Anwendung etwas grösserer Mengen Dimethylaminrhodanat ist es mir in der Zwischenzeit gelungen, den unsymmetrischen Dimethylthioharnstoff in erheblicher Menge rein darzustellen. Es ist dabei nicht nöthig, das oben beschriebene Verfahren einzuhalten, vielmehr kürzer und zweckmässiger, das während 5 Stunden auf 130° erhitzte Rhodanat noch heiss (also flüssig) mit so viel Wasser zu mischen, dass es auch beim Erkalten flüssig bleibt. Der Thioharnstoff krystallisirt alsdann direct aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Er bildet schöne, prismatische, völlig luftbeständige Krystalle, die bei 159° schmelzen. Die Schwefelbestimmung mittels ammoniakalischer Silberlösung ergab 30.81 pCt., von einer anderen Darstellung 30.57 pCt., während die Formel $CS(NH_2)N(CH_3)_2$ 30.77 pCt. Schwefel erfordert.

¹⁾ Diese Bestimmung bedarf noch der Wiederholung. Vielleicht macht sich hi r auch schon die Bildung von Sulfocarbonat geltend.

Die Angabe von Spica und Carrara ¹⁾, dass der asymmetrische Dimethylthioharnstoff bei 81–82° schmelze und zerfliesslich sei, ist demnach falsch. Die Darstellung dieses und homologer Thioharnstoffe geschah nach der »Methode von Wöhler«, d. h. wohl ebenso, wie Paternò und Spica ihre vermeintlichen Thioharnstoffe dargestellt haben. Die oben genannten Autoren scheinen sich darum, ob ihre Producte Thioharnstoffe oder nicht vielmehr einfach Rhodanate der angewendeten secundären Amine waren, gar nicht gekümmert zu haben, was um so auffälliger ist, als sie durch Umsetzung derselben mit Bromacetophenon Rhodanacetophenon erhielten. Ich zweifle um so weniger daran, dass auch ihre Angaben über asymmetrischen Diäthyl- und Diisoamylthioharnstoff falsch sind, als die beschriebenen physikalischen Charaktere des letzteren thatsächlich die des Diisoamylaminrhodanats sind, und als sie ebenfalls die unrichtigen Angaben von Paternò und Spica über den unsymmetrischen Dibenzylthioharnstoff bestätigen. Leider haben sich alle diese Irrthümer bereits in den grösseren Hand- und Lehrbüchern (vergl. besonders Beilstein und V. Meyer und Jacobson) eingebürgert.

Es wird voraussichtlich kaum möglich sein, den wahren asymmetrischen Diäthylthioharnstoff und seine höheren Homologen durch Erhitzen der isomeren Rhodanate darzustellen, da sich nach vorläufigen Versuchen die Rhodanate des Diisobutylamins und Diisoamylamins noch schwerer umlagern als das des Diäthylamins; wohl aber wäre Mazzara in der Lage, diese Thioharnstoffe mit Hilfe seiner hübschen Methode zu erhalten und meine Behauptungen zu prüfen.

Münster i. W., im October 1893.

483. Joseph Klein: Ueber das Santonin.

(Eingeg. am 14. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unterwirft man das Santonin der Destillation, so erhält man ein honiggelbes dickflüssiges Destillat, aus dessen alkalilöslichem Theile durch Kohlensäure ein aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirendes Naphtol vom Schmp. 97–98° und der Zusammensetzung $(C_{12}H_{13}O)_2$ gefällt wird.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}O)_2$.

Procente: C 83.23, H 7.51.

Gef. » » 83.14, 83.04, 82.10, » 7.68, 7.76, 7.96.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 21 (1), 421 (1891); im Auszuge diese Berichte 24, Ref. 625

Die Ausbeute an Naphtol tritt gegen die Nebenproducte erheblich zurück.

Unterwirft man die Oxysantogenensäure, $C_{15}H_{22}O_3$, der Destillation, so erhält man ein honiggelbes dickflüssiges Destillat, aus dessen alkalilöslichem Theile durch Kohlensäure ein aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirendes Naphtol vom Schmp. 111—112° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O$ gefällt wird, welches ich nach seinen Eigenschaften als identisch mit dem Hydrodimethylnaphtol Cannizzaro's halten muss.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O$.

Procente: C 82.75, H 8.04.
Gef. » » 82.46, 82.71, » 8.30, 8.17.

Die Ausbeute an Naphtol tritt gegen die Nebenproducte nicht so sehr zurück wie in dem Falle der Destillation des Santonins. Von einer glatten Zerlegung der Oxysantogenensäure in dem von Cannizzaro für die santonige Säure geltend gemachten Sinne kann keine Rede sein. Es steht das Naphtol $C_{12}H_{14}O$ zu dem Naphtol ($C_{12}H_{13}O$)₂ offenbar in der Art von Naphtol zu Dinaphtol.

Erhitzt man die Oxysantogenensäure auf etwa 360° (Temperatur des Sandbades), so entsteht eine in Chloroform lösliche geschmolzene Masse, aus deren Chloroformlösung ein weisses Pulver von der Zusammensetzung des Oxysantogenensäureanhydrids, $(C_{15}H_{21}O_2)_2O$, auf Zusatz von Alkohol gefällt wird.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{21}O_2)_2O$.

Procente: C 74.69, H 8.71.
Gef. » » 74.44, 74.35, » 8.60, 8.66.

Diese Verbindung ist das wesentliche Erhitzungsproduct. Da es keinem Zweifel unterliegt, dass die Oxysantogenensäure mit der santonigen Säure identisch ist und der santonigen Säure auch die Formel $C_{15}H_{22}O_3$ statt $C_{15}H_{20}O_3$ zukommt, so ist in der Bildung des obigen Anhydrids der zweite Grund gegeben, die von Cannizzaro aufgestellte Zersetzungsgleichung fallen zu lassen.

Charakteristisch ist das Verhalten des α -Santogendilactons, $(C_{15}H_{18}O_2)_2$, bei der Destillation. Es entsteht ein grünlichgelbes, glasartig erstarrendes Destillat, aus dessen ätherischer Lösung auf Zusatz von Alkohol (und event. einiger Tropfen Wasser) sich lange Nadeln eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $(C_{14}H_{18})_2$ und dem Schmp. 93° ausscheiden.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{18})_2$.

Procente: C 90.32, H 9.67.
Gef. » » 90.26, 90.25, 90.15, » 9.66, 9.39, 9.90.

Der Kohlenwasserstoff ist das wesentliche Zersetzungsproduct des α -Santogendilactons. Aus der Bildung des Kohlenwasserstoffs geht nun hervor:

1) dass die Ketongruppe des Santonins unbestreitbar in der Seitenkette stehen muss, wie dieses in anderer Weise schon früher von mir bewiesen wurde¹⁾;

2) dass in den beiden Naphtolen ($C_{12}H_{13}O$)₂ und $C_{12}H_{14}O$ die Hydroxylgruppe nicht der Hydroxylgruppe der Santoninsäure bzw. Oxysantonogensäure (santonigen Säure) entspricht, sondern an demjenigen Kohlenstoffatom haftet, an welchem in den Ausgangssubstanzen die Seitenkette gestanden hat. Hierin liegt der dritte Beweis, dass die Interpretation Cannizzaro's für die Zersetzung der santonigen Säure dem wirklichen Verlauf der Zersetzung nicht entspricht.

Näheres werde ich in dem Archiv der Pharmacie bringen. Auf die vor Kurzem von Andreocci²⁾ gebrachte Beweisführung kann ich verzichten einzugehen, da ich den Leser nur zu bitten habe, die citirte Stelle Acc. Lincei 1892, 2. Sem. 149 nachschlagen zu wollen, ob dort die citirte Formel wirklich sich befindet, und dabei sich überzeugen zu wollen, dass Andreocci sich ausserdem sogar nicht einmal die Mühe gegeben hat, die Art des von Cannizzaro u. s. w. angenommenen Anschlusses des Lactonringes an den Kern richtig abzuschreiben. Durch solche Citate wird der Sachverhalt nicht vereinfacht.

Waldhof bei Mannheim, den 10. October 1893.

484. J. W. Brühl: Ueber einige Eigenschaften und die Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen.

(Eingeg. am 14. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem habe ich in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ die Fortsetzung meiner vor mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs angekündigt. Aus dem inzwischen gesammelten, sehr umfangreichen Material, möchte ich heut einige Beobachtungen herausgreifen, die sich auf das freie Hydroxylamin und seine bisher noch unbekanntes aliphatischen Homologen beziehen, Verbindungen von fundamentaler Bedeutung für die Spectrochemie des Stickstoffs.

¹⁾ Diese Berichte 26, 413; Arch. d. Pharm. 1893, 229.

²⁾ Diese Berichte 26, 1373.

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 806 (1893).

Das freie Hydroxylamin habe ich mir nach dem von seinem Entdecker Lobry de Bruyn eingeschlagenen, jedoch in einigen Punkten modificirten Verfahren¹⁾ bereitet, das Methyl- und das Aethylhydroxylamin sind zu gleicher Zeit von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Carl Kjellin, in meinem Laboratorium zum ersten Mal dargestellt worden.

Lobry de Bruyn erhielt das Hydroxylamin, indem er eine methylalkoholische Lösung des salzsauren Salzes und Natriummethylat, nach Entfernung des abgeschiedenen Kochsalzes, zuerst bei 100 mm Druck im Wasserbade concentrirte und dann bei 40 mm über freiem Feuer der Destillation unterwarf. Die letztere geschah ohne Anwendung eines continuirlich functionirenden Vacuumapparates. Beim Wechsel der Recipienten musste die Destillation jedesmal unterbrochen werden, was zu sehr lebhafter, bis zu Explosionen führender Zersetzung des sich erhaltenden Hydroxylamins Veranlassung gab. Die erhaltene Ausbeute war denn auch dem entsprechend eine recht spärliche: aus 1200 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ungefähr 100 g NH_2OH , das ist ca. 17 pCt. der Theorie. Die Anwendung irgend eines continuirlich wirkenden Vacuumfractionirapparates hat Hr. L. de Bruyn als unstatthaft befunden, insbesondere giebt er dies auch bezüglich des von mir construirten Apparates an²⁾. Ich habe in dieser Hinsicht ganz andere Erfahrungen gemacht und glaube, dass die Mittheilung derselben nützlich sein wird.

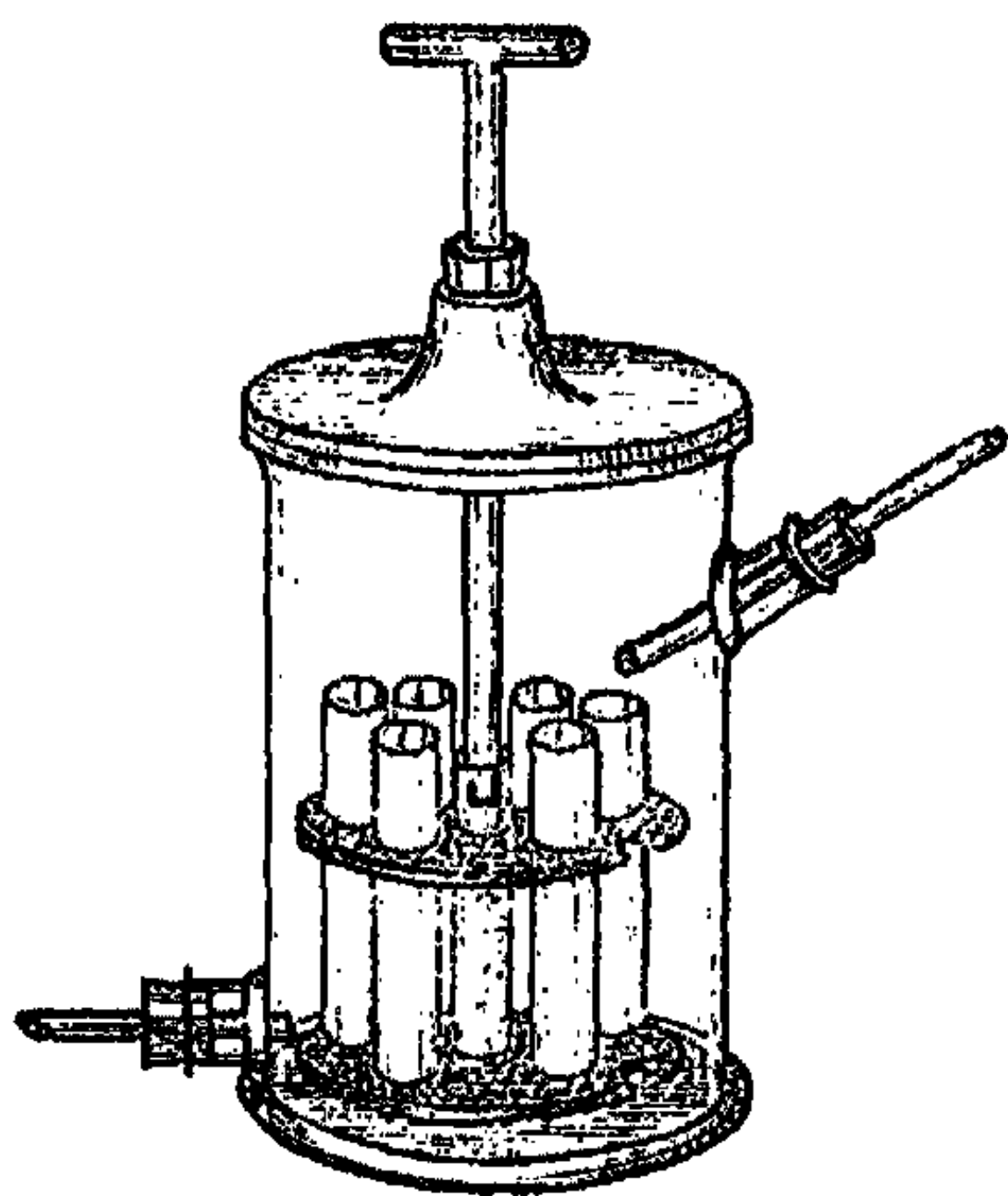
Die methylalkoholische, vom Kochsalz abgesaugte Hydroxylaminlösung habe ich, ohne vorläufige Concentration, mittels meines Vacuumapparates unter möglichst geringem Druck thunlichst rasch destillirt. Es geschieht dies freilich unter Preisgabe des Holzgeistes, welcher hierbei fast vollständig von der Pumpe abgesaugt wird, dafür ist aber die Zersetzung des Hydroxylamins eine viel geringere und dem entsprechend die Ausbeute eine bedeutend bessere.

Der von mir benutzte Recipient hatte, etwas abweichend von dem früher beschriebenen³⁾, die umstehend skizzirte Form. Derselbe wird jetzt in dieser Gestalt von C. Desaga in Heidelberg in drei Grössen geliefert, Inhalt der Eprouvetten ca. 100 bis 1000 cc.

¹⁾ C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 10, 100 (1891); 11, 18 (1892).

²⁾ Hr. L. de Bruyn nennt denselben (S. 20, Fussnote) l'appareil de M. Konowaloff, modifié un peu par M. Brühl. Ich glaube, dass diese Bezeichnung unzutreffend ist. Bei Construction eines brauchbaren Apparates kommt es wie bei Ausarbeitung eines technischen Verfahrens weniger auf das Princip, als auf die praktische Ausführung an. Während der von Konowaloff beschriebene Apparat Jahre lang in den weitesten Kreisen unbekannt geblieben ist, hat der meinige rasch allgemeine Aufnahme gefunden.

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 21, 3339 (1888).



Der Destillirkolben enthält neben dem Thermometer ein capillar ausgezogenes Hahnrohr, welches sowohl Nachfüllung gestattet, als auch zum Durchleiten eines Gasstromes während der Destillation dient. Sämmtliche Verschlüsse erfolgen mit Kautschukstopfen.¹⁾

Während ich sonst bei Vacuumdestillationen niemals Flüssigkeits- oder Metallbäder benutze, die in der That hier in der Regel ganz überflüssig sind, sondern immer Luftbäder in der früher von mir angegebenen

Form²⁾ (bei kleineren Mengen frei schwebende Kupfertiegel), welche auch bei leicht zersetzlichen Substanzen genügenden Schutz gegen Ueberhitzung bieten, habe ich es bei Darstellung des Hydroxylamins wegen der Explosionsgefahr doch vorgezogen, im Wasserbade zu destilliren. Da nach L. de Bruyn die Explosionstemperatur des Hydroxylamins bei ca. 130° liegt, so ist eine Gefahr bei einer *ununterbrochenen* Destillation im Vacuum auf dem Wasserbade ganz ausgeschlossen, indem nämlich das Hydroxylamin unter 22 mm Druck schon bei 56–57° destillirt.

In der That habe ich bei wiederholten Darstellungen niemals eine stürmische Zersetzung bemerkt.

Anstatt das Destillat durch einen erwärmten Kühler zu leiten, wie es L. de Bruyn vorschreibt, und wodurch die Ausbeute weiter

¹⁾ Kautschukstopfen werden jetzt bei Vacuumdestillationen von mir immer benutzt und werden auch bei hohen Temperaturen nicht mehr als Korkstopfen angegriffen, da sie, wenn in geeigneten Abständen eingebracht, von den heissen Dämpfen kaum erreicht werden. Die regelmässige Anwendung der Vacuumdestillation, welche beträchtliche Vortheile bietet, wird sehr erleichtert, wenn man sich eine Serie von Destillirkolben verschiedenen Inhalts aber mit gleich langen und weiten Hälzen und Abflussröhren anfertigen lässt, so dass stets dasselbe Capillarrohr und dieselben Stopfen benutzt werden können. Sehr empfehlenswerth sind auch die neulich von L. Claisen (Ann. d. Chem. 277, 177 [1893]) angegebenen zweihalsigen Siedekolben. In meinem Laboratorium werden unter Luftdruck nur Substanzen von unterhalb 100° liegendem Siedepunkt fractionirt, alle übrigen stets im Vacuum, in welchem sich die Scheidung vollständiger, rascher und mit den geringsten Mengen ausführen lässt.

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 21, 3339 (1888).

vermindert wird, da das Hydroxylamin leicht flüchtig ist und ferner in der Nähe seiner Schmelztemperatur sich rasch zersetzt, habe ich es im Gegentheil als vorthailhaft befunden, Eiswasser durch den Kühler hindurchzuleiten. Obwohl das Hydroxylamin bei ca. 33° schmilzt, erstarrt es doch nach meinen Beobachtungen bei einer 0° nur wenig überschreitenden Temperatur nicht, so dass eine Verstopfung des Kühlers nicht vorkommt. Unter 0° abgekühlte Flüssigkeiten, z. B. Eiskochsalzlösungen, dürfen jedoch zur Speisung des Kühlers nicht benutzt werden, weil alsdann das Hydroxylamin sofort erstarrt.

Der Recipient des Destillationsapparates stand dagegen während der Operation in einer solchen Eiskochsalzmischung, so dass jeder in die Eprouvetten fallende Tropfen alsbald gefror und hierdurch der Zersetzung und Verdampfung entzogen wurde.

Bei dieser Art des Verfahrens erhält man das Hydroxylamin in einer Operation sofort in ganz reinem Zustande, und zwar ungefähr $\frac{9}{10}$ der Gesamtausbeute, ausserdem als Vorlauf eine kleine Menge sehr concentrirter Lösung, durch deren nochmalige Destillation der Rest in festem Zustande abgeschieden werden kann. Bei einem quantitativen Versuche habe ich aus 29 g $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ 9 g reines Hydroxylamin vom richtigen Schmelzpunkt, ungefähr binnen einer Stunde, erhalten, das ist 66 pCt. der Theorie oder annähernd das Vierfache der von L. de Bruyn erzielten Ausbeute. Bei diesem Versuche konnte der Druck zufälligerweise nicht unter 22 mm herabgedrückt werden, bei geringerem Drucke wird die Ausbeute unzweifelhaft noch vorthailhafter ausfallen.¹⁾

Die Angaben de Bruyn's bezüglich der Eigenschaften des Hydroxylamins kann ich bestätigen. Der in langen, farblosen Spiessen krystallisirende Körper schmilzt nach de Bruyn bei 33.05° und siedet unter 22 mm Druck bei 58° . Ich fand für den Schmelzpunkt

¹⁾ Bei einer Herstellung des Hydroxylamins in grösserem Maassstabe, welche vielleicht, namentlich wegen der ausserordentlichen antiseptischen Eigenschaften dieses Körpers, eine Zukunft haben könnte, würde es keine Schwierigkeiten machen, den Methylalkohol auch bei continuirlicher Destillation wiederzugewinnen. Man brauchte nur zwischen den Kühler und den für das Hydroxylamin bestimmten Recipienten eine Abzweigung mit Zweiwegbahn einzuschalten, zum Abziehen des abfliessenden Methylalkohols. Die Destillation würde zuerst unter mässigem Druck (ca. 50—60 mm.) zu erfolgen haben, indem zugleich durch den Kühler eine Kältelösung zu leiten wäre. Bei beginnender Destillation des Hydroxylamins wäre der Druck möglichst zu erniedrigen und zugleich die Kältelösung im Kühler durch Eiswasser zu ersetzen. Hauptsache für eine gute Ausbeute ist, wie gesagt, eine *ununterbrochene* und rasche Destillation bei geringstem Druck.

mit eingesenktem Thermometer 32—33°, im Capillarrohr 33—34°, den Siedepunkt unter ca. 22 mm bei 56—57°. Verflüssigt, kann das Hydroxylamin in der Ruhe auf 0° abgekühlt werden, ohne zu erstarren, wird aber, heftig erschüttert, fest. Im starren Zustande habe ich eine Zersetzung nicht wahrgenommen. Auch flüssig, scheint bei 0° Zersetzung kaum zu erfolgen, bei 10° ist dieselbe schon durch beginnende Bläschenbildung bemerkbar und bei über 20° erfolgt eine continuirliche Gasentwicklung (wesentlich Stickstoff), die um so lebhafter wird, je mehr die Temperatur steigt. Bei warmer Sommerzeit lässt sich daher das Hydroxylamin nicht lange ganz unzersetzt aufbewahren. Eine Probe von ca. 10 g, in einem locker verschlossenen Probirglas aufgehoben, war im Juli, nach Verlauf von 8 Tagen, selbst bei —6° nicht mehr zum Erstarren zu bringen, dagegen explodirte sie noch beim Erhitzen, obwohl etwas minder heftig als frisch dargestellte Substanz.¹⁾ Wenn frisch, detonirt ein im Probirglas über der nackten Flamme erhitzter Tropfen mit dem Getöse eines Kanonenschusses.

Einige volumetrische und auch spectrometrische Bestimmungen des Hydroxylamins sind ebenfalls schon in der Abhandlung des Hrn. de Bruyn enthalten, zum Theil nach Beobachtungen von Eykman, und sie stimmen im Ganzen ziemlich befriedigend mit meinen unten mitgetheilten Messungen überein. Während die Feststellung des Brechungsindex auch bei etwas erhöhter Temperatur, ungeachtet der Gasentwicklung, nach der prismatischen Methode ganz scharf ausführbar ist, bildet die genaue Bestimmung der Dichte im Pyknometer, wegen der Bläschenbildung, schon bei etwas über 10° Schwierigkeiten, auf welche auch de Bruyn und Eykman gestossen sind. Immerhin werden hierdurch die spectrometrisch wichtigsten Endresultate, die Molecularrefraction und -dispersion, nicht in irgend welchem in Belang kommenden Maasse beeinträchtigt²⁾. Die Ergebnisse meiner Messungen enthält die folgende Zusammenstellung.

¹⁾ In Metallgefäßen ist das Hydroxylamin vielleicht haltbarer, da nach de Bruyn die Glassubstanz angegriffen und dadurch die Zersetzung beschleunigt wird. Versuche hierüber habe ich nicht angestellt.

²⁾ Bei einer Temperatur von 23.5° ergab sich die Dichte, direct gemessen, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, zu 1.2044. Das zu dieser Bestimmung frisch dargestellte Präparat wurde hierauf anderen Tages nochmals im Vacuum rectificirt und, nachdem der Schmelzpunkt unverändert befunden war, die Dichtemessungen bei 0° und bei +10° wiederholt. Aus diesen Bestimmungen wurde die Dichte für die Temperatur 23.5° extrapoliert, indem man den mittleren Ausdehnungscoefficienten des Wassers zu Grunde legte, also annahm, dass sich für je 1° das specifische Gewicht um ca. 0.001 ändert. So ergab sich für 23.5° die Dichte zu 1.2021. Welche der beiden Bestimmungen der Wahrheit näher kommt, ist schwer zu entscheiden. Dass beide derselben nahe liegen, wird aus ihrer hinreichenden Ueberein-

Dichte		Brechungsindices n bei 23°.5			
d_4^0	d_4^{10}	Li	H α	Na	
1.2255	1.2156	1.43754	1.43801	1.44047	
	$d_4^{23.5}$	Tl	H β	H γ	
	1.2044	1.44328	1.44652	1.45137	
\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2180	0.2190	0.0057	7.193	7.228	0.190

Die in der obigen Tabelle vereinigten Resultate sollen erst im Zusammenhang mit dem Folgenden discutirt werden. Nur auf eins sei hier aufmerksam gemacht. Als Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha =$

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \right) \frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$$

ist der Werth 0.19 gefunden worden, wonach die Verbindung H_2NOH eine auffallend geringe Farbenzerstreuung ausübt. In der That habe ich früher¹⁾ dieselbe Zahl als die Atomdispersion für den Stickstoff selbst im Triäthylamin festgestellt, sodass also die vier übrigen Atome OH_2 im Hydroxylamin anscheinend gar kein Zerstreungsvermögen besitzen würden. Die Ursache dieser frappanten Erscheinung liegt darin, dass, wie ich seiner Zeit eingehend nachweisen werde, die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs sehr abhängig sind von der Art der Elemente, mit denen derselbe verbunden ist, dass diese Constanten am grössten sind für den mit Kohlenstoff gesättigten Stickstoff, viel geringer für den mit Wasserstoff und Sauerstoff verketteten. Im Hydroxylamin

stimmung um so wahrscheinlicher. Hr. Eykman giebt $d_4^0 = 1.227$ an, (also höher als der von mir bei 0° gefundene Werth 1.2255) und $d_4^{10} = 1.204$. Hieraus würde sich $d_4^{23.5} = 1.219$ ergeben. Setzt man in den Werth für die Molecularrefraction $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ anstatt des direct beobachteten Werthes für $d_4^{23.5}$ den aus meinen Messungen extrapolierten ein, so ergiebt sich $\mathfrak{M}_\alpha = 7.207$ und $\mathfrak{M}_{Na} = 7.242$ anstatt den in der Tabelle enthaltenen 7.193 und 7.228. Aus den von Hrn. Eykman bestimmten Brechungsindices und Dichten bei 14° und bei 40° folgt für die Molecularrefraction \mathfrak{M}_α bei 23.5° der Werth 7.11, welche Zahl mit der von mir gefundenen 7.19 ebenfalls vollkommen hinreichend übereinstimmt.

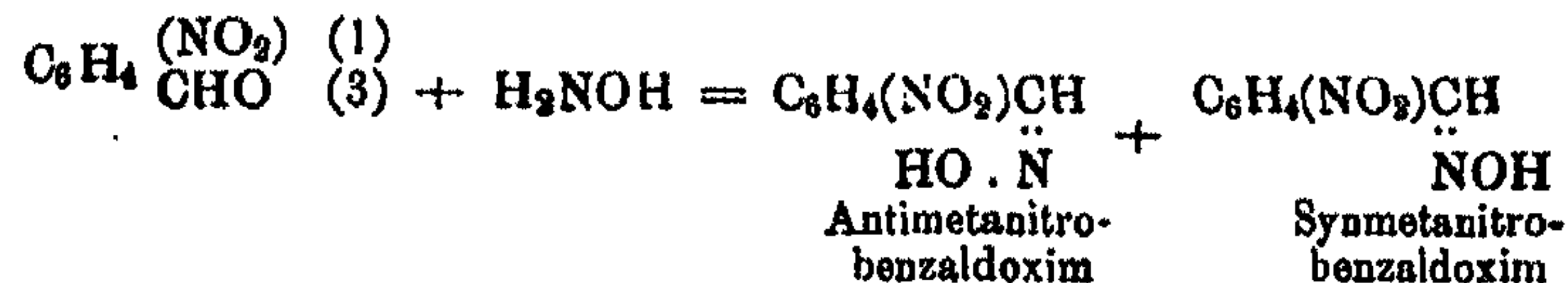
Es sei mir gestattet, hier noch auf einen Punkt hinzuweisen. Hr. Eykman giebt, wie auch vereinzelte andere Autoren, die Molecularrefraction noch immer in Bezug auf den Cauchy'schen sogen. Refractionscoefficienten A an. Nachdem ich schon vor mehreren Jahren (Ann. d. Chem. 235, 1 und 236, 233^m (1886)) in unbestrittener Weise nachgewiesen habe, dass dem vermeintlich dispersionsfreien Cauchy'schen Werthe A ganz und gar nicht diese ihm zugeschriebene Bedeutung eines Brechungsindex für unendlich grosse Wellen zukommt, sondern dass derselbe eine physikalisch vollkommen gegenstandslose Zahl darstellt, scheint es mir nun doch an der Zeit, diese illusorische Grösse endlich aufzugeben.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeit-schr. f. physikal. Chem., 7, 174 (1891).

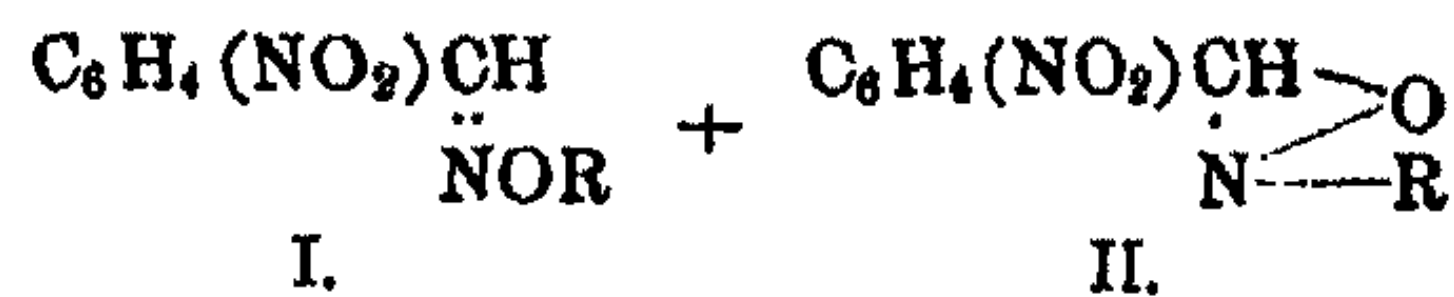
besitzt daher der Stickstoff ein viel kleineres Zerstreungs- und auch ein beträchtlich geringeres Brechungsvermögen als im Triäthylamin, in welchem er mit drei Kohlenstoffatomen combinirt ist.

Wir wenden uns nun zu dem Methyl- und Aethylhydroxylamin, RNHOH. Ueber die Gewinnung und die Umsetzungen dieser interessanten Körper wird Hr. Dr. Kjellin in einer besonderen Abhandlung eingehender berichten¹⁾, ich beschränke mich hier in Bezug auf die Darstellung auf das Folgende.

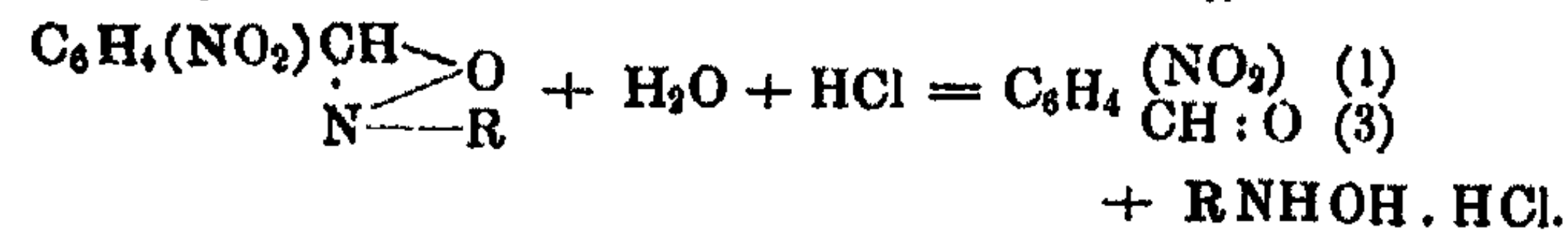
Durch Behandlung von Metanitrobenzaldehyd mit der gewöhnlichen Hydroxylaminmischung erhält man:



Die in bekannter Weise abgeschiedene Syn-Verbindung wird mittels Natriumalkoholat und Jodalkyl übergeführt in eine Mischung des Sauerstoff- und Stickstoffäthers:



Die Trennung erfolgt durch Dampfdestillation, wobei sich der ölförmige Aether I verflüchtigt. Die zurückbleibende krystallinische Verbindung II wird mit rauchender Salzsäure zerlegt:



Das ölförmige Hydrochlorid des Alkylhydroxylamins wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und wie das salzsaure Hydroxylamin mit Natriummethylat zerlegt und in vacuo fractionirt.

Das freie β -Methylhydroxylamin, $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{OH}$, bildet eine in farblosen Nadeln krystallisirende, dem Hydroxylamin ähnliche Verbindung, welche sich einige Tage, aber nicht länger im festen und unzersetzten Zustande aufbewahren lässt. Der Schmelzpunkt wurde mit eingesenktem Thermometer bei ca. 35° , im Capillarrohr bei $41-42^\circ$ gefunden, der Erstarrungspunkt liegt bei ca. 20° .

Die verflüssigte Substanz lässt sich bei dieser letzteren Temperatur Stunden lang im überschmolzenen Zustande und unzersetzt erhalten, wenn Erschütterung vermieden wird, was der genauen Feststellung der physikalischen Constanten sehr förderlich gewesen ist.

¹⁾ Dies ist inzwischen in einer im letzten Hefte dieser Berichte, S. 2377, abgedruckten Mittheilung geschehen.

Sie ist im Vacuum unzersetzlich flüchtig und destillirt unter 16 mm Druck bei 61—62°. Die folgenden Bestimmungen wurden sofort nach der Darstellung des Körpers vorgenommen.

Dichte d_4^{20}	Brechungsindices n bei 20°				
	Li	H_α	Na	Tl	H_γ
1.0003	1.41374	1.41415	1.41638	1.41888	1.42639
n_α	n_{Na}	$n_\gamma - n_\alpha$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
0.2499	0.2511	0.0064	11.74	11.80	0.31

Das β -Aethylhydroxylamin, auf demselben Wege wie die Methylverbindung gewonnen, wird bei der Destillation im Vacuum nicht tropfbar flüssig erhalten, sondern sublimirt im festen Zustande, sodass der Siedepunkt nicht bestimmt werden konnte¹⁾. Es bildet lange, farblose Prismen, die aber, wenn die Sublimation nicht bei sehr geringem Druck erfolgte, mit einem gelblichen, öligen Zersetzungsproduct durchtränkt sind. Die zur physikalischen Untersuchung benutzte Probe wurde aus Lignoïn, worin der Körper in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich ist, umkrystallisirt und auf Thontellern im Vacuum getrocknet. Die so frisch dargestellte, in prächtigen Spiessen krystallisirte Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 58° und ist ganz farblos, wird jedoch sehr rasch, auch im Dunkeln, wieder gelb. Sie ist viel leichter zersetzlich als die Methylverbindung, namentlich in der Wärme und wird daher auch nur in recht bescheidener Ausbeute erhalten. Es standen mir zur physikalischen Untersuchung nur ca. 1.5 g zur Verfügung. Die Messungen wurden auch noch dadurch erschwert, dass die geschmolzene Substanz unterhalb des Schmelzpunktes sofort erstarrt, sodass die Beobachtungen bei einer sehr hohen Temperatur vorgenommen werden mussten. Alle diese Umstände beeinträchtigen die Genauigkeit der Messungen. Da die Substanz so unbeständig ist, dass sie sich schon nach ca. 24 Stunden spontan verschmiert, so wurde natürlich zur physikalischen Untersuchung eine unmittelbar vorher dargestellte Probe benutzt. Folgendes sind die Resultate der Messungen:

Dichte $d_4^{63.9}$	Brechungsindices n bei 63.9°				
	Li	H_α ²⁾	Na	Tl	H_γ ²⁾
0.9079	1.41358	1.41381	1.41519	1.41807	1.42463
n_α	n_{Na}	$n_\gamma - n_\alpha$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
0.2751	0.2759	0.0063	16.78	16.83	0.39

¹⁾ Eine eigentliche Destillation kann zwar auch bewerkstelligt werden, aber nur unter sehr starker Zersetzung.

²⁾ H_α interpolirt nach Cauchy aus Li und Na. H_γ extrapolirt mittels der Brechungsindices des Methylhydroxylamins (vergl. diese Berichte 24, 3721 [1891]).

Um die Zuverlässigkeit der gefundenen Molecularrefractionen und Moleculardispersionen des Hydroxylamins und seiner Homologen zu prüfen, bietet sich ein Weg, indem man die Refractions- und Dispersionswerthe r_α und r_{Na} beziehungsweise $r_\gamma - r_\alpha$ für das Increment CH_2 zu den beobachteten spectrometrischen Constanten M_α , M_{Na} und $M_\gamma - M_\alpha$ des Hydroxylamins und des Methylhydroxylamins addirt, respective von den Werthen des letzteren Körpers subtrahirt. Auf solche Weise ergibt sich die folgende Tabelle:

für C	$r_\alpha = 2.965$	$r_{Na} = 2.501$	$r_\gamma - r_\alpha = 0.039$
» H ₂	$r_\alpha = 2.206$	$r_{Na} = 2.102$	$r_\gamma - r_\alpha = 0.072$
» CH ₂	$M_\alpha = 4.571$	$M_{Na} = 4.603$	$M_\gamma - M_\alpha = 0.111$
» H ₂ NOH	gef. $M_\alpha = 7.193$	$M_{Na} = 7.228$	$M_\gamma - M_\alpha = 0.190$
für CH ₃ HNOH	ber. $M_\alpha = 11.764$	$M_{Na} = 11.831$	$M_\gamma - M_\alpha = 0.301$
»	gef. » = 11.74	» = 11.80	» = 0.31
» C ₂ H ₅ .HNOH	ber. » = 16.335	» = 16.434	» = 0.402
»	gef. » = 16.78	» = 16.93	» = 0.39
» H ₂ NOH	ber. » = 7.17	» = 7.20	» = 0.20
»	gef. » = 7.193	» = 7.228	» = 0.190

Eine Durchsicht des unteren Theiles dieser Tabelle lehrt, dass für das Methylhydroxylamin und das Hydroxylamin die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Constanten eine ganz ausgezeichnete ist. Auch bei dem Aethylhydroxylamin dürfen die Differenzen als verhältnissmässig gering bezeichnet werden, wenn man die kleine Menge der disponiblen Substanz, ihre Unbeständigkeit, insbesondere aber den Umstand in Betracht zieht, dass die Versuchstemperatur hier um mehr als 40° höher lag als bei den beiden anderen Substanzen. Da das Refractionsmaass $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ mit wachsender Temperatur fast immer ansteigende Werthe ergibt, so sollten dieselben bei dem Aethylhydroxylamin etwas zu gross ausgefallen sein, wie es auch thatsächlich gegenüber den anderen, für ca. 20° bestimmten Constanten der Fall ist.

Bei der Ableitung der »berechneten« Werthe in der vorstehenden Tabelle wurde die stillschweigende Annahme gemacht, dass in der homologen Reihe der Hydroxylamine dem Increment CH_2 dieselben spectrometrischen Aequivalente zukommen wie in den homologen Reihen der stickstofffreien Verbindungen. Da dies nun thatsächlich bei anderweitigen homologen Stickstoffverbindungen — wie ich mich inzwischen überzeugt habe — der Fall ist, so kann nicht bezweifelt werden, dass es auch bei den Hydroxylaminen zutrifft.

Auf Grund dieses Umstandes lässt sich nun aus den Molecularconstanten des Hydroxylamins H_2NO und seiner Homologen RH_2NO die Atomrefraction des Sauerstoffs in dieser Art von Verbindungen

ableiten, indem man von jenen Werthen die Molecularconstanten von H_3N resp. RH_2N , also die des Ammoniaks und der primären Amine abzieht.

Das hier in Betracht kommende Methyl- und Aethylamin habe ich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht direct untersucht, wohl aber die nächsthöheren Homologen, aus denen sich die spectrometrischen Werthe der beiden ersten Glieder mit Hilfe der optischen Aequivalente für den Zuwachs von CH_2 feststellen lassen. Aus den Beobachtungen für Propyl-, Isopropyl-, secund. Butyl-, Isobutyl- und Isoamylamin, welche später zur Veröffentlichung kommen sollen, ergeben sich unter Anwendung eines geeigneten Ausgleichsverfahrens die im Folgenden benutzten Mittelwerthe des Methyl- und Aethylamins.

Für das Ammoniakgas findet man die Molecularrefraction in Bezug auf Natriumlicht aus den bereits früher von mir berechneten Messungen von Biot und Arago und von Dulong für weisses Licht und von Mascart und von Lorenz für die D-Linie, aus welchen gut übereinstimmende Beobachtungen das Mittel als Werth für die Molecularrefraction $\left(\frac{n_{\text{Na}}^2 - 1}{n_{\text{Na}}^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_{\text{Na}}$ angenommen werden kann¹⁾.

Aus den Bestimmungen von Lorenz ergibt sich auch die Dispersion des Ammoniakgases zwischen der Na- und Li-Linie, woraus sich der Werth \mathfrak{M}_λ ableiten lässt. Die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ des Ammoniaks folgt endlich aus derjenigen des Methylamins, durch Subtraction des Werthes $r_\gamma - r_\alpha = 0.111$ für CH_2 .

Die Atomrefraction und -dispersion des Sauerstoffs in der Hydroxylaminreihe erhellt nunmehr aus der nachstehenden Tabelle.

		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Hydroxylamin	H_3NO	7.19	7.23	0.19
Ammoniak	H_3N	5.63	5.65	0.18
Sauerstoff	O	1.56	1.58	0.01
Methylhydroxylamin	$\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{NO}$	11.74	11.80	0.31
Methylamin	$\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{N}$	10.23	10.25	0.29
Sauerstoff	O	1.51	1.55	0.02
Aethylhydroxylamin	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{NO}$	16.78	16.83	0.39
Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{N}$	14.80	14.85	0.40
Sauerstoff	O	1.98	1.98	— 0.01

¹⁾ J. W. Brühl, über die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung; Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 25 (1891). Es ist a. a. O. nachgewiesen worden, dass eine spectrometrische Vergleichung zwischen gasförmigen und flüssigen Körpern, wie im Folgenden geschieht, auf Grund der Constante $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ zulässig ist, nicht aber in Bezug auf den älteren Maassausdruck $(n - 1) \frac{P}{d}$.

Die aus den beiden ersten Serien sich ergebenden Atomrefractionen für den Sauerstoff, sowohl für die Wasserstofflinie α , als auch für Na-Licht, zeigen eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung. Merkwürdig grösser sind die aus dem letzten Paare sich ableitenden Refractionen. Es rührt dies natürlich von der vorher besprochenen minderen Genauigkeit der Constanten bei dem Aethylhydroxylamin und der verschiedenen Versuchstemperatur her. Die Atomdispersion ergibt sich aus allen drei Serien als ausserordentlich klein. Dass sie aus dem Aethylhydroxylamin sogar negativ wird, ist selbstredend nur ein weiteres Sympton der eben erwähnten Verhältnisse. Anstatt die bei dem Aethylhydroxylamin unzweifelhaft grösseren Versuchsfehler auf die Constanten für das Sauerstoffatom abzuwälzen, ist es gerechtfertigter, auf die Benutzung des letzten Vergleichspaares ganz zu verzichten¹⁾. Aus den beiden ersten Serien ergeben sich dann im Mittel folgende Atomconstanten für den Sauerstoff

r_{α}	r_{Na}	$r_{\gamma} - r_{\alpha}$
1.535	1.565	0.015.

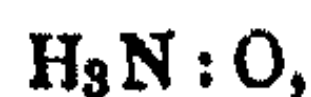
Diese Zahlen stimmen nun in ganz auffälliger Weise mit denjenigen überein, welche dem Sauerstoffatom im Wasser und in den organischen Hydroxylverbindungen zukommen:

im Wasser	1.484	1.606	0.018
in organ. Hydroxylverbindungen	1.506	1.521	0.019

entfernen sich dagegen gänzlich von denen des doppelt gebundenen Carbonylsauerstoffs in den organischen Körpern und von denen des gleichartig verketteten Sauerstoffs im Stickoxyd:

im Carbonyl	2.328	2.287	0.086
im Stickoxyd	—	2.26 ²⁾	—

Hieraus ergibt sich eine wichtige Consequenz in Bezug auf die Constitution der Hydroxylamine und der Oxime. Es wird nämlich die von manchen Seiten geäusserte Annahme, das Hydroxylamin besitze die Constitution



sei also ein Derivat fünfwerthigen Stickstoffs, hinfällig. Das ganze spectrometrische Verhalten der Hydroxylamine bestätigte vielmehr die auch aus chemischen Gründen wahrscheinliche Anwesenheit einer

¹⁾ Man könnte auch die Constanten des Aethylhydroxylamins corrigiren, indem man zu denjenigen des nächst niederen Homologen die spectrometrischen Aequivalente für CH_2 addirt. Durch Heranziehung der so verbesserten Werthe würde aber das Endresultat nicht merklich geändert.

²⁾ Berechnet aus $4.47 - 2.21$, d. h. Mol.-Refr. des Stickoxyds minus der halben Mol.-Refr. des freien Stickstoffgases. Zur Ableitung der fehlenden Werthe für r_{α} und $r_{\gamma} - r_{\alpha}$ mangeln die experimentellen Daten. Vergl. meine oben citirte Arbeit über die Gase.

Hydroxylgruppe. Es dürfte dies meines Wissens die erste physikalisch-chemische Bestätigung der gewöhnlich gebräuchlichen Hydroxylaminformel



sein.

Auf Grund der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass den Wasserstoffatomen in den Hydroxylaminen dieselben spectrometrischen Werthe zukommen, welche dieses einwerthige Element in allen übrigen anorganischen und organischen Verbindungen und auch im freien Wasserstoffgase besitzt, lässt sich nunmehr die Atomrefraction und -dispersion des Stickstoffs in den Hydroxylaminen ableiten, indem wir für den Sauerstoff in der Bindungsform



die vorher abgeleiteten Mittelwerthe einführen:

		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Hydroxylamin	H_2NOH	7.193	7.228	0.190
	H_3O	4.844	4.718	0.123
	N	2.349	2.510	0.067
Methylhydroxylamin	$\text{CH}_3 \cdot \text{HNOH}$	11.740	11.800	0.310
	CH_5O	9.415	9.321	0.234
	N	2.325	2.479	0.076

Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffatoms in den beiden Hydroxylaminen oder in den Bindungsformen



sind augenscheinlich fast identisch und sie fallen bemerkenswerther Weise auch nahezu vollständig zusammen mit denjenigen, welche sich aus dem Ammoniak ableiten lassen:

		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Ammoniak	H_2N	5.630	5.650	0.180
	H_3	3.309	3.153	0.108
	N	2.321	2.497	0.072

Wir dürfen daher die Mittelwerthe aus allen drei Serien als die der Wahrheit jedenfalls sehr nahe kommenden spectrometrischen Constanten des Stickstoffatoms im Ammoniak und den Hydroxylaminen, welchem Atom das Symbol



beigelegt sein möge, annehmen, und zwar:

$$\text{H}_2\text{N}-\text{O} = \begin{array}{ccc} r_\alpha & r_{\text{Na}} & r_\gamma - r_\alpha \\ 2.332 & 2.495 & 0.072 \end{array}$$

Nachdem wir im vorstehenden für die Hydroxylamine die spectrometrischen Constanten sowohl des Sauerstoffs als auch des Stickstoffs

abgeleitet haben, liegen nunmehr, und zwar jetzt erst, alle Elemente in unserer Hand, zur Beantwortung der fundamentalen Frage, ob in den Oximen



der doppelten Bindung spectrometrisch in Betracht fallende Inermente zukommen.

Dieser wichtige Gegenstand soll in einer späteren Mittheilung behandelt werden.

Heidelberg, im October 1893.

485. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle: Die Chemie der Pflanzenfasern. Cellulosen, Oxycellulosen, Lignocellulosen. (Eingegangen am 5. October).

In einer Reihe von Abhandlungen 1880—93 haben wir uns mit speciellen Punkten in der Chemie der Bestandtheile der Pflanzenfasern beschäftigt. Unsere neueren Untersuchungen haben Thatsachen ergeben, die es uns ermöglichen, jene früheren Arbeiten zu einer vollständigeren Beschreibung der Lignocellulosen zusammenzufassen und gleichzeitig über den wahrscheinlichen Zusammenhang des Processes der Holzbildung mit der allgemeinen Chemie der Cellulosen durch deren oxydirte Abkömmlinge oder Oxycellulosen, Rechenschaft zu geben.

Ohne irgend welche endgültigen Schlüsse betreffs der genetischen Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern dieser verschiedenen Gruppen zu ziehen, werden wir im Stande sein, zu zeigen, dass in der Jutfaser, dem einfachsten Typus der Verholzung, die charakteristische Keto-*R*-Hexengruppe mit der normalen Cellulose der Faser durch eine Reihe von oxydirten und condensirten Abkömmlingen verknüpft ist, welche in ihrer constitutionellen Beschaffenheit einerseits mit der Cellulose und andererseits mit dem *R*-Hexenbestandtheil in solcher Beziehung stehen, dass dadurch die Annahme einer Reihe von Uebergängen aus dem einen äussersten Gliede zum andern nahe gelegt wird.

Wie bekannt, werden die nicht celluloseartigen Bestandtheile der Jute durch verschiedene Behandlungsweisen, welche die Cellulose mehr oder weniger unangegriffen lassen, in lösliche Derivate umgewandelt. So werden die Keto-*R*-Hexengruppen durch Chlorgas in Chinonchloride übergeführt, welche in Natriumsulfitlösung löslich sind. Der bei dieser Behandlung verbleibende Rückstand ist eine glänzend weisse Cellulose, welche die äusseren Eigenschaften der ursprünglichen Faser beibehalten hat und deren Menge 75—80 pCt. vom anfänglichen

Gewicht beträgt.¹⁾ Brom (als Bromwasser) wirkt viel weniger vollständig ein. Wenn man die Substanz einige Stunden lang diesem Reagens aussetzt und die bromirte Faser alsdann mit verdünnter Alkalilösung kocht, so bleibt ein grosser Theil der Nichtcellulose zurück; es ist nothwendig, diese Behandlung ein oder zweimal zu wiederholen, bis man zu einer reinen Cellulose gelangt. Wenn man sie auf diese Weise dargestellt hat, so ist sie gewöhnlich viel mehr zerfasert als nach einmaliger Behandlung mit Chlor, und ihre Menge beträgt 72—75 pCt. Diese verminderte Ausbeute rührt von einer nebenher verlaufenden Oxydation und Hydrolyse eines Bestandtheiles her, den wir im Folgenden als β -Cellulose beschreiben werden.

Ausser diesen Einwirkungen der Halogene giebt es noch andere Prozesse, bei welchen die Nichtcellulose durch einmalige Behandlung angegriffen und aufgelöst wird. Wir führen von diesen zwei als typisch und von ganz entgegengesetztem Charakter an: a) Digestion mit verdünnter Salpetersäure bei 70—80°²⁾ und b) Digestion mit Lösungen der Bisulfit bei 130—150°. Der bei diesen Behandlungen erhaltene Rückstand besteht aus einer Cellulose, die eine zerfaserte Masse oder einen Brei darstellt, und deren Menge 60—63 pCt. vom Gewicht der Faser beträgt. Diese widerstandsfähigere Cellulose werden wir als Cellulose α beschreiben.

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal dieser beiden Cellulosen von einander bildet die Anwesenheit von Methoxylgruppen in der β -Cellulose (s. u.). Gegenwärtig aber beschäftigt uns mehr ihre gemeinsame Unterscheidung von der typischen Baumwollcellulose. Die Jute-cellulose, wie man sie auch dargestellt hat, besitzt stets die Zusammensetzung einer Oxycellulose, d. h. ihr Kohlenstoffgehalt beträgt 43 pCt. oder weniger und ihre Reactionen zeigen das Vorhandensein keton- oder aldehydartig gebundener Sauerstoffatome an.

Wir sind jetzt im Stande einen endgültigern Beweis für ihre constitutionelle Verwandtschaft mit den Oxycellulosen zu liefern und zwar durch die Resultate einer neuen Hydrolyse dieser Gruppe von Verbindungen, welche in der Behandlung mit einem Reagens besteht, das man durch Sättigen einer wässrigen Schwefelsäure von 1.5 spec. Gew. mit Salzsäuregas erhält.³⁾ In dieser Säure lösen sich die Oxycellulosen vollständig auf und nach dem Verdünnen und Destilliren

¹⁾ Wir haben diese Cellulose bei verschiedenen Gelegenheiten analysirt und gefunden, dass sie einheitliche Zahlen liefert, nämlich C 42—43 pCt., H 6.0 pCt. (Chem. Soc. J. 41, 104).

²⁾ Diese Berichte 24, 1186 und 1772.

³⁾ Das Reagens lässt sich sehr bequem herstellen durch Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure, 52 ccm, wässriger Chlorwasserstoffsäure, 23 ccm, und Wasser, 25 ccm. Beim spec. Gew. 1.56 enthält diese Säure 57.3 pCt. H₂SO₄ und 5.5 pCt. HCl.

erhält man grössere Mengen von Furfurol. Wir haben die Ausbeute an diesem Aldehyd aus solchen »Cellulosen« bestimmt, welche, wie wir vorher angegeben haben, von dem normalen Typus verschieden sind.

	Furfurol
Stroh-Cellulose	lieferte 14.5 pCt.
Holz- »	» 6.5 »
Jute- » (Chlormethode)	» 6.0 »
Jute- » (Salpetersäuremethode) »	» 6.0 »

Diese Quantitäten sind beträchtlich und reichen hin, um Verschiedenheiten in der Constitution anzuzeigen.

Wir haben dann die typischen Cellulosen vom normalen und widerstandsfähigeren Typus, d. h. widerstandsfähig gegen die Oxydation und Hydrolyse, untersucht. Im Folgenden sind die erhaltenen Ausbeuten angegeben.

	Cellulosen	Furfurol
Durch alkalische Hydrolyse und Hypochlorit-Oxydation gebleichte Fasern.	Baumwolle lieferte	0.2 pCt.
	Flachs »	0.7 »
	Rhea »	0.5 »

In diesen Fällen waren die Cellulosen durch das Reagens zersert, aber nur theilweise gelöst. Es scheint, dass die Ausbeuten an Furfurol dem Grade der Oxydation der Cellulosen, welche den Process des Bleichens oder der Reinigung begleitet, proportional sind. Um dies nachzuweisen, oxydirten wir Baumwolle stufenweise durch eine Methode, welche eine genauere Controlle zulässt, als die früher angewandten Behandlungsweisen, nämlich durch Chromsäure in verdünnter Lösung bei Gegenwart einer dem resultirenden Chromoxyd äquivalenten Menge Schwefelsäure. Die Producte wurden mit dem Reagens digerirt und die Lösungen nach dem Verdünnen zur Furfurolbestimmung destillirt. Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

Gewicht der Baumwolle	Gewicht des CrO ₃	Volum der Lösung	Oxycellulose pCt.	Ausbeute an Furfurol
a) 4.7	1.5 g	70 ccm	93.0	4.1
b) 4.7	3.0 c	90 c	87.0	6.3
c) 4.7	4.5 »	110 c	82.3	8.2

Die Oxycellulose c war durch das Reagens vollständig gelöst, b und a unvollständig. Im Specimen c wurden bei der Elementaranalyse 41.9 pCt. Kohlenstoff gefunden.

Um diese Verwandtschaftsbeziehungen weiter aufzuklären, haben wir die Oxydation anderer typischer Kohlenhydrate, jedoch mit niedrigerem Moleculargewicht studirt. Stärke, Rohrzucker und Milchezucker wurden mit Chromsäure in verdünnter Lösung in der Kälte und bei Gegenwart von Schwefelsäure in äquivalenter Menge oxydirt. Die angewandten Chromsäuremengen (als K₂Cr₂O₇ gewogen) ent-

sprachen 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff auf ein Moleculargewicht $C_6H_{12}O_6$ (= 180). Nach Beendigung der Oxydation wurden die Producte der hydrolytischen Destillation unterworfen und das Furfurol in den Destillaten geschätzt.

Kohlenhydrat	Gewicht	In Oxydation angewandtes $K_2Cr_2O_7$	Ausbeute an Furfurol in Procenten des ursprüng- lichen Kohlenhydrats	
			(1)	(2)
Milchzucker	5.5 g	3.0	6.2	6.6
	5.5 g	6.0	10.5	
	5.5 g	9.0	10.0	
Rohrzucker	5.5 g	3.0	4.0	
	5.5 g	6.0	7.0	
Stärke	5.5 g	9.0	11.0	
vorher mit Wasser aufgequollen	5.5 g	9.0	10.3	

Es scheint also allgemein anzunehmen zu sein, dass die Hexosen oder die direct von ihnen derivirenden Kohlenhydrate durch geregelte Oxydation in Producte übergeführt werden, welche bei der Hydrolyse Furfurol liefern. Es ist selbstverständlich möglich, dass die Bildung einer Pentose derjenigen des Furfurols vorausgehen kann, und wenn das der Fall ist, so werden in diesem Sinne die Pentosen aus den Hexosen durch Oxydation gebildet. Die Frage soll weiter untersucht werden; doch ist es wichtig, schon jetzt darauf hinzuweisen, dass die Bildung von Furfurol aus einem Kohlenhydrat durch Hydrolyse keine endgültige Entscheidung bezüglich der Hexose- oder Pentoseconfiguration der Ausgangssubstanz liefert.

Durch diese Resultate ist also die Oxydation der Hexosen und ihrer Derivate im Allgemeinen und die der normalen Cellulose im Besonderen direct verknüpft mit der Entstehung eines Furfurol liefernden Kohlenhydrats, und es erscheint daher wahrscheinlich, dass diese beiden Gruppen »natürlicher« Producte auch in der Pflanze in einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen. Es giebt noch eine grosse Zahl ebendahin deutender Anzeichen für das Vorhandensein einer solchen Beziehung; da jedoch der Zweck dieser Mittheilung ein beschränkter ist, so werden wir es nicht versuchen, physiologische Gesichtspunkte zu behandeln.

Wir haben schon festgestellt, dass die Jute cellulose nach ihrer I-olirung durch den Chlorirungsprocess noch ein gemischtes Product darstellt, und die Thatsache, dass die Ausbeute je nach den allgemein angewandten Methoden wechselt, rechtfertigt die schon angeführte Eintheilung in Cellulose α , welche 60—63 pCt., und in Cellulose β , welche 15—20 pCt. von der Faser ausmacht.

Nachdem wir die Bildung von Derivaten, welche die Methylgruppe enthalten, bei verschiedenen Zersetzungen der verholzten

Fasern und der gereinigten Cellulosen beobachtet hatten, wurden wir dazu geführt, einige dieser Producte auf das Vorhandensein von Methoxylen zu prüfen.

Wir haben nach der bekannten Methode quantitative Bestimmungen des Methoxyls in den Jutecellulosen ausgeführt und finden in der durch den Chlorirungsprocess isolirten Cellulose, d. h. in dem Gemenge von α - und β -Cellulose 1.2 pCt. OCH_3 , in der mit verdünnter Salpetersäure und mit Bisulfiten behandelten Cellulose, d. h. in der α -Cellulose dagegen ist kein Methoxyl enthalten. Da nun die Cellulose β ungefähr ein Fünftel von dem im ersteren Falle untersuchten Cellulosegemenge ausmacht, so berechnet sich der Gehalt derselben zu $5 \times 1.2 = 6$ pCt. OCH_3 .

Wenn man diese Cellulose β durch die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ ausdrückt, (C = 42.8 pCt.), entsprechend der Zusammensetzung des Gemenges, so lässt sich das Resultat in folgender Weise ausdrücken.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{29}O_{15} \cdot OCH_3$.
Procento: OCH_3 6.1.
Gef. » » 6.0.

Wir haben also hier eine Fasercellulose, die sich beschreiben lässt als ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydation und Hydrolyse — denn sie ist nach Behandlungen dieser Art unverändert erhalten geblieben — und eine ätherartige Alkylgruppe enthaltend. Unsere Ansichten über die Constitution der Cellulosen als einer Gruppe müssen demnach eine entsprechende Erweiterung erfahren.

Betreffs der Zusammensetzung und Constitution der Jutfaser erübrigt nun noch die Besprechung der nicht celluloseartigen Gruppen und die Verwerthung der obigen Resultate, um den Zusammenhang dieser Gruppen mit der Cellulose darzuthun.

Es erscheint uns zweckmässig, eine kurze Feststellung der numerischen Daten zu geben, welche von Zeit zu Zeit festgestellt worden sind, und aus denen wir die einfachere und vollständigere Anschauung bezüglich der Constitution dieser Gruppe natürlicher Producte ableiten werden.

a) Empirische Analyse. In normalen Proben von Fasern beträgt der Kohlenstoffgehalt 46—47 pCt. und die empirische Formel $n(C_{12}H_{18}O_9)$ drückt annähernd die mittlere Zusammensetzung der »organischen« Bestandtheile der Faser aus.

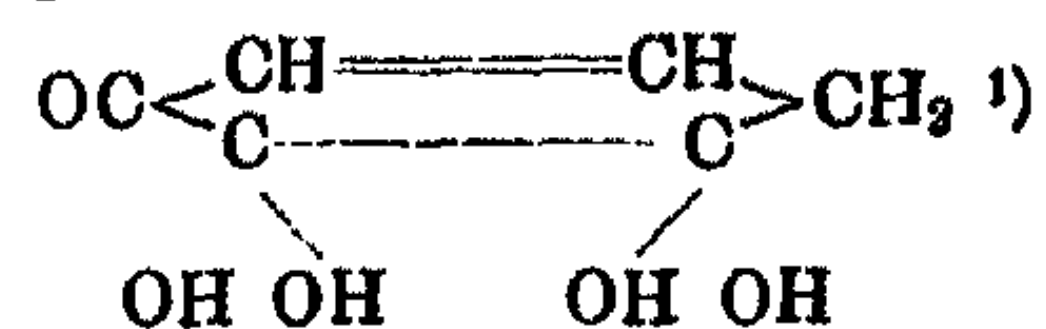
b) Hydrolyse. Die Alkalien und beständigeren Säuren in verdünnter Lösung greifen die Faser als ein Ganzes an; die in Lösung gehenden Antheile haben dieselbe empirische Zusammensetzung und dieselben Reactionen wie die ursprüngliche Faser, und der faserartige Rückstand ist, obwohl er eine Structuränderung erfahren haben mag, in ähnlicher Weise charakterisirt.

Wir haben aus den löslichen Producten eine Reihe von Osazonen dargestellt, welche wohlcharakterisirte und aus Toluol krystallisierende Verbindungen sind. Wir werden über dieselben in einer späteren Mittheilung sprechen. Für unsern gegenwärtigen Zweck genügt es darauf hinzuweisen, dass durch einfache Hydrolyse alle constituirenden Gruppen der Faser gleichzeitig angegriffen werden, und nur durch Hinzufügen anderer Bedingungen werden diese Gruppen mehr oder weniger von einander geschieden. Solche complexe Hydrolysen, wie sie durch Salpetersäure, Schweflige Säure und die Bisulfite hervorgerufen werden, brauchen nur angeführt zu werden in Beziehung auf ihre hauptsächlichste Wirkung, welche darin besteht, dass sie synthetisch mit den nicht celluloseartigen Bestandtheilen unter Bildung löslicher Verbindungen reagiren und gleichzeitig einen Bestandtheil hydrolysiren, welcher durch andere Behandlungsweisen als eine Cellulose (β) isolirt werden kann. Den Rückstand, welcher dieser Einwirkung widersteht, haben wir als Cellulose α bezeichnet.

c) Chlorirung und Bildung von Chinonchloriden. Die Fasersubstanz nimmt 7—8 pCt. ihres Gewichts an Chlor auf und die Reaction scheint eine einfache, d. h. nicht von Oxydation begleitet zu sein. Das durch Lösungsmittel isolirte Chlorderivat hat die Formel $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$. Es enthält Mairogallol oder Leucogallol in Verbindung mit einer bei der Hydrolyse (HCl) Furfurol und Essigsäure liefernden Gruppe.

Wenn wir das Derivat durch die Formel $3 \cdot C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ ausdrücken und davon ein Molekül Chinonchlorid von der entsprechenden Formel abziehen d. h. $C_{37}H_{34}Cl_{12}O_{27} - C_{18}H_6Cl_{12}O_9$, so bleibt uns noch der chlorfreie Complex $C_{39}H_{48}O_{18} = 3 \cdot C_{13}H_{16}O_6$.

Die beiden übrigbleibenden Bestandtheile der Fasersubstanz sind mithin das Keto-R-Hexenderivat, von dem wir annehmen, dass es Gruppen von der allgemeinen Form



enthält, die durch Vermittlung der Hydroxylgruppen condensirt sind, und das empirische Aggregat $C_{13}H_{16}O_6$, dessen weitere Charakterisirung noch aussteht.

d) Furfurolbestimmung. Wir haben die Ausbeuten an Furfurol aus der Fasersubstanz und ihren Derivaten unter Benutzung der verbesserten Methoden von Tollens bestimmt. Die nach den gewöhnlichen Methoden isolirten Cellulosen geben nur minimale Aus-

¹⁾ Wir machen keinen Versuch, die Stellungen der componirenden Gruppen dieses Moleküls, d. h. CO, CH₂, CH:CH etc. genauer auszudrücken.

beuten beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure. Die Faser selbst dagegen liefert beträchtliche Ausbeuten.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten:¹⁾

Rohe Faser (reines Specimen) . . 9.2 pCt.
Vorher chlorirte Faser . . . 9.6 ,

Es wurden dadurch die folgenden Punkte festgestellt:

Die Cellulose der Faser lässt bei der Hydrolyse mit Chlorwasserstoffsäure nur Spuren von Furfurol entstehen, dasselbe wird daher hauptsächlich von den nicht celluloseartigen Bestandtheilen erzeugt. Die Hexengruppen liefern selbstverständlich keines, und der Complex $C_{12}H_{18}O_6$ ist mithin die hauptsächlichliche Quelle dieses Aldehyds, obgleich es möglich ist, dass eine gewisse Quantität desselben auch aus der Gruppe herkommen kann, welche die Cellulose β liefert.

Wir bemerken an dieser Stelle, dass man jetzt gewöhnlich annimmt, die Bildung von Furfurol aus vegetabilischen Producten sei ein Beweis für das Vorhandensein einer Pentaglucose. Aber ganz abgesehen von den im ersten Theil dieser Abhandlung wiedergegebenen Resultaten steht die empirische Formel, welche wir für die Furfurol liefernde Gruppe abgeleitet haben, vollständig im Widerspruch mit jeder derartigen auf diesen Fall angewandten Anschauung, und sie ist durch die im weiteren anzuführenden Thatsachen praktisch ausgeschlossen.

Wir haben oft gezeigt, dass bei den einfacheren hydrolytischen Zersetzungen verholzter Fasern Essigsäure erzeugt wird, und wir waren im Stande, dies auf die Anwesenheit von $CO \cdot CH_3$ -Resten in den nicht celluloseartigen Gruppen zurückzuführen. Eine andere Quelle für Zersetzungsproducte, welche die Methylgruppe enthalten, finden wir nun in der Anwesenheit von Methoxygruppen.

e) Methoxylbestimmungen. Wir führten zwei Bestimmungen des Methoxyls in reinen Proben der Faser aus.

Die dabei erhaltenen Zahlen waren:

OCH_3 (pCt. der Fasersubstanz) 4.5, 4.6.

Hiervon stammt ein Theil, wie schon angeführt wurde, aus der Cellulose. Wir fanden, dass die nach der Chlormethode isolirte Cellulose — diese Methode liefert die einfachste Trennung in Cellulose und Nichtcellulose — 1.2 pCt. OCH_3 ergibt. Wenn man nun berechnet, dass die 80 pCt. Cellulose, welche in der Faser enthalten

¹⁾ Bei diesen Furfurolbestimmungen wurde die volumetrische Methode (Günther und Tollens) angewandt. Nach Veröffentlichung der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (Flint und Tollens, Landw. Vers. Stat. 1893, 42, 381—407) wurden die Bestimmungen nach der gravimetrischen Methode, d. h. Wägung der Hydrazone, wiederholt und hierbei identische Resultate erhalten.

sind, 0,96 OCH₃ liefern, und diese Menge in Abzug bringt, so ergibt sich, dass die Nichtcellulose den Rest d. h. 3,6 Theile auf 100 Theile Fasersubstanz enthalten muss. Da nun ferner die Nichtcellulose 20 bis 25 pCt. vom Gewicht der Faser beträgt, so kann der Gehalt der Nichtcellulose an Methoxyl nicht geringer sein, als das Vierfache von diesem Werthe d. h. 14,4 pCt. Wenn man dieses Ergebniss in Molekülen ausdrückt, so ist das Minimum 2 OCH₃ für die Formel C₁₉H₂₂O₁₀ (ber. 15,1 pCt. OCH₃).

f) Oxydation durch Chromsäure. Die Fasersubstanz wird durch Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und bei gewöhnlichen Temperaturen nur sehr langsam angegriffen. Das Hauptresultat einer ausgedehnten Reihe von unter diesen Bedingungen ausgeführten Versuchen lässt sich wie folgt darstellen:

Bei der Oxydation mit 50 pCt. ihres Gewichtes an Chromsäure verliert die Faser 10 pCt. ihres Gewichtes¹⁾. Das Product hat eine weisse Farbe mit einem Anflug von Grün, das von rückständigem Chromoxyd herrührt. Der Kohlenstoffgehalt in diesem Faserproduct ist 43—44 pCt. (äusserste Resultate mehrerer Analysen). Der Keto-*R*-Hexenbestandtheil ist der erste, welcher der Oxydation unterliegt; die C:C-Bindung wird dabei gelöst und das Product verhält sich wie eine gesättigte Verbindung.

Bei der Destillation mit Salzsäure zur Furfurolgewinnung beträgt die Ausbeute 8—9 pCt. Die Configuration der Furfurol liefernden Gruppen scheint also durch die Oxydation nicht verändert zu werden. Sie scheinen zusammen mit der Cellulose β' in eine Oxycellulose verwandelt zu werden, indem das Product 30 pCt. seines Gewichtes bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien verliert und die endliche Ausbeute an der widerstandsfähigeren Cellulose ebenso wie bei anderen Oxydationsprocessen 60 pCt. vom Gewicht der Faser beträgt.

Nach dieser Beschreibung der vier constituirenden Gruppen der Fasersubstanz geben wir in der folgenden Tabelle die annähernden procentischen Verhältnisse derselben.

Cellulose α		Keto- <i>R</i> -Hexenderivat
60—65.		7—9.
Cellulose β	Complex C ₁₃ H ₁₆ O ₆	
20—15.	18—22.	
Cellulose, C ₆ H ₁₀ O ₅ .H ₂ O		Nichtcellulose oder Lignon, C ₁₉ H ₂₂ O ₉

Diese Quantitäten sind aus den vorhergehenden analytischen Resultaten ermittelt worden, und wir werden nun zeigen, dass die verschiedenen Bestimmungen sich bei ihrer Zusammenstellung gegenseitig

¹⁾ Nur Spuren gasförmiger Producte werden bei diesen Oxydationen gebildet.

bestätigen und damit in allgemeinen Zügen eine zufriedenstellende Lösung der Frage nach der Constitution der Jutefasersubstanz ergeben.

Keto-R-Hexenbestandtheil. Das Verhältniss ist berechnet aus dem Gewicht des Chlors, welches sich mit der Fasersubstanz verbindet, d. h. 7—8 pCt.¹⁾, und aus einem Studium der begleitenden Resultate der Reaction (l. c.). Das Mairogallol, $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$, kann man als abgeleitet ansehen von einem chlorfreien Molekül, $C_{18}H_{18}O_{10}$ (394), welches annähernd 3. $C_6H_6O_3$ entspricht und sich mit 11 Atomen Chlor verbindet, d. h. mit 90 pCt. seines Gewichts. Wenn wir den Procentgehalt des Chlors zu 7.5 annehmen und diesen Werth mit 1.11 multipliciren, so erhalten wir 8 als annähernden Procentgehalt des Keto-R-Hexenderivats.

Lignon, $C_{19}H_{22}O_9$. Die Formel dieses Complexes, welcher auch als Nichtcellulose beschrieben worden ist, ist von der des chlorirten Derivats, $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, durch Ersatz von 4 Chloratomen durch 4 Wasserstoffatome abgeleitet. Diese Formel lässt sich auflösen in die Keto-R-Hexengruppe, welche durch den einfachsten Ausdruck $C_6H_6O_3$ wiedergegeben wird, und den empirischen Rest $C_{13}H_{16}O_6$.

Das Verhältniss der Formelgewichte dieser Gruppen ist 1:2.6; wenn also die erstere 7—9 pCt. der Fasersubstanz ausmacht, so berechnen sich für die letztere 18—23 pCt. Wenn man beide Zahlen zusammennimmt, so kann man nach dieser Rechnung den Procentgehalt der Nichtcellulose zu 25 annehmen.

Wenn wir das Lignon als ein Aggregat $C_{19}H_{22}O_{10}$ ansehen, so lässt sich diese Berechnung auf folgende Weise belegen. Der Kohlenstoffgehalt von $C_{19}H_{22}O_{10}$ ist $C = 55.5$ pCt. Sieht man nun die Faser als ein Aggregat von 75 pCt. Cellulose (mit 44 pCt. Kohlenstoff) und 25 pCt. Nichtcellulose (mit 55.5 pCt. Kohlenstoff) an, so berechnet sich der Procentgehalt an Kohlenstoff in der Fasersubstanz zu

$$\frac{75 \times 44.0 + 25 \times 55.5}{100} = 46.9.$$

Diese Zahl steht in völliger Uebereinstimmung mit den Resultaten der endgültigen Analyse und wird ferner bestätigt durch das Studium der Chromsäureoxydation (s. o.). Das bemerkenswerthe Resultat dieser Behandlung ist das Verschwinden desjenigen Bestandtheils, welcher mit Chlor reagirt und der zu löslichen Producten herausoxydirt zu werden scheint. Der Gewichtsverlust, welcher 10 pCt. beträgt, bildet eine weitere Bestätigung der vorigen Schätzung über das Mengenverhältniss dieses Bestandtheils, und die zurückbleibende Faser, welche sich wie eine Gemenge oxydirter Cellulosen verhält, lässt sich ansehen als zusammengesetzt aus den Cellulosen α und β und dem problematischen

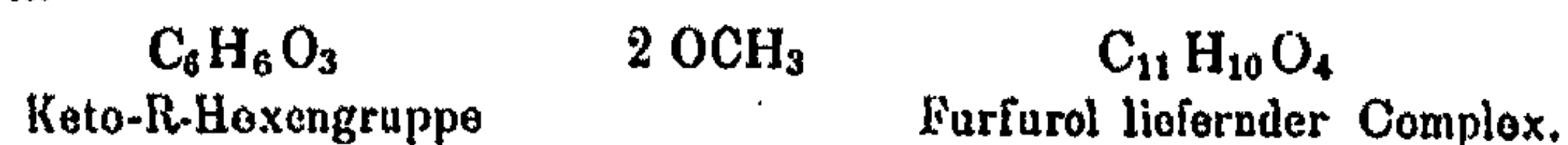
Rest $C_{13}H_{16}O_6$, welcher durch die Behandlung (Hydratation) in eine Oxycellulose verwandelt wird und mit derselben Leichtigkeit und annähernd in derselben Menge Furfurol liefert, wie vor der Oxydation.

An diesem Punkt in der Discussion unserer Resultate muss zugegeben werden, dass die Deductionen aus denselben, da sie in hohem Maasse indirect sind, nur Annäherungswerthe in Betreff der relativen Verhältnisse der constituirenden Gruppen, mit denen wir uns beschäftigen, darstellen können.

Selbst wenn die Fasersubstanz in ihrer Zusammensetzung constant wäre, so wären wir doch auf die Erforschung von Derivaten beschränkt und wären immer noch in verhältnissmässiger Unklarheit über die Art der Bindung der Muttermoleküle in der ursprünglichen Fasersubstanz.

Die Fasersubstanz ist jedoch überdies veränderlich, wenngleich in gewissen Grenzen, welche für die unter normalen Bedingungen entstandene Faser keine sehr weiten zu sein scheinen; jedoch hat eine neuerliche Untersuchung eines Specimens, welches unter »künstlichen« Bedingungen des Wachstums hervorgebracht war, gezeigt, dass der Process der Holzbildung in sehr beträchtlichem Maasse variirt werden kann¹⁾. Eingedenk dieser Erwägungen haben wir unsere Beweise betreffs der Zusammensetzung und Constitution aus dem Studium mehrerer Reactionen und Eigenschaften der Fasersubstanz, d. h. ihrer constituirenden Gruppen, hergeleitet, deren jede eine unabhängige Gestalt der Differenzirung darstellt. Und im Hinblick auf die allgemeine Uebereinstimmung der so erhaltenen Glieder muss der Grad ihrer Annäherung an die Wahrheit abgemessen werden.

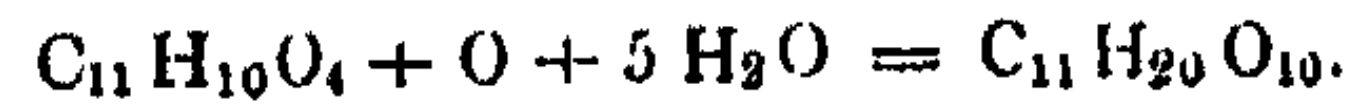
Wir wollen uns nun eingehender mit dem Complex beschäftigen, der durch die empirische Formel $C_{13}H_{16}O_6$ wiedergegeben wird. Wir haben auseinandergesetzt, dass diese Gruppe als in Bindung mit dem Keto-R-Hexenbestandtheil stehend anzusehen ist und dass diese Bindung die Verwandlung des letzteren in das entsprechende Chlorid überdauert. Da das gemischte Chlorid die Formel $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ hat, so betrachten wir dasselbe als einen Abkömmling des chlorfreien Complexes $C_{19}H_{22}O_9$, welcher sich, wie wir gezeigt haben, zerlegen lässt in



Betreffs der Gruppe $C_{11}H_{10}O_4$ haben wir die folgenden Punkte festgestellt: Sie liefert bei der Hydrolyse 50 pCt. ihres Gewichts an Furfurol, sie vereinigt sich nicht mit den Halogenen unter Bildung von Substitutionsproducten, sie wird durch Oxydation und Hydratation (welche die Lostrennung der Bindung begleitet) in eine Oxycellulose

¹⁾ A. Pears, Chem. Soc. J. 1893.

verwandelt, welcher Uebergang in eine gesättigte Hydroxyverbindung annähernd in folgender Weise formulirt werden kann.



Diese Erkenntniss lässt uns keine Wahl als die, die Methoxygruppen an den Complex $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ gebunden anzusehen, und selbst dann können wir es nicht mit irgend einer Anordnung der Kohlenstoffatome zu thun haben, welche für die »Kohlehydrat«-Gruppe normal ist. Auf der anderen Seite begegnen wir einer Ausbeute an Furfurol bei der Hydrolyse, wie sie bis jetzt ausschliesslich für gewisse Kohlenhydrate, d. h. für die Pentaglucosen und für die Glycuronsäure festgestellt worden ist ¹⁾. In weiterer Verfolgung dieser Seite unseres Problems haben wir eine sehr grosse Zahl von Versuchen über die Hydrolyse der Gruppe mit darauffolgender Oxydation nach den bekannten Methoden angestellt, um die wohlcharakterisirten zweibasischen Säurederivate der Kohlenhydrate mit 6 und 5 Kohlenstoffatomen zu erhalten ²⁾.

Oxydationen mit Salpetersäure haben uns keine definirten Producte geliefert — wir haben diese Reaction in all ihren Abstufungen erschöpfend studirt. Wir finden, dass die Lignocellulosen (Jute, Holz etc.) durch Digestion mit ihrem dreifachen Gewicht an 10procentiger Salpetersäure vollständig gespalten werden können. Diese Zersetzung der Faser findet statt unter einer sehr geringen Einwirkung auf die Furfurol liefernden Bestandtheile. Bei der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Harnstoff liefern die gelösten Producte 30—40 pCt. ihres Gewichts an dem Aldehyd. Diese löslichen Derivate sind nach den bekannten Methoden weiter behandelt worden, dieselben sind: 1) Längere Digestion mit Kalk, 2) Salpetersäure von 1.15 spec. Gew., 3) Brom und Silberoxyd. Keine von diesen Reactionen lieferte irgend welche Producte mit definirbaren Beziehungen zur Gruppe der »Kohlehydrat«.

Wir wollen an dieser Stelle bemerken, dass Lindsey und Tollens ³⁾ ebenso wenig Erfolg hatten bei der Behandlung eines ähnlichen Complexes, nämlich der löslichen Nebenproducte des Bisulfit- (Mitscherlich-) Processes zur Darstellung von Cellulose aus Fichtenholz.

¹⁾ Tollens, Landw. Vers.-Stat. 39, 450.

²⁾ Die ausgesprochene Tendenz der Hexosen, sich zu Furfurol zu condensiren als secundäres Resultat der Oxydation, wirft ein deutliches Licht auf die Oxydationen der Kohlenhydrate, besonders mittels Salpetersäure — noch specieller die Schwierigkeit, befriedigende Ausbeuten an den zweibasischen Säuren mit 6 Kohlenstoffatomen zu erhalten, ausgenommen unter sorgfältig geregelten Bedingungen.

³⁾ Ann. d. Chem. 267, 341.

Diesem Complex schreiben sie die Formel $C_{24}H_{34}O_{10} \cdot 2(OCH_3)$ zu; er enthält die ungesättigte oder Hexengruppe, d. h. er stellt den gesammten, nicht celluloseartigen Bestandtheil des Holzes dar. Man kann ihn daher mit unserer Jute-Lignonformel $C_{19}H_{22}O_9$ oder $C_{17}H_{18}O_7 \cdot 2(OCH_3)$ vergleichen. Dieses Product, welches in Gestalt eines sulfonirten Derivats erhalten wurde, haben sie nach den von Tollens erschöpfend studirten und verallgemeinerten Methoden untersucht. Sie erhielten Spuren von Lävulinsäure, keine Saccharinsäure, Spuren von Schleimsäure, eine kleine Quantität Mannose und geringe Mengen von Pentaglucofen, welche durch die bekannten Farbreaktionen als solche identificirt werden konnten.

Auf der anderen Seite war der Hauptbestandtheil ein amorpher gummiartiger Körper, der sich wie eine homogene Verbindung verhielt und eine Reihe synthetischer Producte lieferte, welche alle darauf hindeuteten, dass sie von einem Molekül mit der empirischen Formel $C_{24}H_{34}O_{10} \cdot 2(OCH_3)$ herstammten. Ein Tetrabromderivat dieser Verbindung wird leicht gebildet, und wir können annehmen, dass in der obigen Formel eine Keto . R . Hexengruppe enthalten ist. Wenn man für diese Gruppe den angenäherten Ausdruck $C_6H_8O_3$ in Abzug bringt, so bleibt uns noch der Rest $C_{18}H_{18}O_7 \cdot 2(OCH_3)$. Wie wir auseinandergesetzt haben, gelang es nicht, aus diesem Rest irgend welche »gesättigten« Producte der Oxydation oder der Hydrolyse zu erhalten; doch lieferte derselbe wie beim Jutelignon eine reichliche Ausbeute an Furfurol bei der Destillation mit Salzsäure. In Betreff dieses wichtigen Bestandtheils der Nichtcellulose typischer Lignocellulosen sind wir daher für die Gegenwart auf solche fernere Beweismittel bezüglich der Constitution angewiesen, wie sie durch die empirischen Formeln geliefert werden. Wenn wir die Kohlenstoffatome in jeder der beiden Formeln betrachten, so finden wir, dass es unmöglich ist, dieselben zu »sättigen«, ohne die Annahme zu machen, dass die gesammten Sauerstoffatome nur an Kohlenstoff gebunden sind; und selbst dann zeigt sich noch ein Ueberschuss von Kohlenstoff-»Affinitäten«, zu deren Unterbringung man zu der Annahme einer cyclischen Anordnung greifen muss. Wir sind nicht ohne einige experimentelle Grundlage für diese Schlussfolgerungen. Wenn man das Lignon in der beschriebenen Weise durch gemässigte Einwirkung von Salpetersäure (bei 70°) auflöst und das gelöste Derivat der gemässigten Oxydation mit Chromsäure unterwirft, darauf Natriumacetat im Ueberschuss zusetzt und kocht, so destillirt beständig Furfurol über. Selbst wenn also durch den Process der Hydrolyse Hydroxylgruppen fixirt werden, so findet umgekehrt Condensation unter ungewöhnlichen Bedingungen statt, woraus man auf eine exceptionelle Configuration des Kohlenstoffkerns schliessen kann.

Das »Lignon« ist ferner durch eine beträchtliche Begierde nach Säuren im Allgemeinen charakterisirt, von denen einige, nämlich Chromsäure und Salpetersäure, in ganz exceptioneller Weise »fixirt« werden. Es muss auch daran erinnert werden, dass die Hölzer durch Digestion mit Schwefligesäure (7 procentige wässrige Lösung) bei 100° vollständig gelöst werden können (Raoul Pictet), eine Reaction, welche schwerlich anders gedeutet werden kann, als durch die Basicität der gelösten Bestandtheile, d. h. durch das Vorherrschen einer Methylenoxyd-Configuration. Wir werden die Discussion über diese problematischen Gruppen in speculativer Richtung nicht weiter fortsetzen. Wir haben gezeigt, dass alle Versuche, dieselben mit »Kohlenhydraten« von bekannter Constitution zu verknüpfen, fehlgeschlagen haben, und haben die Umrissse weiterer Untersuchungen, wie sie durch diese negativen Resultate nahegelegt werden, angedeutet. Wir hoffen binnen Kurzem eine endgültigere Klarlegung dieser eigenthümlich »condensirten« Producte pflanzlichen Wachstums mittheilen zu können.

Zum Schluss wenden wir uns noch einmal zur Betrachtung der Fasersubstanz als einer einheitlichen Verbindung, welche jedoch die Auflösung in diejenigen Gruppen zulässt, die wir jetzt im Einzelnen besprochen haben. Wir haben bei verschiedenen Gelegenheiten die Ansicht kritisirt, welche sehr weit verbreitet zu sein scheint, dass nämlich die verholzten Gewebe und Fasern Gemenge von Cellulose mit der Gruppe der Nichtcellulose oder der »Ligninverbindungen« darstellen. Die Verwandtschaftsbeziehungen, welche, wie wir gezeigt haben, zwischen den constituirenden Gruppen der Jutefaser bestehen, sind hinreichend, um in denselben eine synthetische Activität nach verschiedenen Richtungen hin zu offenbaren, und es lässt sich a priori kaum bezweifeln, dass sich dieselbe zwischen den Gruppen gegenseitig äussert.

Man kann ferner aus diesen Beziehungen der Gruppen schliessen, dass sie in einem genetischen Zusammenhang mit einander stehen.

So haben wir gezeigt, dass die Cellulose α zur Condensation zu Furfurol befähigt ist, und diese Eigenschaft ist in bestimmter Weise verknüpft mit der Oxydation der normalen Cellulosen, deren secundäres Resultat sie bildet.

Die Cellulose β ist fernerhin unterschieden durch das Vorhandensein von Methoxygruppen. In der Nichtcellulose oder dem Lignon-complex haben wir eine dritte Gruppe mit diesen Merkmalen vor uns, welche in der Weise entwickelt sind, dass Furfurol aus ihr durch die einfachste der hydrolytischen Behandlungsweisen erhalten wird; diese Gruppe ist jedoch immer noch »gesättigt« in dem Sinne, dass sie frei ist von C:C-Gruppen, obgleich andererseits eine Condensation zu dieser Form mit der grössten Leichtigkeit von Statten geht. In der

letzten Gruppe finden wir die C:C-Gruppierung verbunden mit .CO. in einem geschlossenen Ring.

In dieser Reihenfolge betrachtet zeigt jede Gruppe einen hervorstechenden Hinweis auf die nächstfolgende, und im Hinblick auf die jetzige Entwicklung der chemischen Theorie erscheint es als keine allzu kühne Hypothese, anzunehmen, dass sie eine genetische Reihe darstellen. Wir stellen nicht die Behauptung auf, dass die Physiologie der Holzbildung so erklärt werden müsse, doch glauben wir, dass dieser Hinweis ernster Erwägung werth ist.

Hrn. J. C. Chorley sprechen wir für seine werthvolle Hülfe bei dieser Arbeit unseren besten Dank aus.

486. C. J. Lintner und G. Düll: Ueber den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung.

(Eingegangen am 21. October.)

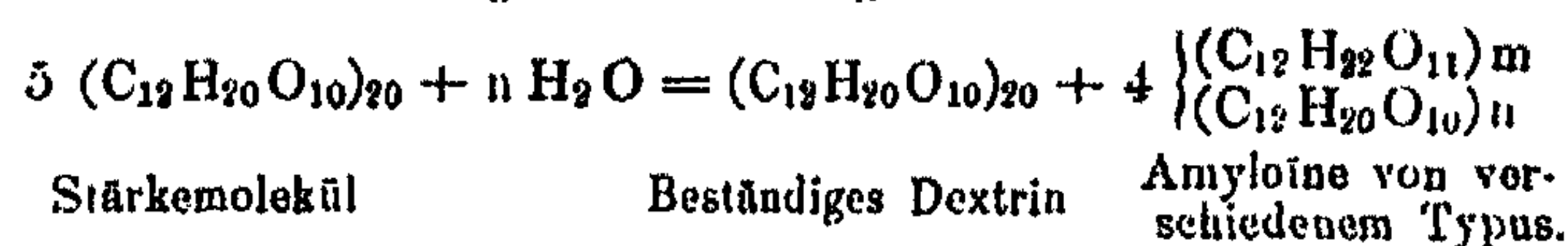
I. Allgemeiner Theil.

Der Zerfall der Stärke in Dextrin und Zucker hat bekanntlich seit nunmehr 8 Decennien die chemische Forschung vielfach beschäftigt, ohne dass eine befriedigende Lösung des wissenschaftlich und technisch gleich interessanten Problems erreicht worden wäre. In neuester Zeit waren es insbesondere die englischen Chemiker Brown, Heron und Morris, welche sich eingehend mit dem Gegenstande befassten und umfassende Arbeiten über denselben veröffentlichten. Es ist hier natürlich nicht der Ort, eine historische Entwicklung der Auffassungen zu geben, zu welchen jene Forscher und ihre Vorgänger gelangten; dagegen ist es nöthig, die zuletzt von Brown und Morris¹⁾ aufgestellte Hypothese über den Stärkeabbau etwas näher zu betrachten, da dieselbe gewissermaassen die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung gegeben hat. Nach Brown und Morris besäße die lösliche Stärke die Molecularformel $[(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}]_5$. Zu dieser Formel gelangten sie durch Schlussfolgerungen, welche auf der unzutreffenden Annahme eines Fehling'sche Lösung nicht reducirenden Dextrins $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ beruhen. Im Stärkemolekül sollten nun 4 derartige Amylingruppen um eine 5. als molecularen Kern angeordnet sein. Im ersten Stadium der Diastasewirkung sollte dann die complexe Gruppe gepalten und es sollten alle 5 Amylingruppen in Freiheit gesetzt werden. Der centrale Kern sollte darauf der weiteren Einwirkung der Diastase widerstehen und ein widerstandsfähiges — nach Brown und Morris überhaupt

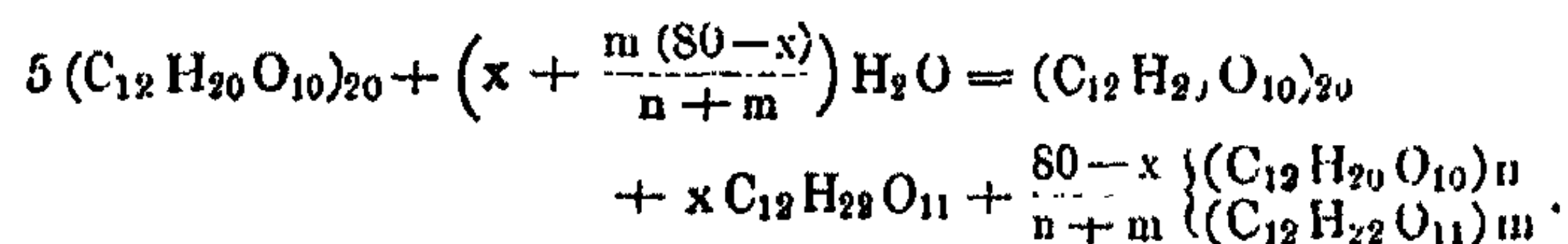
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1889, 449 u. 462.

das einzige — Dextrin bilden. Die 4 anderen Amylingruppen sollten dagegen, sobald sie in Freiheit gesetzt sind, in eine Reihe von Zwischenproducten zwischen Dextrin und Maltose umgewandelt werden, welche Brown und Morris als Amyloïne bezeichnen, und welche sie sich aus sogen. Amylin ($C_{12}H_{20}O_{10}$)- und Amylon ($C_{12}H_{22}O_{11}$)-Gruppen zusammengesetzt denken. Solche durch schrittweise Hydratisierung entstandene Amyloïne wären z. B. $(C_{12}H_{20}O_{10})_{19} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ oder auch $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot (C_{12}H_{22}O_{11})_{19}$. Als typische Amyloïne beschreiben Brown und Morris das Amylodextrin $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ und das Maltodextrin $(C_{12}H_{20}O_{10})_2 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$; im Bierextract nehmen Morris und Wells ein Amyloïn $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot (C_{12}H_{22}O_{11})_4$ an u. s. f. Diese Amyloïne sollten Maltose abspalten und schliesslich völlig in »freie Maltose« übergehen.

Das erste Stadium der Diastasewirkung drücken nun Brown und Morris durch folgende Gleichung aus:



Für einen beliebigen Punkt im weiteren Verlaufe des Verzuckerungsprocesses bedienen sie sich der folgenden Gleichung:



Es kann nun nicht geläugnet werden, dass gegen diese Auffassung des Verzuckerungsprocesses von vornherein mancherlei Einwände erhoben werden konnten. So musste es auffallen, dass das einzige stabile Dextrin, welches doch gleich im allerersten Stadium der Diastasewirkung entstehen und schliesslich neben Maltose noch übrig bleiben sollte, nicht in reinem Zustande dargestellt und charakterisirt wurde. Nach Brown und Morris reducirte dieses Dextrin Fehling'sche Lösung nicht, wie es auch mit Jodlösung keine Farbenreaction geben durfte. Nun haben zwar Brown und Morris¹⁾ einmal ein nicht reducirendes Dextrin beschrieben, bei dessen Darstellung von der unbegründeten Voraussetzung ausgegangen wurde, dass es unmöglich sei, das Dextrin von reducirendem Zucker zu trennen, ohne letzteren durch Anwendung chemischer Mittel zu zerstören. Sie behandelten daher das reducirende Dextrin mit alkalischer Cyanquecksilberlösung, wodurch die Reduction allerdings beseitigt wurde, allein wie Scheibler und Mittelmeier zuerst hervorgehoben²⁾, eben da-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1885, 527. Ann. d. Chem. 231, 109.

²⁾ Diese Berichte 33, 3074.

durch, dass sie neben etwa vorhandenem Zucker auch die reducirende Gruppe des Dextrins oxydirt haben. Aus theoretischen Erwägungen kaum denkbar musste ferner die Existenz von Amyloinen erscheinen mit mehr als einer Amylongruppe. Endlich war es an und für sich recht unwahrscheinlich, dass bei einem unter Umständen so rapide verlaufenden Prozesse, wie der Zerfall der Stärke unter dem Einflusse der Diastase sich darstellt, eine so enorme Zahl von Zwischenproducten auftreten sollte.

Doch gab es immerhin einige in der Praxis der Gährungsgewerbe beobachtete Erscheinungen, welche durch die Annahme von Amyloinen eine gewisse Erklärung fanden; es sind das insbesondere die Erscheinungen der Nachgährung in der Bierbrauerei. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass bei der Hauptgährung fast alle Maltose vergäht und die noch etwa vorhandenen kleinen Mengen derselben unzureichend sind, um eine wirksame Nachgährung zu unterhalten. Nach Brown und Morris sollten es nun gewisse Amyloine sein, welche von der Hefe weiter zu Maltose hydratisirt und als solche vergohren werden. Diese Annahme war nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen und einer kritischen Prüfung wohl werth, da am Ende Körper wie $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ schon existiren und diese Rolle spielen konnten. Ein geeignetes Mittel, solche Amyloine (Maltodextrine) zu trennen und zu charakterisiren, glaubte nun der eine von uns (L.) in dem Phenylhydrazin zu erkennen, da ja die Amyloine in der Maltosegruppe die Vorbedingung zur Osazonbildung enthalten mussten. So wurde denn zunächst Bierextract, zu dessen wesentlichen Bestandtheilen solche Amyloine gehören mussten, mit Phenylhydrazin geprüft. In der That wurde ein Osazon erhalten, welches von Dextrosazon und Maltosazon verschieden war und recht wohl das eines Amyloins sein konnte; allein bei genauerer Untersuchung stellte es sich heraus, dass dasselbe identisch ist mit dem von Emil Fischer¹⁾ und später von Scheibler und Mittelmeier²⁾ beschriebenen Isomaltosazon. Es fand sich also zweifellos im Bierextracte und, wie sich weiter herausstellte, in der Bierwürze und unter den Umwandlungsproducten der Stärke durch Diastase überhaupt eine Isomaltose³⁾, von der zunächst noch nicht bestimmt ist, ob sie mit der von Emil Fischer und von Scheibler und Mittelmeier nachgewiesenen identisch ist, welche aber das gleiche Osazon wie diese liefert. Die Entdeckung der Isomaltose unter den Stärkewandlungsproducten musste sofort die Vermuthung nahelegen, dass die Amyloine von Brown und Morris im Grossen und Ganzen Gemenge von Dextrin und Isomaltose darstellen. Diese Vermuthung wurde wesentlich bestärkt

¹⁾ Diese Berichte 23, 3687.

²⁾ Diese Berichte 24, 303.

³⁾ Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1892, 281.

einerseits durch das Studium der Eigenschaften der Isomaltose¹⁾, andererseits durch die Erfahrungen, welche man bei der Reindarstellung²⁾ der Isomaltose machte, wobei sich wenigstens in Bezug auf das optische Drehungsvermögen ergab, dass Körper mit einem zwischen rund $[\alpha]_D = 200^\circ$ (Dextrin) und $[\alpha]_D = 140^\circ$ (Maltose und Isomaltose) liegenden Drehungsvermögen unter den Stärkeumwandlungsproducten nicht vorkommen. Endlich wurde durch Schifferer³⁾ direct der Nachweis geliefert, dass das Maltodextrin von Brown und Morris thatsächlich Isomaltose enthielt.

Nach all' diesen Erfahrungen konnten wir uns selbstverständlich der Forderung nicht entziehen, den diastatischen Prozess auch in Bezug auf die übrigen dabei auftretenden Umwandlungsproducte der Stärke eingehend zu untersuchen. Der Weg, welcher hierbei einzuschlagen war, erschien uns durch die Erfahrungen bei der Reindarstellung der Isomaltose klar vorgezeichnet. Unser Ziel musste sein, die Umwandlungsproducte zu trennen und in reinem Zustande darzustellen. Solange nur im Geringsten noch ein Anzeichen vorhanden war, dass ein Gemisch vorliegt, durften wir uns nicht zufrieden geben. Als geeignetes Mittel zur Trennung stellten sich Alkohol-Wassermischungen verschiedener Concentration heraus. Zur Charakterisirung der Körper und zur Gewinnung von Richtpunkten für die Trennung standen uns folgende Hilfsmittel zu Gebote: das optische Drehungsvermögen, die Reduction gegen Fehling'sche Lösung, die Bestimmung des Moleculargewichts nach der Raoult'schen Methode, das Phenylhydrazin und die Jodprobe. Nur durch die zweckentsprechende Anwendung aller dieser Hilfsmittel, worauf wir unten im experimentellen Theil noch besonders zurückkommen werden, ist es uns möglich geworden, die Umwandlungsproducte der Stärke beim diastatischen Prozesse zu ermitteln.

Unsere Versuche führten nun zu dem Ergebniss, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke fünf Producte auftreten: drei Dextrine, welche mit den längst bekannten und geläufigen Namen Amylo-, Erythro- und Achrodextrin bezeichnet werden können, ferner 2 Zuckerarten: Isomaltose und Maltose.

Das Amylodextrin ist als erstes Spaltungsproduct der Stärke anzusehen. Die natürliche Stärke haben wir uns als ein Gebilde höherer Ordnung vorzustellen, welches aus einer Vereinigung hochmolecularer Komplexe besteht. Durch energischen Eingriff, wie durch das Erhitzen der Stärke mit Wasser unter einem Drucke von 2.5 bis

¹⁾ Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1892, 6.

²⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, 263.

³⁾ Inaugural-Dissertation. Kiel, Schmidt & Klaunig 1892.

5 Atm., durch die Einwirkung verdünnter Säuren oder durch Diastase zerfällt die Stärke zunächst in ihre hochmolecularen Componenten, von denen das Amylodextrin den einfachsten und bei entsprechender Einwirkung fast ausschliesslich auftretenden darstellt¹⁾. Bei der Einwirkung von Diastase zerfällt dann im weiteren Verlaufe des Spaltungsprozesses das Amylodextrin in Erythro-, dieses geht in Achroodextrin über, welches sich in Isomaltose spaltet, worauf letztere sich in Maltose umlagert. Die Eigenschaften der vier erstgenannten Umwandlungsproducte der Stärke gestalten sich nun nach unseren bisherigen Untersuchungen folgendermaassen:

Amylodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$. Durch Ausfällen mit Alkohol aus wässriger Lösung, Entwässern des Niederschlages mit Alkohol abs. und Aether, und Trocknen desselben über Schwefelsäure im Vacuum wird es als ungemein lockeres weisses Pulver erhalten. Aus conc. wässrigen Lösungen (20—30 pCt.) kann es in Sphärokrystallen erhalten werden. In kaltem Wasser wenig löslich, löst es sich in heissem Wasser beinahe in jedem Verhältniss, ungemein leicht übersättigte Lösungen bildend. Concentrirte wässrige Lösungen trocknen an der Luft zu einer milchig getrüben, glasigen Masse ein, welche sich nachher selbst in heissem Wasser nicht mehr völlig klar löst. Fehling'sche Lösung wird selbst von 10 proc. Lösung nicht reducirt. Mit Jodjodkaliumlösung giebt es eine tiefblaue Reaction. Das spec. Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = 196$.

Das Amylodextrin ist jedenfalls ein Hauptbestandtheil der als Amidulin, lösliche Stärke u. s. w. beschriebenen Präparate.

Unter dem Einflusse der Diastase zerfällt es zunächst in 3 Moleküle

Erythrodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$,
in Wasser leicht löslich, in heissem 50 procentigem Alkohol kaum löslich. Aus heissen, alkoholhaltigen wässrigen Lösungen scheidet es sich in Sphärokrystallen ab. Es reducirt Fehling'sche Lösung, wenn auch nicht stark, doch deutlich $R = 1$ pCt. (s. u.) s. Jodreaction: rein rothbraun. $[\alpha]_D = 196$. Es zerfällt durch Diastase in 3 Moleküle.

Achroodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_8 + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$.
In Wasser sehr leicht löslich, in 70 procentigem Alkohol kaum löslich. Gelegentlich der Reindarstellung konnten wir wiederholt Sphärokrystalle beobachten, welche sich aus der heissen alkoholischen Lösung abgeschieden hatten. Wir konnten dieselben aber wegen ihrer grossen Zerfliesslichkeit nicht isoliren. Reduction gegen Fehling-

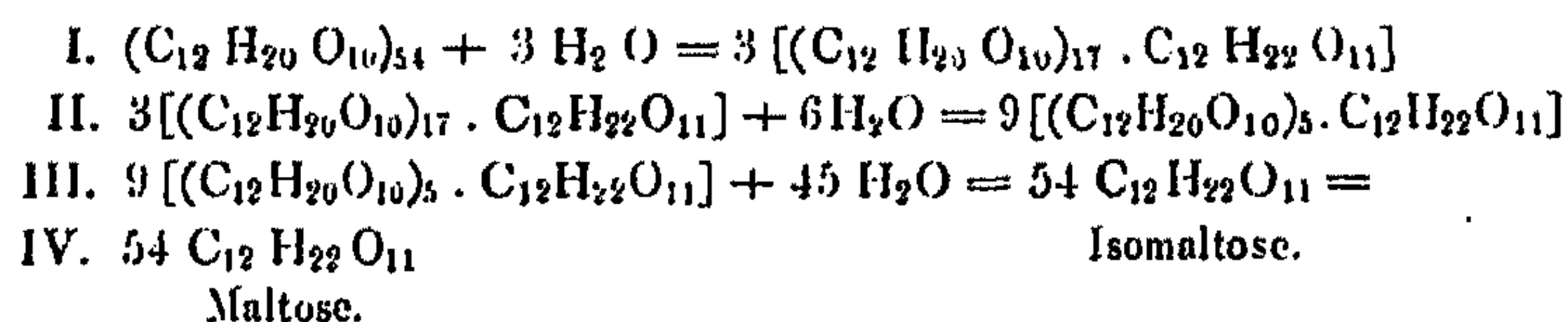
¹⁾ Ein derartiger Zerfall findet zweifellos schon bei anhaltendem Kochen von wenig Stärke mit viel Wasser statt. Auch im Stärkekleister dürfte schon Amylodextrin neben höheren Complexen vorhanden sein.

sehe Lösung $R = 10$. Mit Jod keine Reaction. $[\alpha]_D = 192$. Das Achroodextrin besitzt einen sehr schwachen süßen Geschmack, so schwach, dass man ihn nicht immer wahrnimmt, während die beiden anderen Dextrine entschieden geschmacklos erscheinen.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (wahrscheinlich $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), ist bis jetzt nicht in krystallisiertem Zustande erhalten worden. Aus einer methylalkoholischen Lösung haben sich vor Kurzem nach längerem Stehen harte Krusten abgeschieden, welche unter dem Mikroskope ein krystallinisches Gefüge erkennen lassen. Demnach dürfte es vielleicht doch nicht allzu schwierig sein, die Isomaltose in deutlich krystallisirter Form zu gewinnen. Sie ist in Wasser ungemein leicht löslich und in 80 proc. Alkohol, sowie in Methylalkohol noch in hohem Grade. In 95 proc. heissem Aethylalkohol ist sie dagegen kaum löslich, während derselbe von Maltose noch etwa 5 pCt. auflöst. Gegen höhere Temperaturen ist sie sehr empfindlich, so dass sich ihre Lösungen selbst beim Eindampfen auf dem Wasserbade gelb färben.

Sie schmeckt intensiv süß. Ihr Reduktionsvermögen ist $R = 80$ (auf Maltose ber. s. u.), ihr spec. Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 140$. Sie gährt mit Hefe jedoch unter den gleichen Bedingungen erheblich schwerer als Maltose. Durch Diastase wird sie in Maltose übergeführt. Sie bildet ein sehr charakteristisches Osazon vom Schmp. $150-153^\circ$.

Beim Zerfall der Stärke durch Diastase können wir also vom Amylodextrin ausgehend folgende Stadien unterscheiden:



Diese 4 Stadien treten nun selbstverständlich nicht getrennt nach einander in der ganzen Masse auf, sondern sie laufen neben einander her. Den Gesetzen der chemischen Massenwirkung gehorchend, werden beispielsweise Amylodextrinmoleküle bereits am Ende des Zersetzungsvorganges angelangt sein, während andere im Beginne und wieder andere in einer mittleren Phase stehen. Es ist daher durchaus nicht befremdend, dass man gleich in den ersten Stadien des diastatischen Processes Isomaltose und Maltose nachweisen kann.

Ebenso erklären sich die violetten Abstufungen der Jodreaction aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Amylo- und Erythroextrin.

Der diastatische Process verläuft bekanntlich mit abnehmender Intensität, so dass in einem bestimmten Stadium selbst unter gün-

stigen Temperaturverhältnissen kein erheblicher Zuwachs an Maltose mehr erfolgt. In dieses Stadium tritt der Process, wenn ziemlich genau $\frac{2}{3}$ des Achroodextrins in Maltose verwandelt sind. Man kann diese Erscheinung vielleicht mit der Annahme erklären, dass in dem Augenblicke, in welchem das Erythro- in Achroodextrin zerfällt, unter günstigen Bedingungen 2 Mol. des letzteren sofort weiter in Isomaltose und Maltose zerfallen bezw. umgewandelt werden, während das 3. Molekül eine gegen Diastase widerstandsfähigere Form annimmt.

Sind die Bedingungen für die Diastasewirkung weniger günstig (bei 70°), so gehen grössere Mengen von Achroodextrin in die stabilere Form über, während andererseits unter besonders günstigen Bedingungen (reichlich vorhandene Diastase, niedrige Einwirkungstemperatur und lange Einwirkungsdauer) auch von dem stabilen Dextrin mehr oder weniger, ja unter Umständen Alles, in Maltose übergeführt wird. Ebenso wird je nach augenblicklich herrschenden Bedingungen die Isomaltose mehr oder weniger rasch in Maltose übergeführt. Unter Bedingungen, welche ihrer Ueberführung in Maltose ungünstig sind, z. B. bei 70° , wird sie sich in grösseren Mengen anhäufen.

Auf diese Verhältnisse gedenken wir ein andermal zurückzukommen.

II. Experimenteller Theil.

A. Operationen zur Charakterisirung der Producte.

1. Die Bestimmung der Trockensubstanz. Für die Untersuchung einer jeden Fraction ist es vor Allem erforderlich, deren Gehalt an Trockensubstanz zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke bedienen wir uns meist kleiner Saccharometer nach Balling, welche in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt sind und Skalentheile von 0—7, 7—14 und 14—21 $^{\circ}$ tragen.

Selbstverständlich war für die saccharometrische Prüfung der Alkohol durch Verdampfen auf dem Wasserbade zu entfernen.

Für genaue Untersuchungen, wie für die Bestimmung der Constanten bei den reinen Producten, waren wir auf die directe Bestimmung der Trockensubstanz angewiesen, indem wir 2—3 g einer annähernd 10proc. Lösung in weithalsigen, mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Gläschen bei 100° (bezw. 60°) bis zur Gewichtsconstanz trockneten. Bei den Dextrinen bietet diese Operation keine Schwierigkeit, da sich dieselben bei 100° nicht verändern. Bei der Isomaltose dagegen, welche sehr empfindlich gegen höhere Temperaturen ist, ist es nicht rathsam, über 60° hinauszugehen. Zudem nimmt man das Trocknen bei jener Temperatur am besten im Vacuum oder in einem trocknen Luftstrom vor. Gleichwohl dauert es sehr lange bis

Gewichtskonstanz erreicht ist. Eine schwache Gelbfärbung des Trockrückstandes lässt sich meist nicht vermeiden.

2. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes wässriger Lösungen (für die genaue Berechnung des specifischen Drehungsvermögens erforderlich) nahmen wir in engbalsigen Pyknometern (50 g-Fläschchen) bei 17.5° C. vor.

3. Das specifische Drehungsvermögen wurde stets in annähernd 10procentigen Lösungen mittels eines Laurent'schen Halbschatten-Apparates von Schmidt & Hänsch ermittelt. Sofern uns das specifische Drehungsvermögen lediglich zur Orientirung bei der Trennung der noch unreinen Producte diente, konnten wir uns bei der Berechnung desselben direct der Angaben des Saccharometers bedienen, da es sich doch nur um relative Zahlen handelte. Für eine genaue Bestimmung desselben bei den reinen Producten wurde, wie bereits erwähnt, die Trockensubstanz direct bestimmt und mittels des spec. Gewichtes auf das Volumen der Lösung berechnet.

4. Das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung wurde stets auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt und auf Maltose berechnet (E. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart. Verlag von Max Waag 1888, Tab. II). R bezeichnet daher das Reductionsvermögen, angegeben in Procenten des Reductionsvermögens der Maltose. Bei den Dextrinen oder bei Gemischen von einem spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 189$ an wurden stets 10 ccm einer 10procentigen Lösung + 15 ccm Wasser auf 50 ccm Fehling'sche Lösung angewendet. Bei Lösungen von $[\alpha]_D = 140$ kamen 25 ccm einer annähernd 1procentigen Lösung zur Verwendung.

5. Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult bietet ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für die Charakterisirung der hier in Rede stehenden Körper. Wir bedienten uns des einfachen Beckmann'schen Apparates. Bei dem zum Theil sehr hohen Moleculargewichte unserer Körper mussten wir Lösungen von annähernd 10 pCt. Trockensubstanzgehalt anwenden. Wir haben stets etwa 25 ccm der Lösung, deren Trockensubstanzgehalt genau ermittelt war, in das Gefriergefäss gebracht, nachdem zuvor der Gefrierpunkt des Wassers, von welchem zur Bereitung der Lösung verwendet wurde, ermittelt war. Die trockene Substanz, wie sonst üblich, zu dem im Gefriergefäss befindlichen Lösungsmittel nachträglich hinzuzufügen, geht bei den Dextrinen und der Isomaltose nicht an.

6. Die Osazonprobe dient zum Nachweis von Isomaltose und Maltose. Man kann mittels Phenylhydrazin in Isomaltoselösungen zuweilen noch Maltose nachweisen, wenn durch die Reduction die Anwesenheit letzterer nicht mehr constatirt werden kann. Die Dextrine geben entsprechend ihrem Reductionsvermögen zwar auch Osazone, allein dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und

konnten weder aus Wasser noch aus verdünntem Alkohol krystallisiert erhalten werden. Durch absoluten Alkohol werden sie aus ihrer wässerigen Lösung gefällt. Man gewinnt sie nach dem Trocknen und entsprechender Behandlung als hellgelbes Pulver, von dem wir indessen Analysen noch nicht ausgeführt haben. Eine eigenthümliche Erscheinung zeigen Lösungen, welche ungefähr gleiche Theile von Achroodextrin und Isomaltose enthalten. In diesem Falle scheiden sich beim Abkühlen die Osazone beider als gallertige Masse aus, während in reinen Achroodextrinlösungen und in reinen Isomaltoselösungen eine Gallertbildung niemals stattfindet.

Erstere bleiben völlig klar, aus letzteren scheidet sich Isomaltosazon in der charakteristischen krystallinischen Form aus. Zur Osazonprobe verwendet man bei Isomaltose¹⁾ am besten eine 20 procentige Lösung, welche man mit 2 Theilen essigsaurem Phenylhydrazin (gleiche Gewichtsmengen von 50 procentiger Essigsäure und Phenylhydrazin) auf 1 Theil Trockensubstanz $1\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad erhitzt. Häufig erfolgt die Abscheidung des Isomaltosazons erst auf Zusatz des doppelten Volumens kalten Wassers. Um bei Gegenwart von Dextrin zum Zwecke leichteren Filtrirens eine bessere Krystallisation zu erzielen, empfiehlt es sich, das ausgeschiedene Osazon durch Erhitzen der Flüssigkeit gleich wieder in Lösung zu bringen und darauf langsam erkalten zu lassen. Maltosazon scheidet sich, wenn es in irgend erheblicher Menge vorhanden ist, beim Abkühlen des Reactionsgemisches sofort aus. Die Eigenschaften des Isomaltosazons haben wir, wie bereits erwähnt, übereinstimmend mit denen des Isomaltosazons von Emil Fischer gefunden. Sie sollen der Vollständigkeit halber hier noch einmal kurz angegeben werden: Das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Osazon besteht aus ungemein feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten dottergelben Nadelchen, welche beim Trocknen auf Thon oder über Schwefelsäure sich orangeroth färben und nach weiterem Trocknen bei 100° zu einem dunkelgelben Pulver zerreiblich sind. Das Osazon beginnt bei $138-140^{\circ}$ zu sintern und schmilzt bei $150-153^{\circ}$. Im Wasser und namentlich in Alkohol ist es viel leichter löslich als Maltosazon, von welchem es sich ausserdem durch den Schmelzpunkt und die Art zu krystallisiren wesentlich unterscheidet.

6. Die Jodreaction. Wie bereits erwähnt, geben Amylo- und Erythro-dextrin eine blaue bezw. rein rothbraune Reaction mit Jod-Jodkaliumlösung. Gemenge der beiden Dextrine geben natürlich alle Abstufungen von Violet. In der Literatur ist nun vielfach die Angabe verbreitet, dass Erythro-dextrin eine grössere Anziehung auf

¹⁾ Bei isomaltosehaltigen Dextrinen wendet man zweckmässig nur die für Isomaltose erforderlichen Mengen Phenylhydrazin an.

das Jod ausübe als Amylodextrin. Das ist nicht richtig. Man kann sogar eine Spur von Amylodextrin in Erythro-dextrin-lösungen mit Jod nachweisen, wenn man eine stark verdünnte (schwach gelb gefärbte) Jod-Jodkaliumlösung tropfenweise zusetzt; es tritt dann zunächst bei Anwesenheit von Amylodextrin eine deutlich wahrnehmbare reine blaue Färbung auf und erst wenn man mehr zusetzt und die Spuren von Amylodextrin bereits mit Jod gesättigt sind, erscheint die Reaction des Erythro-dextrins; hat man dagegen neben viel Amylodextrin nur sehr wenig Erythro-dextrin, so muss man die Dextrinlösung sehr stark verdünnen und mit einer concentrirteren Jodlösung prüfen, damit der rothe Farbenton zum Vorschein kommt.

B. Die Gewinnung des Ausgangsmaterials für die Darstellung der Dextrine und der Isomaltose.

Als Rohmaterial diente uns Prima-Kartoffelstärke. Bei der Einwirkung der Diastase auf das Stärkemehl arbeiteten wir unter verschiedenen Bedingungen theils mit Malz direct, theils mit Malzauszügen, theils mit gefällter Diastase, dann bei gewöhnlicher Temperatur, bei 55—57°, bei 65° und bei 70°. Niemals konnten wir andere als die 5 oben genannten Umwandlungsproducte der Stärke ermitteln.

Für die Darstellung der Dextrine und der Isomaltose erwies sich folgendes Maischverfahren als das zweckmässigste:

Auf 100 Theile Stärke nimmt man 500 Theile Wasser und 5 bis 6 Theile Luftmalz. Die Maischtemperatur ist 70° C.

Die Kartoffelstärke wird mit der Hälfte des zu verwendenden feinen Malzschrotes vermengt und darauf die Masse mit ungefähr der gleichen Menge Wasser von 60° C. zu einem steifen Brei verrührt oder vielmehr mit den Händen geknetet. Letzteren trägt man möglichst rasch unter beständigem Rühren in den Rest des nahe zum Sieden erhitzten Wassers ein. Die Temperatur sinkt dabei auf die gewünschte Höhe von 70° C. Die Verflüssigung der Stärke erfolgt fast momentan. Den Rest des Malzschrotes giebt man in kleinen Portionen zu und zwar je nachdem man Amylo-, Erythro- oder Achroodextrin darstellen will, nur zum Theil oder ganz. Ebenso unterbricht man durch Aufkochen die Diastasewirkung, je nachdem man Amylo-, Erythro- oder Achroodextrin darstellen will bei der blauen bezw. rothbraunen Jodreaction oder erst nach dem Verschwinden derselben. Dieses Verfahren mit dem directen Zusatze von geschrotetem Malze empfiehlt sich bei der Verarbeitung von grossen Mengen Stärkemehl (von etwa 5 kg) in einer Operation. Bei kleineren Mengen stellt man zweckmässiger einen wässrigen Auszug vom Malze (auf 1 Theil Malz 4 Theile Wasser) dar, mit dem man dann die Stärke anrührt. Wesentlich ist die Maischtemperatur von 70° C.

C. Die Trennung und Reindarstellung der Stärkeumwandlungsproducte.

Zur Trennung der Stärkeumwandlungsproducte fanden wir Alkohol-Wassermischungen verschiedener Concentration zweckmässig. Die Dialyse erwies sich, obwohl man mit Anwendung derselben ziemlich reine Maltose und Isomaltose gewinnen kann, als zu zeitraubend. Die Gährung, welche wir anfangs zur Beseitigung der Maltose glaubten verwenden zu können, wendeten wir später nur in beschränktem Masse an, da dieselbe zu erheblichen Verlusten an Isomaltose führte, ohne dass die Maltose selbst vollständig konnte vergohren werden.

Im Allgemeinen verfahren wir stets in der Weise, dass wir den zur Trennung zu verwendenden Syrup heiss mit soviel Alkohol sättigten, als er, ohne Dextrin auszuscheiden, aufnehmen konnte. Der alkoholgesättigte Syrup, welcher eine gewisse Dünnsflüssigkeit besitzen musste, wurde dann unter Umrühren oder Umschütteln in eine bestimmte Menge heissen Spiritus von bestimmter Stärke gegossen, worauf man die Mischung unter wiederholtem Umschütteln erkalten liess. Man erzielte so zwei Fractionen, von denen die eine in Lösung blieb, die andere sich als syrupöser Bodensatz ausschied. Die eine oder die andere oder auch beide Fractionen wurden dann analysirt. Es zeigte sich nun, dass man bei der Fällung über eine gewisse Concentration der Lösung und eine bestimmte Alkoholstärke nicht hinausgehen darf, wenn man in der Trennung fortschreiten will. Lässt man diese Vorsicht ausser Acht, so kann man aus einem Syrup eine ganze Reihe von Fractionen abspalten, welche alle die gleichen analytischen Daten ergeben und gleichwohl ein Gemenge darstellen. Diese Erscheinung hat gewiss schon wiederholt dazu geführt, die Fractionsproducte als einheitliche Körper anzusehen.

Die wässrigen Lösungen der Producte wurden, so oft es eine mehr oder weniger starke Färbung wünschenswerth erscheinen liess, mit Thierkohle behandelt.

Im Besonderen möge über die Trennung und Reindarstellung der Körper Folgendes mitgetheilt werden:

1. Die Reindarstellung des Amylodextrins bietet bei dessen günstigen Lösungsverhältnissen am wenigsten Schwierigkeiten. Die vom Maischen herrührende 20procentige Lösung (dünnere Lösungen werden auf 20 pCt. concentrirt) wird heiss mit heissem Alkohol gesättigt, so dass eine etwa 10procentige Lösung in 40procentigem Alkohol entsteht. Letztere wird durch Glaswolle filtrirt zur Entfernung etwa vorhandener Kleisterklümpchen und anderer Verunreinigungen. Aus dem Filtrate scheiden sich nach dem Erkalten etwa $\frac{2}{3}$ der Trockensubstanz als ziemlich reines Amylodextrin (F I) ab.

Die Lösung enthält neben den übrigen Stärkeumwandlungsproducten der Hauptmenge nach noch Amylodextrin, welches sich beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade in Sphärokrystallen abscheidet (F II). Fraction I (F I) wird nun wieder heiss in 10procentiger Lösung mit 40 bis 30procentigem Alkohol behandelt, d. h. es wird der Syrup mit Alkohol heiss gesättigt und in so viel heissen verdünnten Alkohol gegossen, dass die Flüssigkeit ca. 40 bis 30procentigen Alkohol und 10 pCt. Trockensubstanz enthält. Diese Operation wird mit der beim Erkalten sich ergebenden Ausscheidung 8—10 mal wiederholt. Meist wird man nach der 7. Fraction reines Amylodextrin vor sich haben. Bei Fraction II (F II), welche die Hauptmenge der Nebenproducte enthält, nimmt man zuerst 2 bis 3 Fractionen mit 60procentigem Alkohol vor, um zu grosse Verluste an Amylodextrin zu vermeiden, und geht dann erst auf 30 pCt. in 10procentiger Lösung über. Um ganz sicher zu sein, dass unser Amylodextrin keine anderen Producte mehr enthielt, haben wir noch in einem speciellen Falle Fractionen mit 25procentigem Alkohol in 5procentiger Lösung ausgeführt. Die drei Fractionen, welche wir in dieser Weise abspalteten, ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

Spec. Drehungs- vermögen	Reduction	Moleculargewicht
$[\alpha]_D = 196.1$	0	17600
» = 196.8	0	17900
» = 196	0	17000

} 17750 ber. $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$ 17496.

2. Bei der Darstellung des Erythroextrins hat man es meist schon mit einem spec. Drehungsvermögen = 165—170° und einer Reduction von 50 pCt. zu thun. Die nach beendeter Diastasewirkung sich ergebende heisse Flüssigkeit wird mit heissem Alkohol gesättigt und im Heisswassertrichter filtrirt. Das Filtrat concentrirt man — am besten im Vacuumdestillirapparat — zur Syrupconsistenz. Der Syrup wird nun zur Entfernung des Zuckers wiederholt in anfangs 30- später 20procentiger Lösung mit 70 pCt. heissem Alkohol behandelt, d. h. es wird der mit Alkohol heiss gesättigte Syrup in so viel heissen verdünnten Alkohol gegossen, dass die Mischung nachher 30 bzw. 20 pCt. Trockensubstanz und 70procentigen Alkohol enthält. In diesem Stadium giebt das spec. Drehungsvermögen Aufschluss über den Fortgang der Reinigung. Ist die Hauptmenge des Zuckers entfernt und das spec. Drehungsvermögen auf etwa 189° gestiegen, so entfernt man durch wiederholte Fractionirung mit 70 bis 60procentigem Alkohol in 10procentiger Lösung das Achroodextrin. Die letzten Spuren desselben bringt man aber erst durch Fractionirung in 5—2procentiger Lösung mit 60—50procentigem Alkohol weg. Den Fortgang der Reinigung verfolgt man im zweiten und letzten Stadium durch Bestimmung des Reductionsvermögens der einzelnen Fractionen.

Die letzten Fractionen ergaben uns folgende analytische Werthe:

$[\alpha]_D$	Reduction	Moleculargewicht	
196	0.96	5600	} 5786 ber. $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} + H_2O$ 5850.
196	1.16	6000	
196	1.10	5760	

3. Zur Darstellung von Achroodextrin wird die von der Diastasewirkung herrührende Flüssigkeit filtrirt und darauf zum Syrup concentrirt. Der Syrup wird zunächst zur Entfernung von Erythro-dextrin zwei bis drei Mal in 20—30 pCt. Lösung mit 60—70 procentigem Alkohol behandelt. Es hat sich nämlich wiederholt herausgestellt, dass, trotzdem eine Jodreaction nach der Einwirkung der Diastase nicht mehr erhalten wurde, doch immer noch kleine Mengen von Erythro-dextrin vorhanden waren, welche erst bei der Trennung der Reactionsproducte in die Erscheinung traten. Die Lösung von der Abscheidung des Erythro-dextrins wird im Vacuumdestillir-apparat zum Syrup eingedampft. Letzterer wird nun zunächst mit 90—85 procentigem Alkohol in 20 procentiger Lösung so lange behandelt, bis das Reductionsvermögen der Auszüge (des in Lösung gebliebenen Antheils) auf etwa $R = 20$ gefallen ist. Nun fractionirt man weiter mit 80 procentigem Alkohol in 10 procentiger Lösung, bis die Auszüge, welche mit fortschreitender Reinigung immer kleiner werden, die gleichen analytischen Daten geben, wie die Hauptfraction.

Wir gelangten hierbei zu folgenden Werthen:

$[\alpha]_D$	Reduction	Moleculargewicht	ber. $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O$	
191.6	10.3	1800	} 1963	1962
192.0	10.0	2100		
192.6	10.1	1990		

4. Die Darstellung der Isomaltose bereitet, wie begreiflich, am meisten Schwierigkeiten. Als Ausgangsmaterial kann man alle Auszüge von der Achroo- und Erythro-dextringewinnung mit einem Drehungsvermögen bis 143° verwenden. Will man ausschliesslich Isomaltose darstellen, so geht man bei der Einwirkung der Diastase nur bis zur rothen Jodreaction. Bei Verarbeitung von Achroo-dextrinauszügen ist es nicht unzweckmässig, einen Theil der Maltose durch eine kurze Gährung mit reiner Hefe wegzuschaffen. Ausserdem nimmt man besser Abstand von der Gährung, da diese stets mit Verlusten an Isomaltose verknüpft ist und eine vollständige Beseitigung der Maltose ohne Anwendung grosser Hefemengen doch nicht gelingt. Man verfährt dann foldendermaassen: der rohe Syrup wird zur Entfernung der Hauptdextrin- und Maltosemengen wiederholt mit 85—90 procentigem Alkohol in 10—20 procentiger Lösung behandelt. Die Ausscheidungen mit einem Drehungsvermögen von ca.

140° werden gesammelt und vereinigt, um mit Methylalkohol weiter gereinigt zu werden. Zu dem Behufe wird der möglichst concentrirte Syrup in heissem Methylalkohol gelöst und unter Umschütteln Aethylalkohol abs. in einer Menge zugesetzt, dass nur eine mässige Ausscheidung erfolgt. Letztere wird meist noch ein Drehungsvermögen von ca. 150° zeigen. Man fährt nun fort, zu der abgegossenen Flüssigkeit Alkohol abs. hinzuzufügen, wobei man zunächst etwas grössere Ausscheidungen hervorrufen kann. Alle Ausscheidungen mit $[\alpha]_D = 140$ und $R = 80-82$ werden wieder vereinigt. Sie stellen meist schon eine sehr reine Isomaltose dar, welche höchstens noch Spuren von Maltose enthält. Man prüft auf letztere, indem man von dem Syrup mit 90procentigem Aethylalkohol in 30procentiger Lösung einen Auszug bereitet und aus diesem Osazon herstellt. Wir betrachten die Isomaltose als rein, wenn aus dem so erhaltenen Osazon durch zweimalige fractionirte Krystallisation keine Fraction mit einem höheren Schmelzpunkt als 150° erhalten wird. Lässt sich noch Maltose nachweisen, so bleibt nichts anderes übrig als die oben beschriebene Behandlung des Syrups mit Methyl- und Aethylalkohol zu wiederholen. Wir bemerken, dass wir die Darstellung der Isomaltose mit Anwendung von Methylalkohol sorgfältiger ausarbeiten gedenken, insbesondere mit Rücksicht auf die Gewinnung von krystallisirtem Zucker.

Die Analyse der reinen Isomaltose führte zu folgenden Werthen:

$$[\alpha]_D = 140$$

$$\text{Red.} = 80$$

Moleculargewicht.

Die Moleculargewichtsbestimmungen, welche wir bei einer grossen Anzahl von Präparaten durchführten, ergaben von 340 bis 363 liegende Werthe. Letztere — bei mehreren Präparaten erhalten — würden dafür sprechen, dass der Isomaltose in Lösung die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ zukommt. Diese Frage wird leicht zu entscheiden sein, wenn wir erst im Besitze krystallisirten Materials sind.

Die Verbrennung des Isomaltosazons ergab:

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_6$.

Procente: C 55.38, H 6.15, N 10.77.

Gef. » » 55.20, » 6.50, » 10.95.

Fassen wir die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung kurz zusammen, so lassen sich folgende Sätze aufstellen.

1. Die Hypothese von Brown und Morris über den Stärkeabbau kann nicht mehr länger aufrecht erhalten werden.
2. Die sogen. Amyloine oder Maltodextrine stellen sich theils als Gemenge von Dextrinen mit Isomaltose dar, theils sind sie mit diesen identisch.

3. Als einzige charakterisirbare Umwandlungsproducte der Stärke durch Diastase konnten 3 Dextrine (Amylo-, Erythro- und Achroon-dextrin) und 2 Zuckerarten (Isomaltose und Maltose) nachgewiesen werden.

4. Der Umstand, dass vor der Maltose stets die Isomaltose auftritt, legt die Annahme nahe, dass die Dextrine und damit die Stärke aus Isomaltosegruppen zusammengesetzt sind.

Mit dem Studium des Abbaues der Stärke unter dem Einflusse von Säure sind wir zur Zeit beschäftigt. Wir hoffen, in nicht allzu ferner Zeit darüber berichten zu können.

München, im August 1893.

487. H. Wichelhaus: Ueber α - und β -Naphtalin-Indigo.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. October vom Verf.)

Nachdem die verschiedenen Indigo-Synthesen dazu geführt haben, auch neue Indigo-Arten, die das Benzol zur Grundlage haben, herzustellen, blieb die Frage offen, ob man diese Reactionen auf Naphtalin übertragen, also zu Naphtalin-Indigo gelangen könne.

Dies ist mehrfach versucht worden, namentlich unter Benutzung der Heumann'schen Indigo-Synthese, jedoch ohne Erfolg. Auch ich kann bestätigen, dass eine einfache Uebertragung des angeführten Verfahrens nicht zum Ziele führt.

Dennoch kann man nicht sagen, dass die Sache so liegt, wie bei der Einwirkung von Glyoxal auf aromatische Amine, welche aus Anilin das Anilid der Anilidoessigsäure, dagegen aus Naphtylamin Naphtoxindol, also ganz verschiedene Verbindungen entstehen lässt¹⁾. Vielmehr gelingt es, Naphtalin-Indigo und zwar in isomeren Formen herzustellen, wenn man, wie folgt, arbeitet.

Eine grössere Menge von wasserfreiem Natriumacetat, 50 Gewichtstheile, wird mit etwas gewöhnlicher Essigsäure, verrieben und nach einiger Zeit, wenn die Masse wieder trocken geworden, mit 16 Gewichtstheilen Chloressigsäure und 24 Gewichtstheilen α - oder β -Naphtylamin in einem geräumigen eisernen Gefäss unter beständigem Umrühren zusammenschmolzen. Bei etwa 120° tritt starkes Aufschäumen und schliesslich gegen 180° Gelbwerden der Masse ein, die nun schnell wieder zusammenfällt und fast trocken wird. Dann giebt man unter fortgesetztem Umrühren Kali, 50 Gewichtstheile, pulverisirt oder in kleineren Stücken, zu und steigert die Temperatur bis gegen 290°, indem man für freien Abzug der von 220° stark auftretenden

¹⁾ O. Hinsberg, diese Berichte 21, 110.

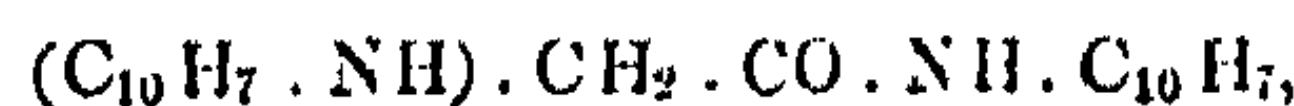
Dämpfe Sorge trägt. Wenn die letzteren sich grünlich färben und am Glasstabe herausgenommene Proben ein dunkelbraunes, fast schwarzes, blasiges Aussehen haben und beim Eintauchen in warmes Wasser, unter Durchschütteln von Luft, grüne Ausscheidungen geben, unterbricht man die Arbeit, und kühlt durch Einsetzen der Schale in kaltes Wasser möglichst schnell ab. Nachdem man die in kleinere Stücke zerschlagene Schmelze in viel heissem Wasser unter Durchblasen von Luft gelöst hat, filtrirt man und behandelt den schwärzlich-grünen Rückstand noch mit salzsäurehaltigem, heissem Wasser. Sollten trotzdem noch Verunreinigungen zurückbleiben, welche den Farbstoff beim Kochen mit Wasser zusammenschmelzen lassen, wodurch die Reduction verhindert werden würde, so beseitigt man dieselben durch Extraction mit Aether. Die völlige Reinigung des Farbstoffs geschieht dann entweder durch wiederholte Reduction, nach dem unten angegebenen Verfahren, oder besser durch einmalige Reduction mit darauf folgender Krystallisation aus Anilin.

Die Analysen der reinen Producte ergaben Folgendes:

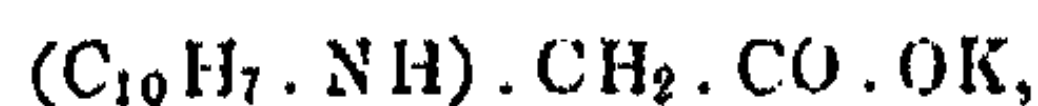
Ber. für $C_{24}H_{14}N_2O_2$.

	Procente: C 79.56, H 3.87, N 7.59.
Gef. { α -Naphthalin-Indigo	» 79.80, » 4.10, » 7.91.
{ β - »	» 79.10, » 4.33, » 7.42.

Der Unterschied des zum Ziele führenden Verfahrens von der Glycinschmelze liegt auf der Hand. In der aus Naphtylamin und Chloressigsäure gebildeten Schmelze sind neutrale Verbindungen, wie das Naphtalid,



anzunehmen und diese können sehr wohl Indigo liefern, während das Glycin selbst in der Kalischmelze zunächst ein Kalisalz,



wird und in dieser Form verbrennt, weil die Temperatur der Zersetzung zu hoch liegt oder keine richtige Schmelzung eintritt.

Ich habe daher auch den Benzol-Indigo aus dem Anilid des Phenylglycins dargestellt. Dies gelingt ganz gut, wenn man Natriumacetat zur Lösung des sonst nicht mit Kali verschmelzenden Anilids verwendet, scheint mir aber keinen besonderen Vorzug zu bieten.

Die beiden Arten von Naphtalin-Indigo erhält man auch nach dem angegebenen Verfahren nicht gerade reichlich; dieselben haben aber bemerkenswerthe Eigenschaften.

Im amorphen Zustande sind beide grüne Pulver, die beim Reiben um so deutlicher Kupferglanz zeigen, je reiner sie werden. Beide sind in Anilin genügend löslich, um gute Krystallisationen zu liefern, und zwar bildet α -Naphtalin-Indigo schwarzeviolette Nadeln, β -Naphtalin-Indigo bläuliche, weniger deutliche Krystalle.

Auch durch Sublimation erhält man kupferglänzende Nadelchen, von ersterem leicht, vom anderen schwieriger. Die Löslichkeit des α -Naphthalin-Indigos erwies sich als ausreichend für die Bestimmung des Molekulargewichts. Unter Anwendung des Beckmann'schen Siedeapparats wurden folgende Zahlen erhalten:

	Substanz Mengen in Gramm	Anilin	Concentration	Siedepunkts- Erhöhung	Gefundenes Mol.-Gew.
1.	0.1485	19	0.782	0.07	359.7
2.	0.1849	18	1.027	0.09	367
3.	0.174	17	1.024	0.09	366

M. berechnet für $C_{24}H_{14}N_2O_2$: 362. Durchschnitt 364

Entsprechende Versuche mit Benzol- und β -Naphthalin-Indigo ergaben nichts Zuverlässiges, weil die Löslichkeiten zu klein sind.

Dagegen zeigen die Farbenercheinungen, welche bei Reduction, Sublimation, Lösung, Sulfurirung und Ausfärbung eintreten, ein vollkommen den Farben des Spectrums entsprechendes Fortschreiten, wenn man die einzelnen Beobachtungen ordnet, wie in der folgenden Zusammenstellung:

	Benzol- Indigo	α -Naphthalin-Indigo	β -Naphthalin- Indigo
Reductionsproduct in Lösung	gelb	orange	roth
Dampf	roth	violet	blau
Lösung in Anilin, in Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w.	roth violet bis blau	blau	blaugrün bis grün
Sulfosäure in wässriger Lösung	blau	beim Kochen blau ¹⁾ , kalt blaugrün	blaugrün
Sulfosäure auf Wolle und Seide	blau	blau bis grün	grün
Küpfärbung auf Baumwolle	blau	blau bis grün	grün

Dementsprechend reicht der Absorptionsstreifen, welcher in Chloroformlösung zu bemerken ist, weiter nach der Seite des Roth im Spectrum, wenn man die beiden Arten von Naphthalin-Indigo mit Benzol-Indigo vergleicht. In einem von Hrn. Landolt gütigst zur Verfügung gestellten Apparate ergaben sich die Absorptionsstreifen von Benzol-Indigo zwischen 8.7 und 9.6, α -Naphthalin-Indigo zwischen 8.2 und 10, β -Naphthalin-Indigo zwischen 7.5 und 8.5 der bei dem Spectrum angebrachten Scala.

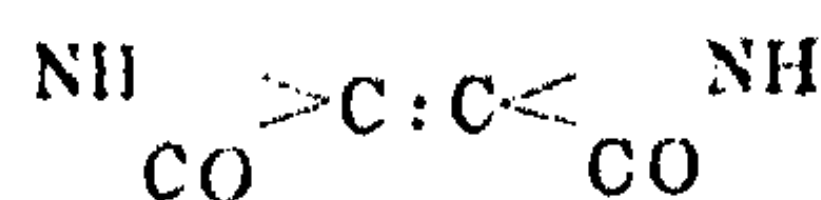
Zu den so zusammengestellten Erscheinungen ist noch Einiges zu bemerken. Die Reduction von α - und β -Naphthalin-Indigo lässt sich

¹⁾ Beim Ausfärben aus heisser Lösung bemerklich.

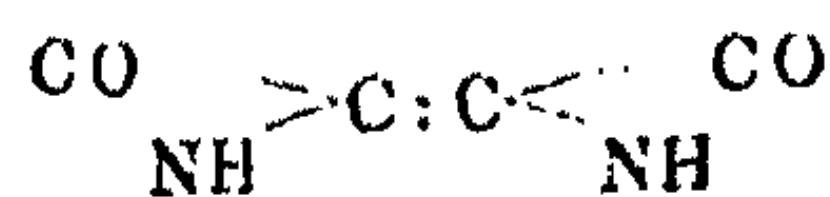
durch hydroschweflige Säure, sowie durch Alkali und Traubenzucker odere andere alkalische Mittel, unter der Bedingung, dass viel freies Alkali zugegen ist, bewirken. Am besten ist es, mit Eisenvitriol und Kali zu erwärmen. Zuerst, wenn der Farbstoff noch unrein ist, wie er aus der Schmelze hervorgeht, ist 3 procentige Kalilauge zu verwenden und sind 3 Gewichtstheile Rohfarbstoff mit 1 Gewichtstheil Eisenvitriol längere Zeit in gelindem Sieden zu erhalten. Mit reinem Farbstoff bildet sich die Küpe leichter, bei etwa 90°.

Die Untersuchung der Sulfosäuren ist noch nicht abgeschlossen; sowohl gewöhnliche als auch rauchende Schwefelsäure kann zu deren Herstellung benutzt werden. Bei der ersten Einwirkung treten Farbenerscheinungen auf, die am besten zur Unterscheidung der beiden Farbstoffe führen: α -Naphtalin-Indigo löst sich sowohl in gewöhnlicher, als in rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe, und zwar geben Spuren des Farbstoffes ganz auffallende Färbung; β -Naphtalin-Indigo löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure mit grüner Farbe und fällt beim Verdünnen wieder aus, während rauchende Schwefelsäure mit schöner tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen in Blaugrün übergeht, löst.

Was endlich die Constitution betrifft, so liegt am nächsten, unter Berücksichtigung der Stellung der Amidgruppe in α - und β -Naphtylamin, sowie nach der Regel, dass die Ringschliessung bei β -Verbindungen des Naphtalins nach der Verdichtungsstelle hin stattfindet, für α -Naphtalin-Indigo die Formel:



und für β -Naphtalin-Indigo die Formel:



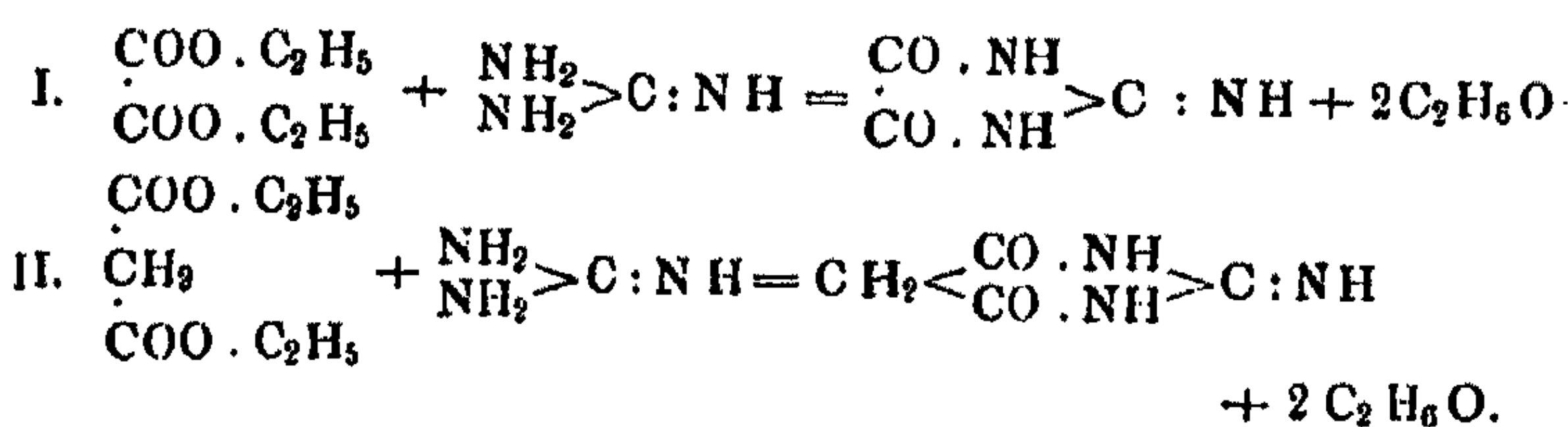
anzunehmen; doch müssen weitere Versuche dies noch erhärten.

488. Wilhelm Traube: Ueber Guanidinderivate
zweibasischer Säuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. October.)

Guanidin wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf Oxal-
säure- und Malonsäureäther unter Abspaltung von Alkohol energisch
ein. Es entstehen dabei nach den Gleichungen:



Verbindungen, welche sowohl in ihrer Zusammensetzung, wie in
ihrem chemischen Charakter der Parabansäure und Barbitursäure
nabestehen. Sie enthalten an Stelle des in diesen Säuren vorhan-
denen Harnstoffrestes den Guanidinrest.

Sie sind, wie die Parabansäure und Barbitursäure, Säuren, doch
schwächer als diese und besitzen andererseits, infolge des Ersatzes des
Harnstoffrestes durch den stärker basischen Guanidinrest, auch schwach
basische Eigenschaften, indem sie sich in stärkeren Säuren leicht auf-
lösen.

Von Alkalien werden diese, als Oxalyl- resp. Malonylguanidin
zu bezeichnenden Guanidinverbindungen, ebenso wie die ihnen ent-
sprechenden Harnstoffderivate leicht in ihre Componenten gespalten,
während sie Säuren gegenüber verhältnissmässig beständig sind.

Das Malonylguanidin lässt sich nach fast denselben Methoden wie
die Barbitursäure¹⁾ in verschiedene Substitutionsproducte überführen,
welche wiederum grosse Aehnlichkeit mit den correspondirenden Harn-
stoffverbindungen besitzen.

So zeigt das Nitromalonylguanidin die auch für die Dilitursäure
charakteristische Eigenschaft, sich, obwohl selbst fast farblos, mit in-
tensiv gelber Farbe in Alkalien zu lösen und gelb gefärbte Salze zu
bilden.

Die Salze des Isonitrosomalonylguanidins zeichnen sich wie die-
jenigen der Violursäure durch ihre schöne und mannigfaltige Fär-
bung aus.

Das dem Uramil entsprechende Amidomalonylguanidin verbindet
sich mit Cyansäure zu einem der Pseudoharnsäure entsprechenden

¹⁾ Bayer, Ann. d. Chem. 127, 200; 130, 129.

Körper und wird wie jenes in ammoniakalischer Lösung durch den Luftsauerstoff in eine lebhaft gefärbte Verbindung übergeführt.

Der Säurecharakter ist auch bei diesen Substitutionsproducten im Vergleich zu den Harnstoffderivaten schwächer ausgeprägt; er ist fast ganz verschwunden beim Amidomalonylguanidin, welches im Gegentheil eine Base darstellt, die mit Säuren gut krystallisierende Salze bildet.

Die Verbindungen wurden auf folgende Weise gewonnen.

Oxalylguanidin.

Eine wässrige Lösung von Guanidinsulfat wurde mit der zur Ausfällung der Schwefelsäure nöthigen Menge gesättigten warmen Barytwassers versetzt, und das Filtrat vom Baryumsulfat im Vacuum bei ungefähr 40° völlig eingedampft. Es hinterbleibt freies Guanidin — nicht ganz rein — als sehr stark kaustischer Syrup. Dasselbe wird nunmehr in kleinen Antheilen in Oxalsäureäthyläther eingetragen. Die Reaction tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein, indem sich unter starker Temperaturerhöhung die Abspaltung von Alkohol bemerkbar macht. Zur Vollendung der Reaction wird das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Alkoholdampf mehr entweicht. Dann wird immer von neuem Guanidin zugegeben, bis schliesslich nach Verbrauch von ungefähr zwei Molekülen Guanidin auf ein Molekül Säureäther das Reactionsproduct fest geworden ist.

Dasselbe ist in Alkohol unlöslich, löst sich jedoch leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction auf und stellt jedenfalls das Guanidinsalz des Oxalylguanidins dar. Aus seiner Lösung wird durch verdünnte Essigsäure Oxalylguanidin als weisser krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Der Körper, durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, besitzt die Zusammensetzung $C_3 N_3 O_2 H_3 + H_2 O$.

Analyse: Ber. für $C_3 N_3 O_2 H_3 + H_2 O$.

Procente: C 27.48, H 3.82, N 32.06.
Gef. » 27.49, » 4.17, » 32.42.

Das Krystallwasser entweicht bei ungefähr 160°.

Analyse: Ber. für 1 Molekül $H_2 O$.

Procente: 13.74.
Gef. » 14.15.

Eine Stickstoffbestimmung des bei dieser Temperatur getrockneten Körpers ergab einen Gehalt von 36.92 pCt. Stickstoff, während die Theorie gemäss der Formel $C_3 N_3 O_2 H_3$ einen solchen von 37.16 pCt. fordert.

Das Oxalylguanidin ist unlöslich in Alkohol und Aether. Es löst sich sehr wenig in kaltem, und nicht erheblich mehr in heissem

Wasser auf. Ammoniak löst den Körper leicht, ebenso Alkalien; doch erleidet er durch die letzteren bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen schneller, Zersetzung in Oxalsäure und Guanidin resp. dessen weitere Zersetzungsproducte.

Erwärmt man den Körper mit Barytwasser, so löst er sich zunächst ebenfalls auf, doch trübt sich die Flüssigkeit bald durch Ausscheidung von oxalsaurem Baryt.

Durch verdünnte Säuren wird das Oxalylguanidin aus seinen alkalischen Lösungen als weisses Krystallpulver gefällt; in einem Ueberschuss von concentrirten Mineralsäuren löst es sich wieder. Aus heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper ohne vorher zu schmelzen.

Malonylguanidin.

In ähnlicher Weise wie auf Oxalsäureäther wirkt Guanidin auch auf Malonsäureäther unter Bildung eines in Wasser leicht löslichen, alkalisch reagirenden Productes ein, aus dessen Lösung durch verdünnte Säuren Malonylguanidin als krystallinischer Niederschlag gefällt wird.

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_3O_2 + H_2O$.

Procente: C 33.10, H 4.83, N 28.99.

Gef. » » 33.13, » 4.62, » 29.34.

Es ist bereits früher von Michael¹⁾ durch Einwirkung von Malonsäureäther auf eine mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Guanidinderhodanat dargestellt, aber nicht weiter untersucht worden.

Das Krystallwasser des Malonylguanidins entweicht bei 110°.

Analyse: Ber. für 1 Mol. H_2O .

Procente: 12.41.

Gef. » 12.35.

Der bei dieser Temperatur getrocknete Körper ist nach der Formel $C_4H_5N_3O_2$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_3O_2$.

Procente: C 37.79, H 3.92, N 33.06.

Gef. » » 37.70, » 4.19, » 33.34.

Das Malonylguanidin ist in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser und Alkohol fast gar nicht löslich. Von Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak wird es leicht gelöst, ebenso von concentrirteren Säuren.

Aus heisser ammoniakalischer Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Essigsäure in Nadeln aus.

¹⁾ Michael, Americ. Chem. Journ. 9, 219.

Beim Kochen mit Alkalien wird es in Guanidin und Malonsäure gespalten.

Baryumsalz. Das Malonylguanidin verhält sich wie eine einbasische Säure. Versetzt man seine heisse ammoniakalische Lösung mit Baryumchlorid, so krystallisirt beim Erkalten das in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Baryumsalz aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man es rein. Es enthält 8 Mol. Krystallwasser, die erst bei 180° vollständig entweichen. Das bei 180° getrocknete Salz besitzt die Zusammensetzung $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba$.

Analyse: Ber. für $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba + 8H_2O$.

Procente: N 15.76, Ba 25.70, H_2O 27.17.
Gef. » » 15.91, » 26.10, 25.66, » 26.84.

Ber. für $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba$.

Procente: Ba 31.21.

Gef. » » 35.16.

Das Calciumsalz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösen. Seine Lösung reagirt wie diejenige des Baryumsalzes, alkalisch.

Dibrommalonylguanidin, $C_4H_3Br_2N_3O_2$.

Suspendirt man fein gepulvertes Malonylguanidin in Wasser und fügt unter Umschütteln Brom hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd gefärbt bleibt, so erhält man einen gelblich gefärbten Niederschlag. Löst man diesen in Ammoniak und säuert die Lösung mit Essigsäure wieder an, so scheiden sich feine, fast farblose Nadelchen von der Zusammensetzung $C_4H_3Br_2N_3O_2$ aus. Es sind demnach zwei Wasserstoffatome des Malonylguanidins, jedenfalls diejenigen der Methylengruppe, durch Brom ersetzt worden.

Analyse: Ber. für $C_4H_3Br_2N_3O_2$.

Procente: N 14.73, Br 56.14.

Gef. » » 14.84, » 56.24.

Das Dibrommalonylguanidin ist in Alkohol und Aether unlöslich und löst sich auch in kaltem, wie heissem Wasser nur sehr wenig auf. Von Ammoniak und Alkalien wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder gefällt.

Selbst bei längerem Kochen mit Wasser wird der Körper nur wenig verändert; kochende Alkalien zersetzen ihn allmählich vollständig.

Beim trockenen Erhitzen entwickelt er, ohne vorher zu schmelzen, Bromdämpfe.

Nitromalonylguanidin, $HN : C(NH \cdot CO)_2CHNO_2$.

Trägt man gepulvertes Malonylguanidin in rauchende Salpetersäure ein, so wird es unter heftiger Reaction in ein Nitroproduct verwandelt. Dasselbe durch Auflösen in Alkalien und Ausfällen mit

verdünnter Schwefelsäure gereinigt, stellt ein schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver dar.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_4O_4$.

Procente: C 27.96 H 2.32, N 32.55.
Gef. » » 27.59, » 2.69, » 32.29.

Das Nitromalonylguanidin ist in heissem, wie kaltem Wasser fast ganz unlöslich. Alkalien lösen es mit intensiv gelber Farbe auf.

Löst man es in heisser Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten sein in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser etwas leichter lösliches Ammoniak Salz als schwefelgelbe prismatische Krystalle aus. Dieselben enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches nicht völlig ausgetrieben werden kann, ohne dass gleichzeitig weitere Zersetzung des Körpers eintritt.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_4O_4 \cdot NH_3 + H_2O$.

Procente: C 23.19, H 4.34, N 33.81.
Gef. » » 23.32, » 4.46, » 33.65.

Das Natriumsalz des Nitromalonylguanidins stellt tiefgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche rhombische Tafeln dar.

Das Kalksalz scheidet sich aus einer heissen mit Chlorcalciumlösung versetzten Lösung des Ammoniaksalzes in hellgelben Krystallplatten aus.

Das Nitromalonylguanidin, wie seine Salze, verpuffen beim Erhitzen gelinde.

Isonitrosomalonylguanidin, $HN:C(NH.CO)_2C:NOH$.

Malonylguanidin kann nicht wie die Barbitursäure direct durch Auflösen in einer Nitritlösung in ein Isonitrosoderivat verwandelt werden. Man kann ein solches jedoch leicht gewinnen, wenn man zu einer, mit der äquivalenten Menge Kalium- oder Natriumnitrit versetzten Lösung des Körpers in Ammoniak allmählich verdünnte Salzsäure hinzufügt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst rosa und setzt bald einen grünlichgrauen Niederschlag ab. Nach Eintritt stark saurer Reaction verdünnt man mit Wasser und setzt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu. Man erhitzt sodann zum Sieden und erhält bei Anwesenheit einer genügenden Menge Wasser eine klare, dunkel violett gefärbte Lösung, aus der beim Erkalten glänzende veilchenblaue Nadeln auskrystallisiren. Dieselben sind das Ammoniak Salz des Isonitrosomalonylguanidins und besitzen aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet die Zusammensetzung $C_4H_4N_4O_3 \cdot NH_3 + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei gelindem Erhitzen, doch entwickelt sich gleichzeitig Ammoniak, indem die Krystalle sich entfärben.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_4O_3 \cdot NH_3 + H_2O$.

Procente: C 25.13, H 4.71, N 36.64.
Gef. » » 25.26, » 4.46, » 36.62.

Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig aus.

Uebergiesst man es mit Kalilauge, so löst es sich zunächst auf, bald scheidet sich jedoch an seiner Stelle das Kalisalz in dunkelrosenrothen Blättchen aus.

Das Natronsalz, auf ähnliche Weise erhalten, ist dunkelviolet und löst sich in Wasser leicht mit Purpurfarbe auf.

Versetzt man eine siedende Auflösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalciumlösung, so fällt sofort das in heissem wie kaltem Wasser fast unlösliche Kalksalz in hellrothen, mikroskopisch feinen Nadelchen aus.

Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält vier Moleküle Krystallwasser, die bei ungefähr 150° entweichen. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz ergab bei der Analyse die für die Formel $(C_4H_3N_4O_3)_2Ca$ stimmenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $(C_4H_3N_4O_3)_2Ca + 4H_2O$.
 Procente: H_2O 17.06, Ca 9.48.
 Gef. » » 16.81, » 9.19.

Ber. für $(C_4H_3N_4O_3)_2Ca$.
 Procente: N 32.00, Ca 11.42.
 Gef. » » 31.58, » 11.70.

Versetzt man die Lösung des Ammoniaksalzes vor dem Zusatz von Chlorcalcium noch mit Ammoniak, so erhält man nicht das rothe krystallinische Kalksalz, sondern einen gelben flockigen Niederschlag, wahrscheinlich ein basisches Salz.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus den Salzen das freie Isonitrosomalonylguanidin als grau-grüner schleimiger, schwer auszuwaschender Niederschlag abgeschieden. Derselbe ist in Wasser unlöslich und färbt sich beim Kochen damit, wie auch an der Luft, roth.

Von concentrirten Säuren wird das Isonitrosomalonylguanidin gelöst. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Nitromalonylguanidin.

Amidomalonylguanidin, $HN:C(NH.CO)_2CHNH_2$.

Leitet man in eine salzsaure Lösung von Isonitrosomalonylguanidins Schwefelwasserstoff, so wird es unter Abscheidung von Schwefel zu Amidomalonylguanidin reducirt. Das salzsaure Salz des letzteren scheidet sich aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Alkohol in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Dasselbe kann ohne weitere Zersetzung des Körpers nicht angetrieben werden.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_4O_2.HCl + H_2O$.
 Procente: C 24.42, H 4.58, N 28.49, HCl 18.57.
 Gef. » » 24.87, » 4.85, » 28.28, » 18.52.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Auf Zusatz von Schwefelsäure zu seiner wässrigen Lösung scheidet sich das in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser etwas leichter lösliche Sulfat der Base aus. Dasselbe krystallisiert wasserfrei in Tafeln.

Analyse: Ber. für $(C_4H_5N_4O_2)_2H_2SO_4$.

Procente: N 29.32, H_2SO_4 25.65.

Gef. » » 29.57, » 25.44.

Bequemer lässt sich das Sulfat auf folgendem Wege gewinnen. Man löst Malonylguanidin in Ammoniak, fügt, wie bei der Bereitung des Isonitrosokörpers angegeben, die äquivalente Menge eines Nitrits hinzu, versetzt sodann mit einem grösseren Ueberschuss von Schwefelsäure und leitet nun unter Erwärmen in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Man erhält schliesslich im Niederschlage ein Gemenge des Sulfates mit Schwefel, aus dem ersteres durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden kann.

Auch auf anderem Wege kann man von der Isonitrosoverbindung zur Amidoverbindung gelangen.

Man trägt das Ammoniaksalz der ersteren in eine siedende Lösung von Ammoniumbisulfid ein und erhält so eine farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten Krystalle ausscheiden. Dieselben sind nach ihrer Entstehung und ihrem chemischen Verhalten zweifellos die der Thionursäure, resp. ihrem Ammoniaksalz entsprechende Guanidinverbindung $HN:C(NHCO)_2CHNH.SO_2NH_4$. Es haftet ihnen jedoch hartnäckig etwas Ammoniumsulfid an, von dem sie auch durch mehrfaches Umkrystallisiren — aus heissem Wasser — nicht vollständig befreit werden konnten.

Kocht man die Krystalle mit verdünnten Säuren, so zerfallen sie, analog der Zersetzung der Thionursäure in Uramil und Schwefelsäure, in Amidomalonylguanidin und Schwefelsäure, und beim Erkalten erhält man eine Krystallisation des Sulfates dieser Base.

Durch Alkalien wird das Amidomalonylguanidin aus seinen Salzen abgeschieden; ein Ueberschuss von Alkali löst es wieder. Der Amidokörper bildet einen gelblichen, pulverigen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch dunkelroth färbt.

Auch die Salze des Körpers, sowie ihre wässrigen Lösungen färben sich, der Luft ausgesetzt, roth. Das Amidomalonylguanidin und seine Salze reduciren ammoniakalische und salpetersaure Silberlösung, erstere schon in der Kälte, letztere bei gelindem Erwärmen. Von Chlor, Brom und Jod werden sie oxydirt. Man erhält zunächst klare Lösungen, aus denen sich jedoch unter Gasentwicklung, in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch, ein Niederschlag von Oxalylguanidin absetzt.

Auch durch concentrirte Salpetersäure wird Amidomalonylguanidin zu Oxalylguanidin oxydirt.

Leitet man in eine kochende ammoniakalische Lösung des Amidokörpers Luft oder fügt Quecksilberoxyd hinzu, so erhält man eine Flüssigkeit von der Farbe einer concentrirten Permanganatlösung. Der in Lösung befindliche Körper, der vielleicht dem Murexid entspricht, ist sehr unbeständig und konnte noch nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Die Farbe seiner Lösung geht auf Zusatz von Kalilauge in Dunkelblau über.

Imidopseudoharnsäure, $\text{HN}:\text{C}(\text{NH}.\text{CO})_2\text{CHNHCO}.\text{NH}_2$.

Amidomalonylguanidin löst sich in kochender, concentrirter Kaliumcyanatlösung auf. Führt man mit dem Kochen fort, bis die Lösung auf Luftzutritt keine Färbung mehr annimmt und versetzt nach dem Erkalten mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, so scheidet sich die der Pseudoharnsäure entsprechende Guanidinverbindung, welche in Ermangelung einer passenderen Bezeichnung Imidopseudoharnsäure genannt werden mag, als krystallinischer Niederschlag ab. Die Krystalle enthalten ein Molekül Wasser, von dem sie durch Erhitzen auf 135° befreit werden können und sind dann nach der Formel $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: N 34.48, H_2O 8.86.

Gef. » » 34.13, » 8.51.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$.

Procente: C 32.43, H 3.73, N 37.83.

Gef. » » 32.05, » 4.01, » 38.19.

Die Imidopseudoharnsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadelchen.

Ihr in Wasser nicht sehr schwer lösliches Ammoniakalz krystallisirt in Tafeln. Aus seiner Lösung wird durch Silbernitrat das Silbersalz der Säure als gelber, sich durch Abscheidung von metallischem Silber rasch schwärzender Niederschlag ausgefällt.

489. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Dritte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]¹⁾

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

In der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich ein neues secundäres Menthol beschrieben, welches Wallach seitdem

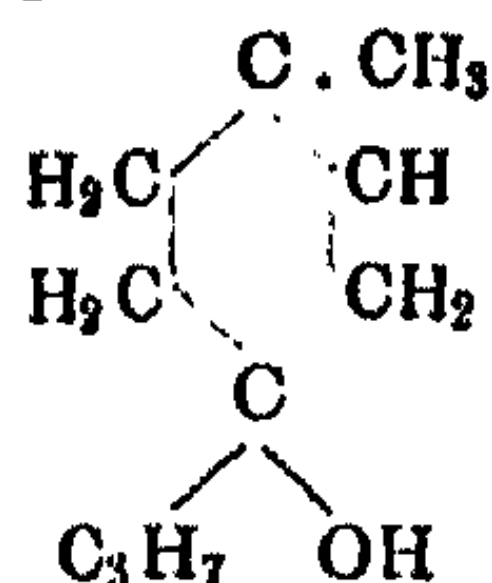
¹⁾ Die beiden ersten Mittheilungen: Diese Berichte 26, 820 und 2267.

auch dargestellt hat. Wallach ¹⁾ fand meine Angaben bestätigt mit Ausnahme des Umstandes, dass sein Menthol ohne Zersetzung destillierte, während das meinige dabei ungesättigte Producte liefert. Da unsere Alkohole bei der Oxydation dasselbe Keton gaben, zweifle ich nicht, dass sie in Bezug auf die Stellung identisch sind, und neige bis auf Weiteres der Ansicht zu, dass mein Präparat mit einer geringen Verunreinigung behaftet war, die sich bei der Destillation zersetzte.

Die Veränderung bei der Destillation war nämlich nur eine ganz geringe und äusserte sich nur in einer grösseren Empfindlichkeit gegen die Permanganatlösung.

Nachdem dann in der zweiten Mittheilung zwei tertiäre Alkohole, deren Hydroxylgruppen nachweislich an einen Ringkohlenstoff gebunden sind, beschrieben waren, sind alle vier möglichen Menthole der letzteren Klasse bekannt, und es ist damit die Möglichkeit gegeben, nach dem im Anfang aufgestellten Programm die Stellung der Hydroxylgruppe in ungesättigten Alkoholen durch Ueberführung derselben in gesättigte Alkohole oder Menthole zu bestimmen.

Als ein besonders geeignetes Material, um die Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, erschien das krystallisirte Terpeneol von Schimmel & Co., für welches Wallach inzwischen in seiner höchst interessanten 26. Abhandlung ²⁾ die Formel



wahrscheinlich gemacht hat.

Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die folgende Untersuchung bestätigt, welche den strengen Beweis dafür liefert, dass das Hydroxyl des krystallisirten Terpeneols an dem Platze steht, den Wallach ihm angewiesen hat.

Die Reduction des Terpeneols geschah nach der in der ersten Mittheilung beschriebenen Methode durch Jodwasserstoff und Zinkstaub mit einer kleinen Abänderung, welche durch die tertiäre Natur der Alkoholgruppe bedingt wird. Eisessig-Jodwasserstoff, welcher die secundäre Alkoholgruppe des Dihydrocarveols intact lässt, giebt nämlich mit Terpeneol, seinem Acetat und Methyläther sofort das Terpin-dijodid. Eine einfache Anlagerung von Jodwasserstoff konnte erst durch vorsichtige Anwendung von mässig concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure erzielt werden. Ferner musste aus Gründen, welche

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 141. ²⁾ Ann. d. Chem. 277, 105.

weiterhin auseinander gesetzt werden sollen, der Methyläther angewendet werden.

Methyläther des krystallisirten Terpeneols.

Krystallisirtes, von Schimmel & Co. bezogenes Terpeneol wurde mit der dreifachen Menge Toluol und einem Ueberschuss der Kalium-Natrium-Legirung (vergl. 2. Abhandl.) 8 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Als die abgekühlte und vom Metall abgegossene Flüssigkeit mit Jodmethyl versetzt wurde, trat die Reaction schon bei gelindem Erwärmen ein und wurde schliesslich durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Die abgesaugte Flüssigkeit lieferte bei der fractionirten Destillation den Methyläther, welcher beim nochmaligen Destilliren über Kalium-Natrium bei circa 212° corr. übergang. Dieser Aether ist eine leicht bewegliche, wie Cymol riechende Flüssigkeit, die von Permanganat sofort oxydirt wird.

Er entspricht unzweifelhaft dem krystallisirenden Terpeneol, da eine vor dem Zusatz des Jodmethyls genommene Probe des Kaliumsalzes ganz reines vollständig krystallisirendes Terpeneol lieferte und eine Umlagerung bei der Behandlung mit Jodmethyl nicht wahrscheinlich ist.

Ueberführung des Methyläthers des krystallisirten Terpeneols in den Methyläther des tertiären Menthol.¹⁾

Der Terpeneolmethyläther wurde unter Eiskühlung mit dem fünf-fachen Gewicht einer wässrigen Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe gegen Permanganat beständig war, was ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch nahm. Das Jodhydrat wurde nach dem Waschen mit Bisulfit und Bicarbonat in Aether gelöst und die Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat mit soviel Eisessig versetzt, dass auf 1 Theil des Jodhydrats 10 Theile des Eisessigs kamen. Die Reduction wurde dann in der schon beschriebenen Weise ausgeführt, indem Zinkstaub unter fortwährendem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen wurde, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nie über 25° stieg. Nach erfolgter Entjodung wurde überschüssige Natronlauge hinzugesetzt und im Dampfstrom destillirt.

Bei der Behandlung derartiger Jodide mit Eisessig und Zinkstaub finden immer drei Reactionen statt.

1. Abspaltung von Jodwasserstoff,
2. Ersatz des Jods durch Wasserstoff,
3. Ersatz des Jods durch OCOCH_3 unter Bildung eines Alkoholacetats.

¹⁾ In Bezug auf die Nomenclatur vergleiche die zweite Abhandlung.

Demgemäss erhält man ein Gemenge eines regenerirten Terpeneolmethyläthers 1., eines Mentholmethyläthers 2. und eines Acetats eines Monomethylterpina 3.

1. wird durch Behandlung mit Permanganat entfernt, 3. wird durch die Behandlung mit Natronlauge in ein Monomethylterpin verwandelt, welches durch Destillation über Kalium-Natrium zurückgehalten wird, so dass reiner Mentholmethyläther überdestillirt.

Dies Resultat wird dadurch nicht beeinträchtigt, dass die Bildung des Dijodides aus dem Terpeneolmethyläther wahrscheinlich nicht ganz zu vermeiden ist. Das Dijodid kann nämlich neben Kohlenwasserstoffen und Terpin bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig, wie unten nachgewiesen wird, zwar auch Menthole liefern, welche von dem Reductionsproduct des Terpeneolmethyläthers nicht wie erstere Substanzen durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Diese Menthole werden aber sämmtlich durch Digestion mit Kalium-Natrium zurückgehalten. Derjenige Antheil des Productes, welcher bei ca. 210° siedet und weder von Permanganat noch von Kalium angegriffen wird, kann daher nur aus dem Reductionsproduct des Terpeneolmethyläthers bestehen. Dementsprechend ging dieser etwa 20 pCt. des angewendeten Terpeneols betragende Theil bei der Destillation auch innerhalb weniger Grade über.

Der so erhaltene Mentholmethyläther gleicht dem Terpeneolmethyläther völlig, riecht ebenfalls ganz schwach wie Cymol und besitzt einen Siedepunkt, der ein wenig niedriger, nämlich bei ca. 210°, liegt. Beide Substanzen können aber durch Permanganat sofort unterschieden werden. Der Aether wird durch Eisessig-Bromwasserstoff sofort in ein in Wasser untersinkendes Oel — Menthylbromid — verwandelt, wodurch er als ein Derivat eines tertiären Alkohols charakterisirt wird.

Dihydroterpineol ist identisch mit dem tertiären Menthol, welches sich vom Jodhydrat des Menthen ableitet.

Das tertiäre Menthol ist nach der zweiten Mittheilung dadurch gekennzeichnet, dass es sich einerseits wie ein tertiärer Alkohol verhält, andererseits aber dasselbe Menthen liefert, wie das secundäre gewöhnliche Menthol.

Beides trifft bei dem Methyläther des Dihydroterpineols zu. Derselbe wurde durch Zusammenbringen mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte in das Bromid übergeführt und dieses mit Chinolin destillirt. Es resultirte ein Kohlenwasserstoff, der bei 167.5° corr. siedet und sich in allen Punkten wie Menthen verhält. So lieferte er z. B. mit Aethylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung dasselbe bei 146° schmelzende Nitroschlorid wie gewöhnliches Menthen. Da bei der Behandlung des Bromides mit Chinolin eine hohe Temperatur angewendet wird, welche möglicher Weise eine Umlagerung der doppelten Bindung veranlassen

könnte, wurde das aus dem Aether in der Kälte dargestellte Menthyljodid nach der in der zweiten Mittheilung beschriebenen Methode mittels cyansaurem Silber in der Kälte in das entsprechende Cyanat verwandelt und hieraus das Menthylamin durch Kochen mit Natronlauge gewonnen. Es erwies sich bei der Vergleichung identisch mit dem aus dem Jodhydrat des Mentzens gewonnenen Menthylamin und gab namentlich ein krystallisirendes, in Aether lösliches Chlorhydrat, ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz, ein öliges Golddoppelsalz, aus welchem sich beim Stehen Nadeln abschieden, und eine in Aether schwerlösliche, bei 154.5° schmelzende Benzoylverbindung. Da bei der Ueberführung des Terpeneolmethyläthers in Menthylamin die Temperatur, mit Ausnahme der Zersetzung des Cyanates mit Kalilauge, nie über 25° stieg, ist anzunehmen, dass keine Umlagerung stattgefunden hat, und es ist somit der Beweis geführt worden, dass die Hydroxylgruppe des krystallisirten Terpeneols an derselben Stelle steht wie die des tertiären Menthols.

Das rohe Terpeneol besteht nur zum Theil aus der krystallisirbaren Modification. Es war daher zu untersuchen, ob der nicht krystallisirende Theil von ersterem durch die Stellung der doppelten Bindung allein, oder auch durch die Stellung der Hydroxylgruppe unterschieden ist.

Untersuchung des rohen Terpeneols.

Nach Wallach's Methode durch Erhitzen von Terpin mit verdünnter Phosphorsäure dargestelltes Terpeneol wurde nach dem eben beschriebenen Verfahren in den Dihydroterpeneolmethyläther verwandelt und daraus durch Eisessig-Bromwasserstoff das entsprechende Bromid dargestellt. Dieses Bromid gab beim Erhitzen mit Chinolin einen Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei verschiedenen Proben von Terpeneol schwankte, er betrug z. B. das eine Mal $169-170^{\circ}$, ein anderes Mal $172-173^{\circ}$.

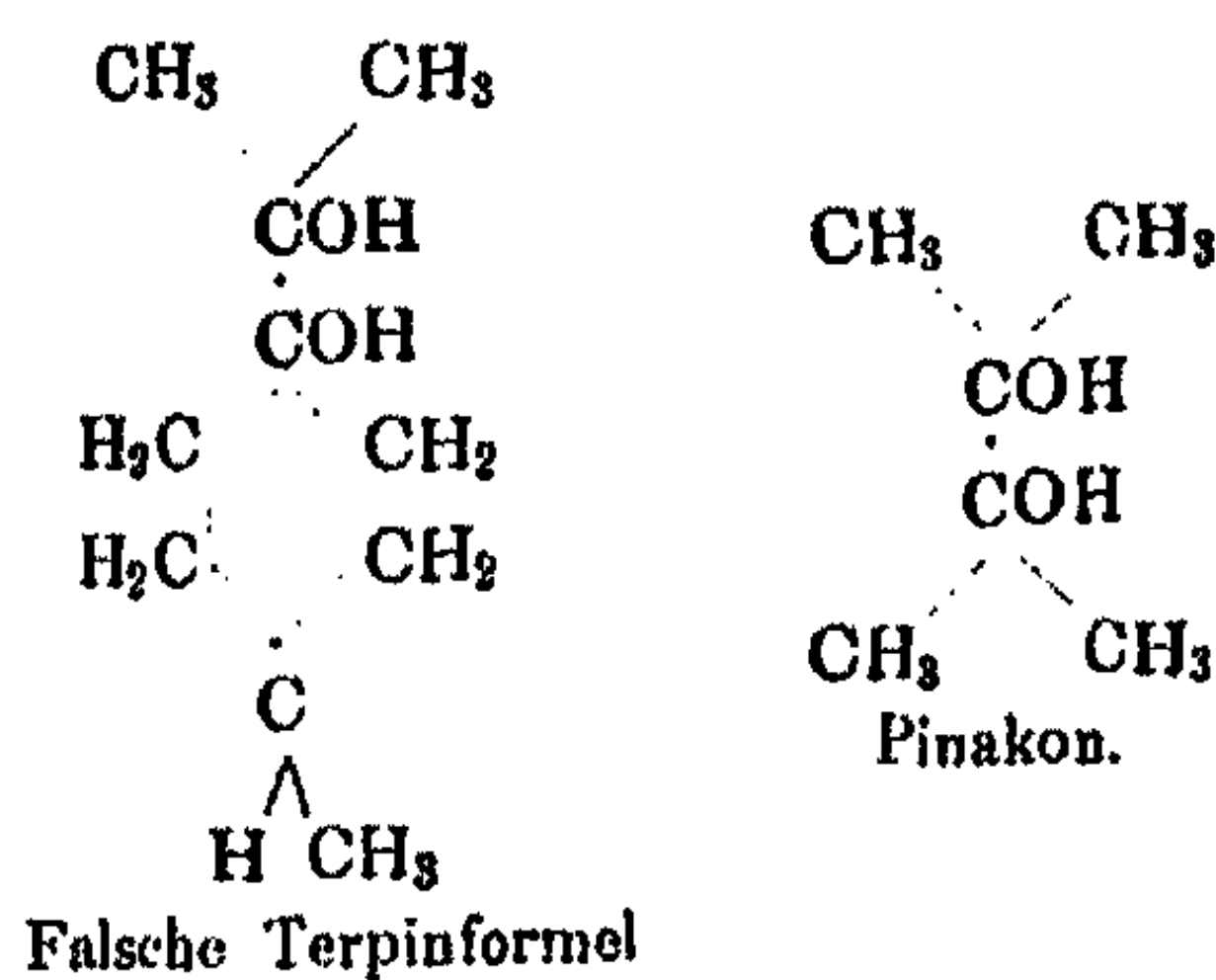
Wenn die Bestandtheile des rohen Terpeneols sich nur durch geometrische Isomerie oder verschiedene Stellung der doppelten Bindung unterschieden, so müsste immer dasselbe Mentben vom Siedepunkte 167.5° erhalten werden.

Da dies nicht der Fall ist, so muss in dem rohen Terpeneol ein Bestandtheil sein, welcher bei der tertiären Natur desselben, das Hydroxyl entweder in der tertiären Carvomentholstellung oder an den mittleren Kohlenstoff des Isopropyls gebunden enthält. Dass dieses letztere nicht möglich ist, kann in folgender Weise bewiesen werden. Wenn das Terpin Terpeneole mit verschiedener Stellung der Hydroxylgruppen liefert, so ist anzunehmen, dass die beiden Hydroxyle des Terpins die nämlichen Stellungen einnehmen, wie sie es in den Terpeneolen thun.

Befindet sich nun das Hydroxyl im nicht krystallisirten Terpeneol im Isopropyl, so stehen beide Hydroxylgruppen im Terpin an

benachbarten Kohlenstoffatomen, da das krystallisierte Terpeneol das Hydroxyl an dasjenige Kohlenstoffatom des Ringes gebunden enthält, welches selbst mit dem Isopropyl in Verbindung steht. Demnach müssten die beiden Bromatome des dem Terpin entsprechenden Bromids (Limonendihydrobromid) auch an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen.

Solche Bromide, welche den Bromadditionsproducten an eine doppelte Bindung entsprechen, geben nun nach zahlreichen Beobachtungen in der Klasse der ungesättigten Säuren bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig das Brom unter Erwärmung und Bildung einer doppelten Bindung sofort ab. Bei der Wichtigkeit dieser Reaction für die Constitutionsbestimmung habe ich mich aber damit nicht begnügt, sondern habe noch das Verhalten eines Körpers geprüft, welcher in Bezug auf die in Betracht kommende Atomgruppe dieselbe Constitution besitzt wie das fragliche Terpin, nämlich das des Pinakons.



Gegen Halogenwasserstoffsäuren verhält sich das Pinakon genau ebenso wie Terpin. Als wasserfreies Pinakon mit Eisessig-Bromwasserstoff zusammengebracht wurde, bildete sich in der Kälte in kurzer Zeit das schon von Pawlow¹⁾ beschriebene Dibromid des Tetramethyläthylens.

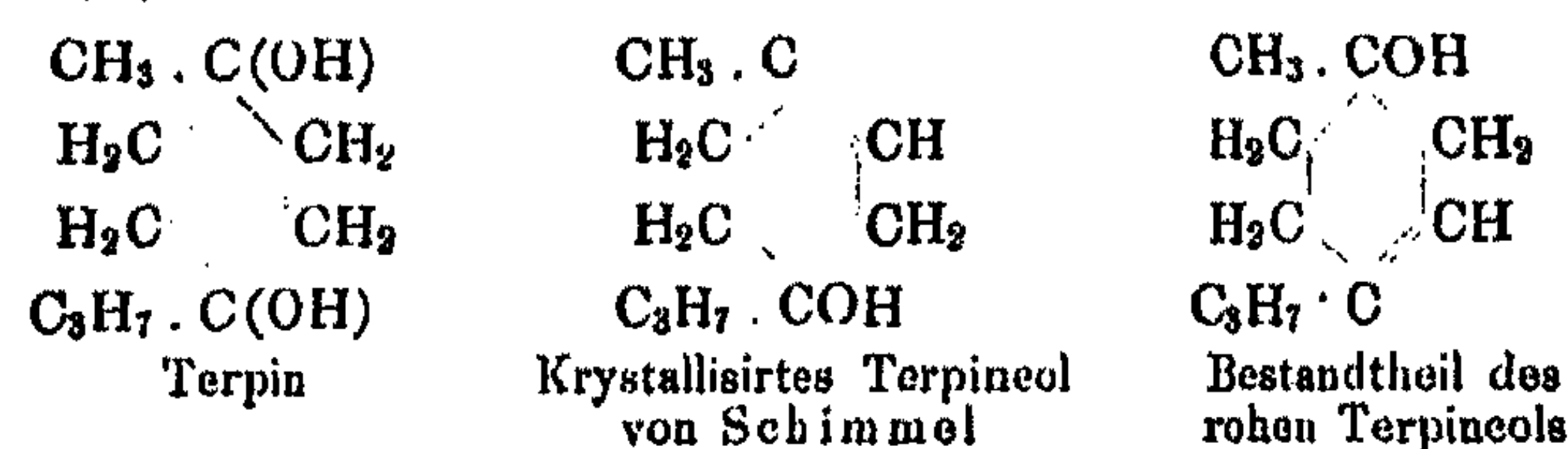
Weiter geht aber die Analogie nicht; während das aus Pinakon dargestellte Bromid mit Zinkstaub und Eisessig unter starker Erwärmung sofort Tetramethyläthylen liefert, so wird das aus Terpin dargestellte Bromid sehr langsam angegriffen und giebt wie das Jodid Producte, die einer Reduction, einer Bromwasserstoffabspaltung und einer Acetatbildung ihren Ursprung verdanken. Man ist demnach berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass Terpin und Pinakon zwar beide ditertiäre Alkohole sind, dass aber nur dem Pinakon die Stellung 1.2 in Bezug auf die Hydroxyle zukommt. Hieraus folgt weiter, dass das Terpin die zweite Alkoholgruppe in der Carvomentholstellung

¹⁾ Ann. d. Chem. 196, 124.

enthält, und ferner, dass in dem rohen Terpeneol ein ungesättigtes Carvomenthol enthalten sein muss.

Letztere Annahme steht im besten Einklang mit den Versuchsergebnissen, da das rohe Terpeneol, als ein Gemenge von einem ungesättigten Menthol und Carvomenthol, nach Reduction und Wasserabspaltung ein Gemenge von Menthen, Siedep. 167°, und Carvomenthen, Siedep. 174.5°, liefern muss. Gefunden wurden Siedepunkte, die zwischen 169° und 172° schwankten.

Da die Stellung der doppelten Bindung im krystallisirten Terpeneol nach Wallach's schönen in der 26. Abhandlung beschriebenen Versuchen festgestellt und in Uebereinstimmung mit der Terpinformel gefunden worden ist, so ist auch die Annahme berechtigt, dass das von Carvomenthol sich ableitende und noch nicht isolirte Terpeneol eine analoge Constitution besitzt. Den drei Substanzen kämen dann in Uebereinstimmung mit Wallach's Ansichten folgende Formeln zu.



Verhalten des Terpinjodids (Dipentendijodhydrats) gegen Zinkstaub und Eisessig.

Da bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Terpeneolmethyläther die Möglichkeit der Bildung von Terpinjodid nicht auszuschliessen ist, war es nothwendig, wenn man der Ortsbestimmung des Terpeneols den Charakter einer exacten Methode geben wollte, auch das Verhalten des Terpinjodids gegen Zinkstaub und Eisessig zu studiren.

Dass hierbei sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175° bildet, der wahrscheinlich mit dem Carvomenthen identisch ist, findet sich schon in der ersten Mittheilung angegeben. Für den vorliegenden Zweck ist es aber von besonderem Interesse, dass sich daneben auch das Acetat eines gesättigten Menthols bildet.

Eine mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung von frisch bereitetem Dijodid wurde nach dem Zusatz von Eisessig in der schon mehrfach beschriebenen Weise durch Eintragen von Zinkstaub entjodet und das Product durch Destillation im Vacuum von den Kohlenwasserstoffen befreit. Der Rückstand lieferte nach Behandlung mit Permanganat, Verseifung mit alkoholischem Kali und Destillation mit Wasserdampf bei der fractionirten Destillation bei 18 mm Druck eine

Fraction, die bei 100—102°, dem Siedepunkte der tertiären Menthole bei dem angegebenen Drucke, überging.

Diese Flüssigkeit verhielt sich ganz wie ein tertiärer Alkohol und gab beim Destilliren des daraus bereiteten Bromids mit Chinolin einen bei 172° siedenden Kohlenwasserstoff, also wahrscheinlich ein Gemenge von Menthen und Carvomenthen. Die aus dem Jodid des Alkohols bereitete Base lieferte ein halb öliges, halb krystallisirendes Golddoppelsalz von der Form der tertiären Carvomenthylaminverbindung.

Die Benzoylverbindung schmolz bei 108—109°, während der Schmelzpunkt des Benzoylcarvomenthylamins früher zu 110° gefunden wurde. Aus alledem geht hervor, dass bei der Behandlung des Dijodids mit Zinkstaub und Eisessig ein ähnliches Gemisch von Mentholen entsteht, wie bei der Reduction des rohen Terpeneols. Zur Constitutionsbestimmung des Terpins liefert diese Reaction daher keinen neuen Beitrag, sie zeigt nur, dass beide Jodatome nahezu gleich reagiren, was mit der angenommenen Terpinformel leicht zu erklären ist. Endlich folgt aus diesen Versuchen, wie oben schon bemerkt worden ist, das Zinkstaub und Eisessig auf derartige Jodide in dreierlei Weise einwirken, nämlich durch Jodwasserstoffabspaltung, Reduction und Acetatbildung.

Was den Zweck betrifft, zu welchem diese Untersuchung angestellt worden ist, so ergibt sich, dass eine Beimengung von Dijodid zu dem Jodhydrat des Terpeneolmethyläthers Veranlassung zur Entstehung von Mentholen giebt, die nicht durch fractionirte Destillation, wohl aber durch Behandlung mit Kalium von dem Mentholmethyläther getrennt werden können.

Hrn. Dr. Villiger, welcher mich auch bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

490. O. Michel und E. Grandmougin: Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf einige Superoxyde.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i./E.)
(Eingegangen am 23. October.)

Nachfolgend bezwecken wir die Mittheilung einiger Versuche, welche ursprünglich in anderer Absicht ausgeführt, zu immerhin interessanten Resultaten geführt haben. Wir geben die erhaltenen Ergebnisse nur allgemein, da wir anderen Ortes ausführlicher den Gegenstand zu behandeln gedenken.

Apparat: Das der Einwirkung von Ammoniakgas zu unterwerfende Peroxyd wurde in einem Porcellanschiffchen abgewogen und

in ein 20—30 cm langes Verbrennungsrohr eingeschoben, das auf einer Thonrinne gelegen, mittels Flachbrenner erhitzt werden konnte. Durch das eine Ende der Röhre konnte ein trockner Ammoniakgasstrom eingeleitet werden, an das andere Ende war eine etwas Wasser enthaltende U-Röhre angesetzt, die weiter mit einem Schiff'schen Gasmessapparat, verdünnte Schwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit enthaltend, in Verbindung stand. Behufs Kühlung stand derselbe in einem Gefäss mit kaltem Wasser.

Es wurde nun durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt, die Substanz darauf erhitzt und die gebildeten Gase im Messapparat aufgefangen.

Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde das Experiment abgeschlossen, die im Exsiccator erkaltete Substanz gewogen und das aufgefangene Gas gemessen, sowie beide näher untersucht.

I. Natriumsuperoxyd.

Beim Erhitzen des Natriumsuperoxydes im Ammoniakstrom, färbt sich dasselbe nach und nach gelblich unter geringer Gasentwicklung (vermuthlich Sauerstoff), kurze Zeit hierauf schmilzt die gelbe Masse, indem sie vorübergehend braun wird und sich aufbläht. Während des Schmelzens findet starke Gasentwicklung statt. Beim Arbeiten mit etwas grösseren Mengen findet ein Erglühen der Substanz statt. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf, die Substanz erstarrt und wird wieder weiss.

Das aufgefangene Gas war nahezu reiner Stickstoff, etwas Sauerstoff war beigemischt, wahrscheinlich von der Zersetzung des Natriumsuperoxyds herrührend, denn wurde das vor dem Schmelzen des Natriumsuperoxyds aufgefangene Gas (das sich als Sauerstoff erwies) durch Heben des Niveauröhres ausgetrieben, so war nachher im Apparat reiner Stickstoff enthalten.

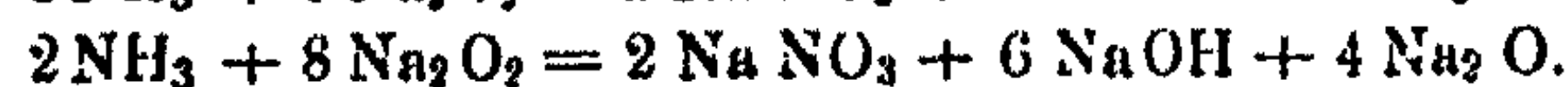
Die Analyse der im Schiffchen rückständigen Substanz ergab im Mittel:

NaOH . . .	91 pCt.
NaNO ₂ . . .	6 »
NaNO ₃ . . .	3 »

sodass die stattfindende Reaction hauptsächlich nach folgender Reaction vor sich geht:



daneben tritt aber, wenn auch in geringerem Maassstabe, ein weiterer Oxydationsprozess ein, vielleicht so, dass:



Ob diese beiden Gleichungen den Reactionsverlauf wirklich ausdrücken, muss dahingestellt bleiben.

II. Barymsuperoxyd.

Die Temperatur der Einwirkung von Ammoniak auf Barymsuperoxyd scheint ziemlich hoch zu liegen, da dasselbe eine stärkere Erhitzung benöthigt, wie die übrigen untersuchten Peroxyde.

Bei der betreffenden Temperatur schmilzt die Substanz unter Erglühen, zugleich entwickelt sich Stickstoff. Nach kurzer Zeit verlangsamt sich die Entwicklung, um nach und nach aufzuhören.

Die zurückgebliebene erstarrte Masse war reines Baryumhydroxyd, salpeter- und salpetrigsäurefrei.

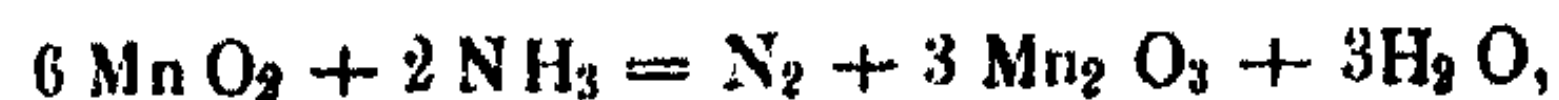
Die Reaction verläuft somit glatt nach der Gleichung:



III. Mangansuperoxyd.

Erhitzt man Mangansuperoxyd im Ammoniakstrom, so ändert dasselbe bei einer gewissen Temperatur seine Farbe, indem es heller wird, gleichzeitig entweicht Stickstoff und condensiren sich Wassertropfchen an den kälteren Theilen der Röhre.

Auch in diesem Falle verlief die Reaction glatt nach der Gleichung:



es entsteht Mangansesquioxyd, dessen Bildung immerhin interessant ist.

Allzu starkes Erhitzen bewirkt weitere Zersetzungen. In gewissen Fällen bläute das aufgefangene Gas und die Absorptionsflüssigkeit Jodkaliumstärkekleisterpapier, es hatten sich somit salpetrige Dämpfe gebildet.

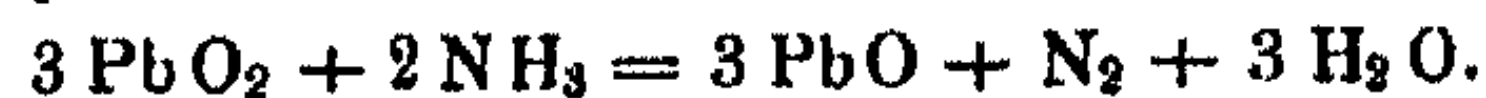
IV. Bleisuperoxyd.

Im Ammoniakstrom erhitzt, wird Bleisuperoxyd gelb, es findet stürmische Gasentwicklung statt und Wassertropfen condensiren sich hinter dem Schiffchen.

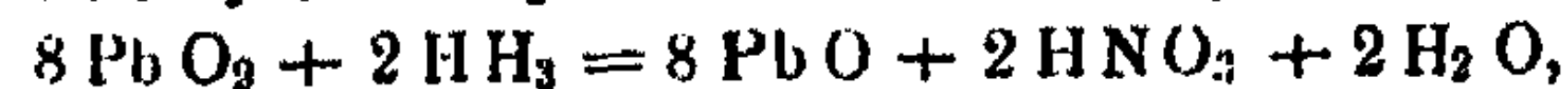
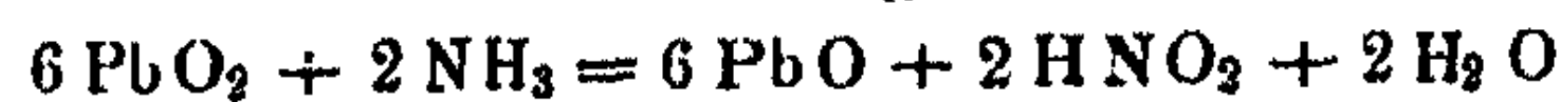
In der U-Röhre fanden sich Ammoniumnitrit- und -nitrat vor, in dem aufgefangenen Gase salpetrige Dämpfe.

Das Porcellanschiffchen enthielt nach der Reaction Bleioxyd.

Die Hauptreaction ist somit folgende:



Daneben verlaufen aber noch folgende beide Reactionen:



d. h. analog wie beim Natriumsuperoxyd.

Die ursprünglich gehegte Hoffnung, dass die Versuche zu einer neuen volumetrischen Bestimmung der Superoxyde führen möchten,

haben sich nicht erfüllt, die Nebenbildung von salpetrigen Dämpfen, von Ammoniumnitrit und -nitrat erlauben dies nicht.

Erwähnt möge noch sein, dass beim Ueberleiten eines Gemenges von Stickstoffoxydul und Wasserstoff über erhitzten platinirten Asbest die Reaction:



unter Erglühen des Asbestes stattfindet.

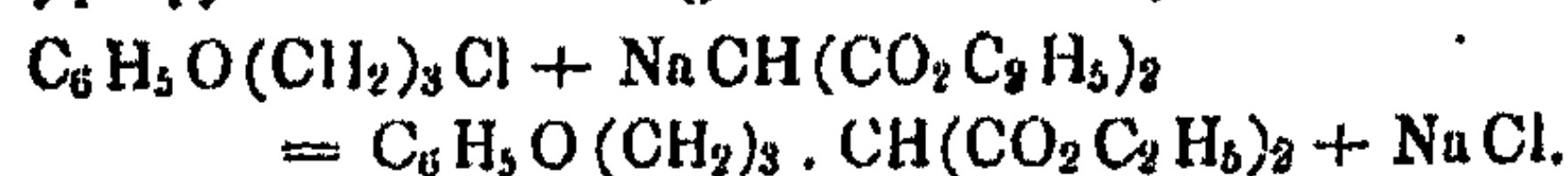
Das gebildete Wasser setzt sich im kälteren Theile der Röhre ab.

491. Robert Funk: Ueber eine Synthese des β -Pipercolins und eine Darstellung von δ -Valerolacton.

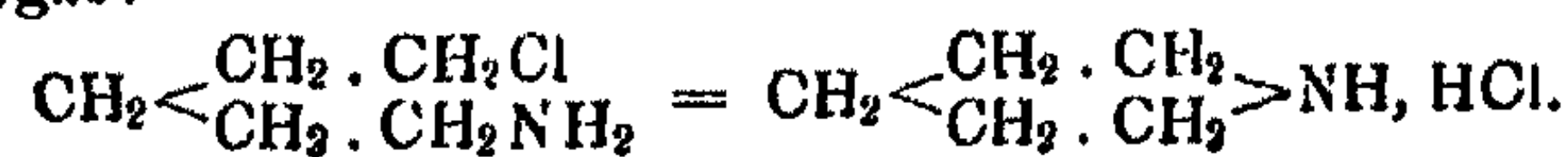
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 24. October.]

Vor einiger Zeit hat S. Gabriel¹⁾ eine neue Synthese des Piperidins veröffentlicht, welche sich folgendermaassen vollzieht:

Trimethylenchlorbromid wurde durch Natriumphenolat in γ -Chlorpropylphenyläther verwandelt und dieser mit Natriummalonester zu γ -Phenoxypropylmalonester umgesetzt nach folgender Gleichung:



Den Ester führte man nach Verseifung und nach Abspaltung der Elemente der Kohlensäure in δ -Phenoxybuttersäure und diese in das zugehörige Nitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CN}$, über; durch Reduction entstand daraus das Amin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, welches nach Austausch von $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ gegen Chlor beim Destilliren mit Kalilauge salzsaures Piperidin ergab:



Durch diese Synthese ist ein Weg zur Darstellung β -substituierter Piperidine angedeutet: Denn da bei den erwähnten Umsetzungen nur eines der beiden leicht austauschbaren Wasserstoffatome des Malonesters ersetzt wurde, so blieb noch das zweite übrig, für welches voraussichtlich Alkyl eingeführt werden konnte.

Durch eine geringe Modification dieses synthetischen Verfahrens sollte man aber auch zu substituirten Pyrrolidinen gelangen können: Wenn man nämlich statt des γ -Chlorpropylphenyläthers das Bromphenetol (β -Bromäthylphenyläther) verwendete. Versuche in letzterer Richtung wurden wiederholt angestellt, indessen schliesslich aufgegeben, weil die Ausbeuten sehr schlecht waren.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 25, 415.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, ein methyliertes Piperidin auf dem angedeuteten Wege herzustellen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

Es wurde zunächst nach der Vorschrift von Gabriel¹⁾ der γ -Chlorpropylphenyläther dargestellt.

Um hieraus den γ -Phenoxypropylmethylmalonester zu gewinnen, boten sich zwei Wege: entweder konnte man γ -Chlorpropylphenyläther mit methyliertem Malonester, dem sogenannten Isobernsteinsäureester, umsetzen, oder zunächst aus γ -Chlorpropylphenyläther und Natriummalonester den γ -Phenoxypropylmalonsäureester herstellen und in diesen eine Methylgruppe einführen. Beide Wege wurden eingeschlagen; der letztere erwies sich als der bequemere.

1. *γ -Phenoxypropylisobersteinsäureester aus γ -Chlorpropylphenyläther und Isobernsteinsäureester.*

Der Isobernsteinsäureester wurde nach Züblin²⁾ aus Natriummalonsäureester und Methyljodid in einer Ausbeute von 60 pCt. der theoretischen Menge gewonnen.

Zu einer Lösung von 0.7 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol fügte ich 5 g Isobernsteinsäureester und aladann 5 g Chlorpropylphenyläther und kochte das Ganze mehrere Stunden lang am Rückflusskühler. Sobald die alkalische Reaction verschwunden war, fügte man, um das ausgeschiedene Kochsalz zu lösen, Wasser hinzu, und verjagte die leichter flüchtigen Antheile durch Destillation mit Wasserdampf. Hierauf wurde der Rückstand mit Aether extrahirt und der Auszug nach Vertreibung des Aethers unter vermindertem Druck destillirt, wobei der gewünschte γ -Phenoxypropyl-*i*-bernsteinsäureester, $C_6H_5O(CH_2)_3C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, unter 130 mm Druck zwischen 268—270° übergieng.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{24}O_6$.

Procente: C 66.23, H 7.79.

Gef. » » 66.41, » 7.97.

2. *Darstellung des γ -Phenoxypropylisobersteinsäureesters durch Methylierung des γ -Phenoxypropylmalonsäureesters.*

Der γ -Phenoxypropylmalonsäureester ist, wie oben erwähnt, bereits von Gabriel gewonnen, aber nicht rein dargestellt worden; ich habe gefunden, dass der genannte Phenoxyester nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt und zwar bei 140 mm Druck zwischen 265—266° übergeht; in der Kälte erstarrte er zu grossen rhombischen Tafeln, welche bei 29° sintern und bei 32° schmelzen.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 25, 417.

²⁾ Züblin, diese Berichte 12, 1112.

Zur Methylierung werden 65 g dieses Esters mit einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol vermischt und 31.5 g Jodmethyl zugegeben.

Die Reaction tritt bereits in der Kälte ein und ist nach kurzem Digeriren auf dem Wasserbad am Rückflusskühler beendet. Das ausgeschiedene Jodnatrium wird durch Zusatz von Wasser gelöst, der Alkohol mit Wasserdampf verjagt und das rückständige Oel mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Destillation unter vermindertem Druck farblos wird und γ -Phenoxypropylisoberusteinsäureester darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{24}O_5$.
 Procente: C 66.23, H 7.79.
 Gef. » » 66.34, » 8.02.

Die Ausbeute betrug 50 g, also etwa 73 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

3. Zur Verseifung des γ -Phenoxypropylisoberusteinsäureesters

wurden 50 g des Esters in 250 ccm Methylalkohol mit 60 ccm Kalilauge (33 pCt.) $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht; der Alkohol wurde nun abgedunstet und der syrupöse Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Salzsäure schied sich aus dieser Lösung die neue Säure voluminös aus. Als sie nun zur Reinigung in Ammoniak gelöst wurde, blieb ein fester, nicht saurer Körper zurück, welcher nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadelchen (Schmp. 48°) erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O$.
 Procente: C 80.59, H 7.46.
 Gef. » » 80.29, » 7.63.

Der Körper hat also die Zusammensetzung eines Allylphenyläthers, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, oder Trimethylenphenyläthers, $C_6H_5O \cdot CH \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$. Der Allylphenyläther stellt nach Henry¹⁾ eine Flüssigkeit vom Sdp. 192—195° dar. Zur genaueren Untersuchung reichte die geringe Menge meiner Substanz nicht aus²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 5, 455.

²⁾ Bei einer zweitägigen Einwirkung von Natrium auf γ -Chlorpropylphenyläther (in absolutem Aether) hatten sich neben Kochsalz und Natriumphenolat sehr geringe Mengen einer krystallinischen, ätherlöslichen Substanz gebildet, deren Analysen ebenfalls auf die Formel $C_9H_{10}O$ stimmten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O$.
 Procente: C 80.59, H 7.46.
 Gef. » I. » 80.57, » 8.00, II. C 80.51, H 7.86.

Die offenbar reineren Anthoile (I) schmolzen bei 78°, während die aus der Mutterlauge gewonnenen Anthoile (II) schon bei 52° schmolzen, also annähernd denselben Schmelzpunkt zeigten, wie das oben erwähnte Präparat.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt durch Zusatz von Salzsäure die γ -Phenoxypropylisobornsteinsäure, $C_6H_5O.(CH_2)_3C(CH_3)(CO_2H)_2$, als ölige, bald erstarrende Masse. Der zur Analyse bestimmte Theil wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_6$.

Procente: C 61.90, H 6.30.
Gef. » » 61.82, » 6.03.

Die Säure ist sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in farblosen Blättchen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 118° , nachdem sie bereits bei 111° angefangen hat, zusammenzusintern und Gasbläschen zu entwickeln. Das Silbersalz der Säure bildet mikroskopische Nadeln, welche sich am Licht bald zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_6Ag_2$.

Procente: Ag 46.35.
Gef. » » 45.99.

4. Zerfall der γ -Phenoxypropylisobornsteinsäure in der Hitze.

Erhitzt man die Säure bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so verbleibt ein brauner, zäher Syrup, welcher fast völlig bei 327° destillirt, sich in der Vorlage als gelbes Oel ansammelt, dann in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt und bei 36° schmilzt. Der Körper liess sich jedoch angesichts seiner grossen Löslichkeit in Alkohol, Ligroin und den sonstigen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiren. Nach dem Ergebniss der Analyse ist er

α -Methyl- δ -phenoxyvaleriansäure,
 $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_3$.

Procente: C 69.23, H 7.69.
Gef. » » 69.43, » 7.73.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

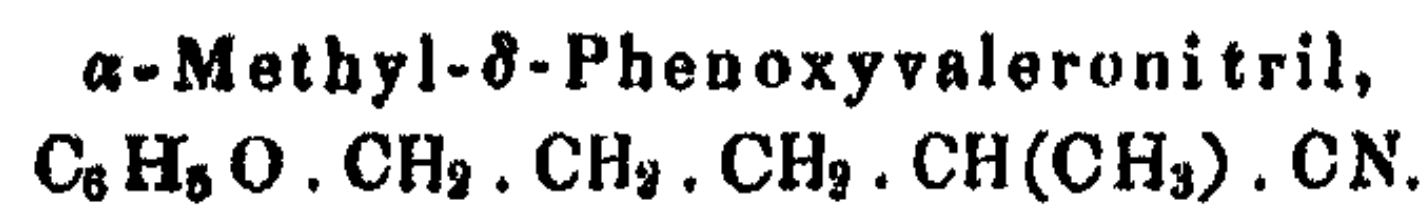
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}O_3Ag$.

Procente: Ag 34.28.
Gef. » » 34.12.

5. α -Methyl- δ -Phenoxyvaleronitril

wird erhalten, wenn man 5 g der letztgenannten Säure mit 8 g Bleirhodanat in einem Fractionirkolben allmählich erhitzt. Hat die Gasentwicklung und das Schäumen aufgehört, so erhitzt man stärker: es destillirt alsdann zwischen 295 und 305° ein trübes, gelbes Oel über, welchem beigemengte Schwefelverbindungen einen unangenehmen Geruch verleihen. Durch Schütteln mit Natronlauge wird es von sauren Beimengungen befreit, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Ver-

dunsten des Aethers nochmals destillirt. Es geht bei etwa 300° als klares, gelbes Oel über und besteht den Analysen zufolge aus



Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}ON$.

Procente: C 76.19, H 7.93, N 7.40.
 Gef. » » 76.30, » 8.21, » 7.34.

6. *Reduction des α -Methyl- δ -Phenoxyvaleronitrils.*

4 g Nitril werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu allmählich 8 g Natrium in Form dünner Scheiben gesetzt. Ist alles Natrium gelöst, so wird der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben; hierbei geht das Amin nur spurenweise mit über, während die Hauptmenge im Kolben zurückbleibt und als braunes Oel auf der Natronlauge schwimmt. Die Base wird mit Aether aufgenommen, der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Salzsäure entzogen und durch Eindampfen der sauren Lösung als krystallinisches Chlorhydrat (5 g) gewonnen. Die freie Base, β -Methyl- ϵ -phenoxyamylamin, $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2NH_2$, ist ein Oel, welches äusserst begierig Kohlensäure anzieht. Statt der freien Base wurden daher einige ihrer Salze analysirt:

Das Chlorhydrat tritt in kleinen, hygroskopischen Nadeln auf und schmilzt bei 88°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}NOCl$.

Procente: Cl 15.46.
 Gef. » » 15.02.

Das Pikrat, kleine Nadeln vom Schmp. 106—110°:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}O_8N_4$.

Procente: C 51.18, H 5.21, N 13.27.
 Gef. » » 51.34, » 5.59, » 13.24.

Das Chloroplatinat fällt in gelben Nadeln aus, welche sich in der Hitze zersetzen.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{19}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 24.45.
 Gef. » » 24.64.

7. *Zersetzung des β -Methyl- ϵ -phenoxyamylamins.*

Um die Phenoxygruppe durch Chlor zu ersetzen, wird das salzsaure β -Methyl- ϵ -phenoxyamylamin mit der 3—4 fachen Menge roher, rauchender Salzsäure drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Den braunen, stark nach Phenol riechenden Rohrinhalt dampft man auf dem Wasserbade ein, wobei ein dunkelbrauner Syrup zurückbleibt, der bald krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung löst man ihn in wenig Wasser, filtrirt die Lösung von dem Ungelösten ab und dampft wieder

ein. Das so gewonnene salzsaure β -Methyl- ϵ -chloramylamin $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$ ist sehr hygroskopisch, daher wurde statt seiner das Pikrat der Analyse unterworfen.

Um letzteres zu gewinnen, löste ich 1 g des rohen Chlorhydrats in wenig Wasser und fügte zunächst nur etwa 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikrat-Lösung unter heftigem Umrühren hinzu, wobei eine schmutziggelbe, zähe Masse ausfiel, welche abfiltrirt wurde; nach Zusatz von weiteren 5 ccm war die Fällung bereits viel heller, aber auch noch nicht als rein anzusehen; jetzt konnte aber aus dem Filtrat ein reines Pikrat in glänzenden, flachen Nadeln gefällt werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde es schliesslich in Nadelchen vom Schmelzpunkt $65-66^\circ$ gewonnen.

Analyse des Pikrats: Ber. für $\text{ClC}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_7$.

Procente: C 40.56, H 4.76, Cl 10.14.

Gef. » » 40.73, » 4.90, » 10.06.

Das Chloroplatinat bildet schwerlösliche, gelbe Blättchen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}_2)_2\text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 28.63.

Gef. » » 28.93.

8. Verhalten des freien β -Methyl- ϵ -chloramylamins.

Uebersättigt man eine Lösung des salzsauren β -Methyl- ϵ -chloramylamins mit Kalilauge, erhitzt das Ganze im verschlossenen Kölbchen auf 100° und destillirt alsdann mit Wasserdampf, so geht eine Base über, welche im Destillat gelöst bleibt. Nachdem man das alkalisch reagirende Destillat mit Salzsäure übersättigt hat, dampft man es ein und gewinnt ein krystallinisches Chlorhydrat, aus welchem Kalilauge eine Base von charakteristischem Piperidingeruch freimacht.

Beim Erhitzen schien sich also das freie β -Methyl- ϵ -Choramylamin unter Ringbildung umgesetzt zu haben nach der Gleichung:



Es müsste dann das salzsaure β -Methylpiperidin (β -Pipicolin) entstanden sein, welches von anderen Autoren ¹⁾ bereits näher untersucht worden ist.

Dass die von mir dargestellte Base mit dem bekannten β -Pipicolin identisch ist, lässt sich aus folgenden Beobachtungen schliessen.

Das Jodcadmiumdoppelsalz des β -Pipicolins $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bildet nach Hesekei weisse Schuppen vom Schmelzpunkt $144-145^\circ$; ich habe aus meiner Base ein Salz von gleichen Eigen-

¹⁾ Hesekei, diese Berichte 18, 910 ff.; Stoehr, diese Berichte 20, 2732, Journ. f. prakt. Chem. 45, 20; Bachér, Inaug.-Diss., Kiel 1889.

schaften erhalten. Auch das Chloroplatinat¹⁾ und das ziemlich leicht lösliche Pikrat stimmten in ihren Schmelzpunkten mit den von Hesekei dargestellt Salzen überein.

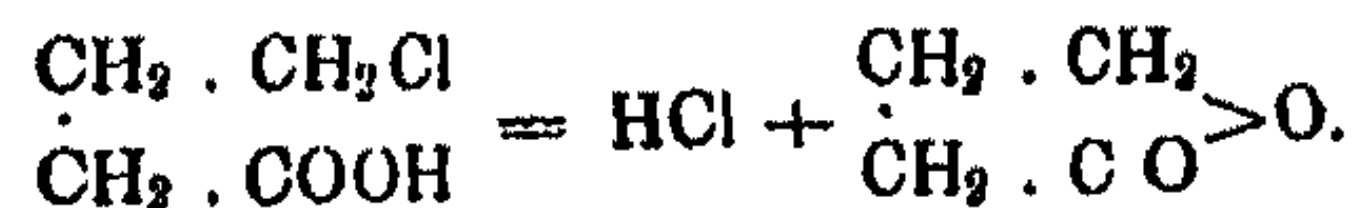
Analyse des Pikrats: Ber. für $C_6H_{13}N, C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 43.90, H 4.87.

Gef. » » 44.07, » 4.93.

Ueber δ -Valerolacton.

Wie Henry²⁾ gezeigt hat, spaltet sich γ -Chlorbuttersäure bei der Destillation in Salzsäure und Butyrolacton:



Man dürfte demnach erwarten, aus der δ -Chlorvaleriansäure auf analogem Wege zum δ -Valerolacton $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \text{O} \end{array}$ zu gelangen.

Ich habe deshalb auf Anregung des Hrn. Prof. Gabriel versucht, die genannte, chlorirte Säure durch

Einwirkung von Salzsäure auf δ -Phenoxyvaleriansäure zu bereiten.

15 g δ -Phenoxyvaleriansäure³⁾ wurden zur Abspaltung der Phenoxygruppe mit 60 ccm rauchender Salzsäure im Einschlassrohr drei Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erhitzen bildete der Rohrinhalt zwei Schichten und roch stark nach Phenol. Das Ganze wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb ein dunkler, fast schwarzer Rückstand, welcher einen sehr unangenehmen, fäcalartigen Geruch besass.

Es erwies sich zweckmässig, die entstandene chlorirte Säure zur Reinigung in den Ester überzuführen. Zu dem Zwecke wurde der Rückstand (5 g) bei 100° entwässert und dann mit 25 ccm absolutem Alkohol aufgenommen. In die schwarze Lösung leitete man einen Strom trocknen Salzsäuregases bis zur Sättigung; dann wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Ester mit Aether ausgezogen. Leider ist die Ausbeute sehr gering, 15 g δ -Phenoxyvaleriansäure gaben nur etwa 2 g Ester. Das Product destillirt bei $205\text{--}206^\circ$ als farblose Flüssigkeit, welche in der Verdünnung einen ananasähnlichen, in concentrirtem Zustande dagegen einen widerlichen Geruch besitzt, und besteht aus dem erwarteten δ -Chlorvaleriansäureester:

¹⁾ Inzwischen hat Stoehr (Journ. für prakt. Chem. 48, 17) den Schmelzpunkt des Chloroplatinates zu 207° angegeben; ich habe an dem Chloroplatinat der synthetischen Base den Schmp. 192° beobachtet, den auch Hesekei angibt.

²⁾ Bull. soc. chim. 45, 341. ³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 25, 418.

Analyse: Ber. für $\text{ClC}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$.

Procente: C 51.06, H 7.90, Cl 21.58.

Gef. » » 50.89, » 7.55, » 22.18.

Zur Verseifung wird der Ester mit 10 Thln. reiner, rauchender Salzsäure im Rohr 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Die entstandene klare Lösung hinterlässt auf dem Wasserbade ein braunes Oel, welches zweifellos die erwartete δ -Chlorvaleriansäure, $\text{ClCH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ darstellt.

Sie erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse, welche wenig über 0° (etwa $+4^\circ$) schmilzt; die Ausbeute der Säure an dem Ester ist fast quantitativ.

Die nachweislich Chlor enthaltende Säure löst sich in Wasser mit saurer Reaction; ihre Salze sind zum grössten Theil in Wasser leicht löslich; unlöslich ist das Silbersalz; dasselbe ist aber überaus lichtempfindlich und zersetzt sich bei dem Versuch, es aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Ich glaubte, im Hinblick auf die sehr geringe Menge von der Analyse der freien Säure oder ihrer Salze Abstand nehmen zu sollen, und untersuchte lediglich ihr Verhalten in der Hitze.

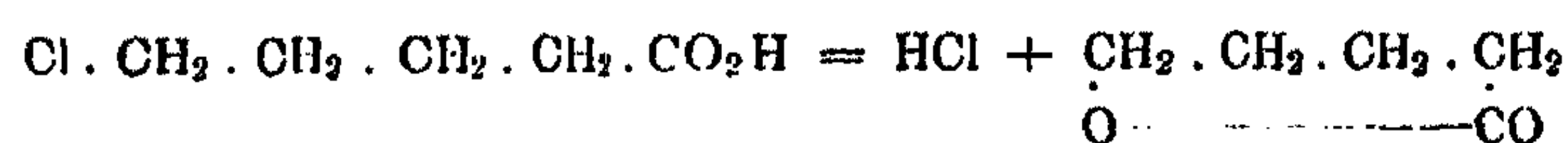
Wenn der Körper in der That aus δ -Chlorvaleriansäure bestand, so sollte sich durch Erhitzen aus ihm unter Abspaltung von Salzsäure ein Lacton gewinnen lassen. Der Versuch bestätigte diese Annahme. 3 g der Substanz wurden in einem verschlossenen Fractionirkolben, dessen Kühlrohr schräg nach oben gerichtet und zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorecalciumrohr versehen war, zum gelin Sieden erhitzt. Bald trat reichliche Salzsäureentwicklung ein, die nach etwa einer Stunde beendet schien. Allein der Kolbeninhalt lieferte bei der Destillation noch immer ein chlorhaltiges Product. Erst nach erneutem, längerem Erhitzen erhielt ich bei der Destillation eine schwach gelblich gefärbte, vollständig halogenfreie Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, angenehmeren Geruch als die chlorirte Säure besass. Leider konnte bei der geringen Menge, welche überdestillirte, der Siedepunkt nicht scharf bestimmt werden; er liegt etwa bei 230° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

Procente: C 60.00, H 8.00.

Gef. » » 60.07, » 8.38.

Demnach ist die Reaction offenbar im Sinne der Gleichung:



verlaufen.

Das δ -Valerolacton löst sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht und bildet mit Alkalien Salze der Oxysäure.

Bei der Einwirkung von Baryt auf δ -Valerolacton sollte das Baryumsalz der δ -Oxyvaleriansäure entstehen. Eine Lösung des Lactons wurde daher mit überschüssigem Baryt gekocht und von dem Ueberschuss des letzteren alsdann durch Kohlensäure befreit. Die Lösung enthielt δ -oxyvaleriansaures Baryum, aus welchem nach dem Einengen der Lösung auf Zusatz von Silbernitrat eine gelblich-weiße krystallinische Fällung entstand. Dieselbe war nach dem Ergebnis der Analyse:

δ -oxyvaleriansaures Silber, $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Ag}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$.

Procents: N 48.00.

Gef. » » 48.29.

H. Weidel¹⁾ hat bei der Destillation des stickstofffreien Productes, welches durch Reduction der Nicotinsäure mittels Natriumamalgams entsteht, ein Oel von der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ erhalten, welches er als δ -Valerolacton anspricht: diese Verbindung siedet aber bei $222-226^\circ$ unter einem Druck von 56 mm, also erheblich höher als das von mir dargestellte Lacton, welches, wie bereits erwähnt, bei etwa 230° unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt.

492. Felix Nathanson: Umlagerungen von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des α - γ -Diketohydrindens.

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

(Eingegangen am 24. Oktober.)

Vor Kurzem haben Gabriel und Neumann²⁾ gezeigt, dass man Phtalylessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \text{O} \end{array}$, in die isomere α - γ -Di-

ketohydrinden- β -carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, mittels Natrium-methylat umlagern kann.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich einige ungesättigte Lactone einer ähnlichen Behandlung unterzogen und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

I. Natriumphenyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CNaC}_6\text{H}_5$.

Bringt man 22 g Benzalptalid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{array}$, in warmer methyalkoholischer Lösung (200 ccm) mit 3 g Natrium, ebenfalls in

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 11, 501 ff. (diese Berichte 24, Ref. 148).

²⁾ Diese Berichte 26, 951. ³⁾ Diese Berichte 18, 3470.

Methylalkohol gelöst, zusammen, so wird die vorher farblose Flüssigkeit sofort tief dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner, rother Nadeln. Der Holzgeist wird auf dem Wasserbade vollständig verjagt und die zurückbleibende rothe Masse mit heissem Wasser aufgenommen; beim Erkalten der Lösung schießen schöne, rothe Nadeln an, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für $C_{15}H_9O_2Na$.

Procente: Na 9.42.
Gef. » » 9.91.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Benzol und Aether; sie bildet, wie die weiteren Untersuchungen zeigen, das Natriumsalz des

β -Phenyl- α - γ -diketohydrindens, $C_6H_4(CO)_2CH \cdot C_6H_5$.

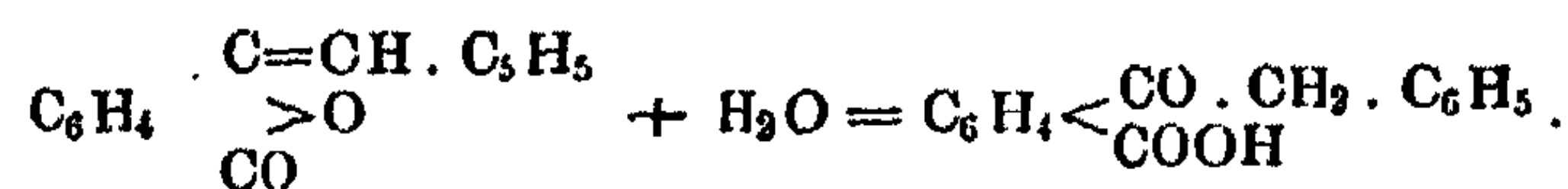
Auf Zusatz einer Säure entfärbt sich die wässrige Lösung der Natriumverbindung und scheidet einen weissen, schlammigen Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Aus der dunkelrothen alkoholischen Lösung schießt das Diketon in weissen, perlmutterglänzenden Blättern an, die bei 145° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_2$.

Procente: C 81.08, H 4.50.
Gef. » » 80.45, 81.09, » 4.51, 4.48.

Zwei Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode ergaben die Zahlen 203 und 218, während die Formel $C_{15}H_{10}O_2$ 222 verlangt.

Die Ausbeute nach dem oben gegebenen Verfahren ist quantitativ. Auch bei Anwendung von absolutem Aethylalkohol statt des Holzgeistes erhält man eine gute Ausbeute, doch wird dieselbe auf den vierten Theil reducirt, wenn man 96procentigen Alkohol benutzt; bei einem Versuche letzterer Art krystallisirte aus der stark eingengten, alkoholischen Mutterlauge Desoxybenzoincarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, in grossen, farblosen Octaëdern, vom Schmelzpunkt $74-75^\circ$; es hat sich also in Folge des Wassergehalts des Alkohols lediglich die bereits von Gabriel und Michael¹⁾ beobachtete Umsetzung d. h. Aufspaltung des Benzalphtalids vollzogen:

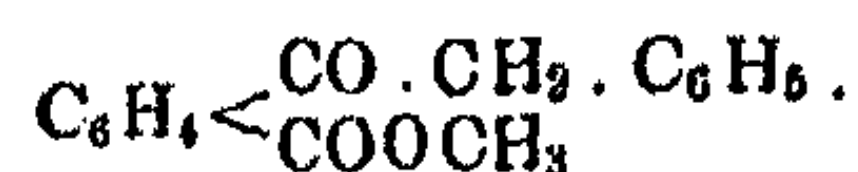


Phenyldiketohydrinden bildet sich ferner, und zwar in geringer Menge, wenn man Benzalphtalid mit alkoholischem Kali kocht oder

¹⁾ Diese Berichte 11, 1019.

den Ester der Desoxybenzoincarbonsäure mit alkoholischem Kali verseift. Zu letzterem Versuche stellte ich den

Desoxybenzoincarbonsäuremethylester,



dar, indem ich in eine methylalkoholische Lösung der Säure Chlorwasserstoff einleitete. Der Ester lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Procente: C 76.12, H 5.97.

Gef. » » 75.68, » 6.03.

Das Phenyldiketohydrinden ist in Wasser nicht, in den übrigen Solventien leicht löslich; die Lösungen sind gelb bis roth gefärbt, die alkoholische Lösung zeigt die rothe Farbe der Natriumverbindung.

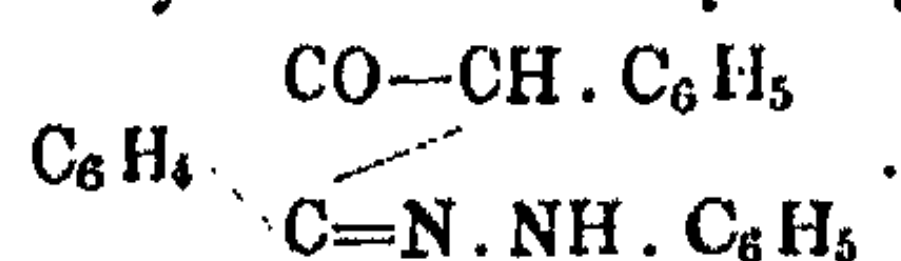
Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf.

Der Körper zeigt das Verhalten einer starken Säure; er löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien mit rother Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Aus Baryumcarbonat und Soda treibt er Kohlensäure aus unter Bildung der entsprechenden Salze. Mit den Schwermetallen bildet das Diketon unlösliche Salze. Das weisse Silbersalz ist unbeständig, das Baryumsalz ist roth, das Kupfersalz blaugrün.

Meine Versuche, das Phenyldiketohydrinden zum Phenylhydrinden zu reduciren, waren erfolglos. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohr mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor mehrere Stunden auf 230° , so erhält man sehr geringe Mengen einer in weissen Nadeln krystallisirenden Säure, welche anscheinend Dibenzyl-*o*-carbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. 130°), ist. Die Ausbeuten waren jedoch so gering, dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Als Keton reagirt Phenyldiketohydrinden leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung von

Phenyldiketohydrindenmonophenylhydrazon,



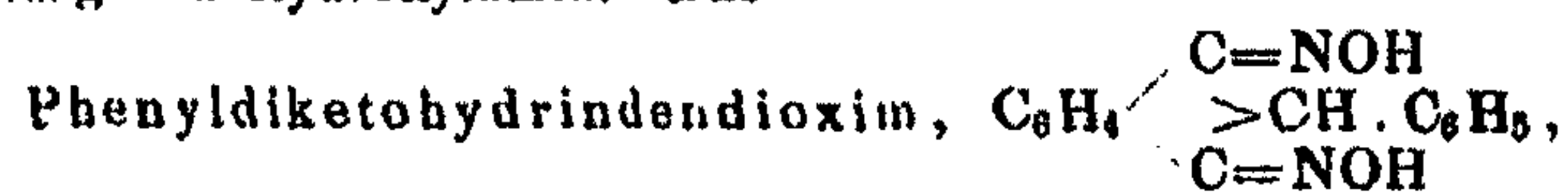
Die Verbindung entsteht, wenn man Phenyldiketohydrinden mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und krystallisirt aus Eisessig oder absolutem Alkohol in feinen, gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. $170-174^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 80.73, H 5.12, N 8.97.

Gef. » » 79.73, 80.20, » 5.30, 5.38, » 8.54.

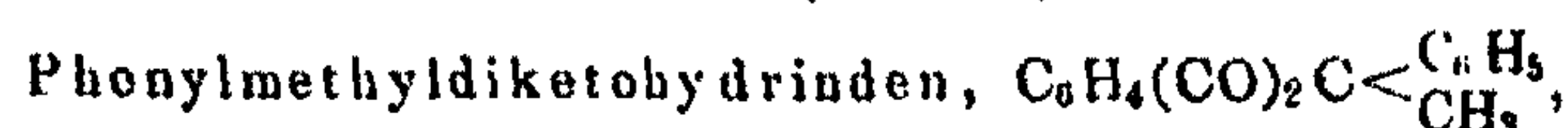
Die Anwesenheit beider Carbonylgruppen verräth sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin. Das



fällt als weisser Niederschlag, wenn man 1 g Diketon mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda am Rückflusskühler kocht; es krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. 193—196°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 71.42, H 4.78, N 11.11.
Gef. » » 71.62, » 5.06, » 11.33.



wird aus der oben beschriebenen rothen Natriumverbindung durch mehrstündiges Kochen mit Methylalkohol und Jodmethyl in würfelförmigen, farblosen, durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 154—155° erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2$.

Procente: C 81.34, H 5.08,
Gef. » » 80.80, 81.60, » 5.25, 5.42.

Analog gewinnt man



welches aus absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Blättern vom Schmp. 103—105° anschießt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Procente: C 81.60, H 5.60.
Gef. » » 81.29, » 5.72.

Phenyldiketohydrindenessigsäureäthylester,



bildet sich beim Kochen von Natriumphenyldiketohydrinden (2.2 g) und Chloressigsäureester (2.5 g) in alkoholischer Lösung, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 104°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Procente: N 74.02, H 5.19.
Gef. » » 73.66, » 5.36.

Auch die Halogene Brom und Chlor vermögen das vertretbare Wasserstoffatom des Fünfringes leicht zu cretzen. So entsteht das



wenn man Phenyldiketohydrinden mit der äquimolekularen Menge Brom in Chloroform zusammenbringt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, die aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, anschießt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9BrO_2$.

Procente: C 59.80, H 2.93, Br 26.57.

Gef. » » 59.40, » 3.09, » 26.50.

Die Constitution des Körpers ist offenbar die oben gegebene, da er keine sauren Eigenschaften mehr zeigt und das Halogen, wie später ersichtlich wird, leicht austauscht; auch weist die Analogie mit dem von W. Wislicenus ¹⁾ beschriebenen Methylbromdiketohydrinden auf diese Constitution hin.

Phenylchlorodiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CCl \cdot C_6H_5$,

erhielt ich, als ich in der Absicht, die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen durch Chlor zu ersetzen, Phenyldiketohydrinden (2.2 g) mit Phosphorpentachlorid zusammenbrachte. Die Mischung wurde im Kolben solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie vollkommen flüssig und klar geworden war. Auf Zusatz von Wasser schied sich alsdann die Chlorverbindung als gelbes, bald erstarrendes Oel ab und krystallisirte aus absolutem Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 114—116°. Sie ist in den gewöhnlichen Solventien, ausser Wasser, leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9ClO_2$.

Procente: Cl 13.84.

Gef. » » 13.52.

Die beiden beschriebenen Halogenverbindungen zeigen eine grosse Beständigkeit. Mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erhitzt, reagirt weder Brom noch Chlorphenyldiketohydrinden: erhitzt man die Chlorverbindung mit alkoholischem Ammoniak 8—10 Stunden im Druckrohr bei 200—220°, so erhält man minimale Mengen eines Chlor und Stickstoff enthaltenden Körpers. Dagegen setzt sie sich sehr leicht mit Anilin zu

Anilidophenyldiketohydrinden, $C_7H_4(CO)_2C \begin{matrix} C_6H_5 \\ \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$,

um, wenn man das Gemisch (1 Th. Anilin und 2.5 Th. Chlorverbindung), auf dem Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit erstarrt die anfangs klare Flüssigkeit zu einem schwarzen Krystallbrei, den man durch Krystallisation aus Eisessig oder viel absolutem Alkohol reinigt. Die so erhaltenen dünnen, goldglänzenden Blättchen schmelzen bei 210—211°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}O_2$.

Procente: C 80.51, H 4.78, N 4.47.

Gef. » » 80.25, » 4.99, » 4.83.

Bisphenyldiketohydrinden,

$C_6H_4(CO)_2C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Phenyldiketohydrinden gasförmige salpetrige Säure, so wird die rothe Lösung allmählich

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 80.

entfärbt und scheidet nach dem Einengen und Erkalten weisse, lanzettenförmige Nadeln aus. Der neue Körper, dessen Schmelzpunkt bei 208° liegt, ist ein Oxydationsproduct und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

Procente: C 81.44, H 81.20.
Gef. » » 4.07, » 4.27.

Man gelangt zu derselben Verbindung, wenn man Phenyldiketohydrinden mit Natriumnitrit in verdünnter, alkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler erwärmt oder zu einer siedenden, alkoholischen Lösung des Diketons Amylnitrit giebt, bis die rothe Farbe verschwunden und ein weisser, flockiger Niederschlag entstanden ist.

Dinitrophenyldiketohydrinden.

In 5 cem gut gekühlter rauchender Salpetersäure trägt man 1 g Phenyldiketohydrinden allmählich ein. Man giesst die braune Lösung in kaltes Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Die neue Verbindung schmilzt bei $128-131^{\circ}$ und verpufft schwach einige Grade über den Schmelzpunkt.

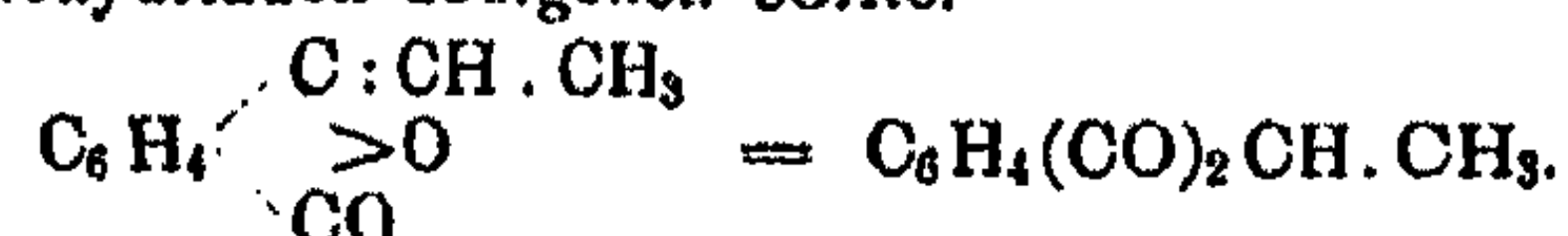
Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$.

Procente: N 8.97.
Gef. » » 9.36.

Vielfach variierte Versuche, den Nitrokörper zu reduciren, verliefen erfolglos, ebenso die Oxydationsversuche mit verdünnter Salpetersäure und Kaliumpermanganat.

II. β -Methyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}.\text{CH}_3$.

Da die Umlagerung des Benzalptalids in Phenyldiketohydrinden sich so leicht vollzogen hatte, lag der Gedanke nahe, ähnlich constituirte Verbindungen der Einwirkung von Natriummethylat zu unterwerfen. Ich wählte zunächst das Aethylidenptalid, weil dieses bei analoger Umlagerung in das bereits von W. Wislicenus¹⁾ beschriebene Methyldiketohydrinden übergehen sollte.



1.6 g reines Aethylidenptalid¹⁾ wurden in methylalkoholischer Lösung mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in Holzgeist am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung blieb zunächst farblos, wurde dann gelb und nach einstündigem Kochen scharlachroth; die Reaction verläuft also langsamer als bei dem Benzalptalid.

Der Methylalkohol wurde nun verdampft und der feste, rothe Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen; aus der Lösung kry-

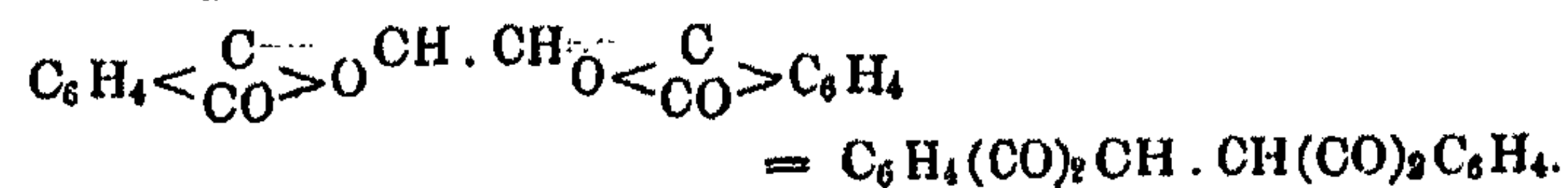
¹⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 252, 80.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 19, 838.

stallisirte das Natriummethyldiketohydrinden in schönen, granatrothen Nadeln; aus denselben erhielt ich das freie Methyldiketohydrinden durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 82—84°; Wislicenus hat den Schmelzpunkt 84—86° beobachtet.

Zur besseren Identificirung des Umlagerungsproductes mit dem von Wislicenus erhaltenen Methyldiketohydrinden stellte ich noch das Monohydrizon dar, das im Schmelzpunkt (162—163°) und Aussehen mit dem bekannten Methyldiketohydrindenmonohydrizon übereinstimmte.

III. Bisdiketohydrinden, $C_6H_4:(CO)_2:CH.CH:(CO)_2.C_6H_4$, entsteht durch Umlagerung des Aethindiphtalids nach folgender Gleichung:



Das Aethindiphtalid gewann ich nach Gabriel und Michael¹⁾ durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und geschmolzenem Natriumacetat.

Die Umlagerung wird in der Weise ausgeführt, dass man Aethindiphtalid in Methylalkohol aufschwemmt und eine concentrirte Lösung von Natrium in Holzgeist zugiebt. Sofort tritt eine schwarze bis violette Färbung ein. Den Holzgeist verjagt man auf dem Wasserbade und nimmt den Rückstand mit heissem Wasser an. Hierbei bleibt ein Theil ungelöst, den man absaugt und aus Benzol umkrystallisirt; er stellt dann feine ziegelrothe Nadeln dar, die bei 350° noch nicht schmelzen und die in Alkohol, Eisessig, Alkalien und Säuren unlöslich sind. Dieser Körper (etwa 20 pCt. des angewandten Ausgangsmaterials) ist vorläufig nicht weiter untersucht worden.

In dem dunkelvioletten Filtrat ruft Salzsäure einen violetten flockigen Niederschlag hervor, der mit Wasser gewaschen und aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt wurde. Man gewinnt lange violette Nadeln, die bei 350° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}O_4$.

Procente: C 74.48, H 3.44.
Gef. » » 74.25, 74.48, » 3.91, 3.76.

Das Bisdiketohydrinden ist in den niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich; in Alkalien löst es sich wie in Ammoniak mit violetter Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Säure unverändert gefällt. Die Ausbeute betrug etwa 1 g. aus 2.5 g Aethindiphtalid.

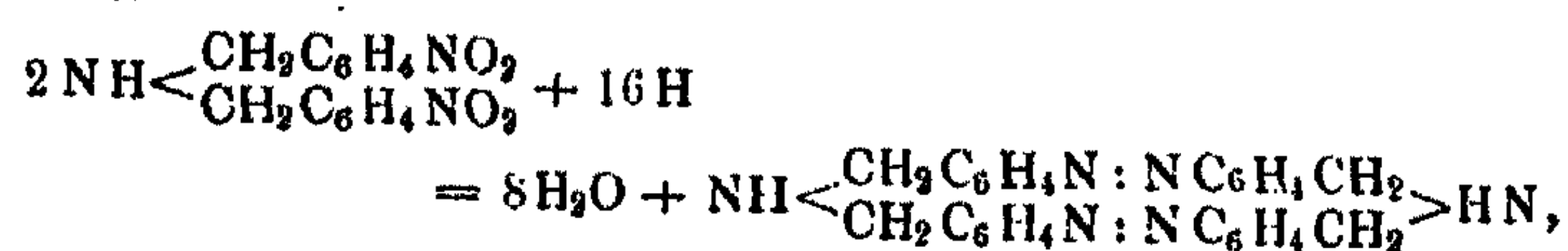
¹⁾ Diese Berichte 10, 1558.

493. Eug. Lellmann und Joh. Haas: Ueber die Reduction von Dinitrokörpern in alkalischer Lösung.

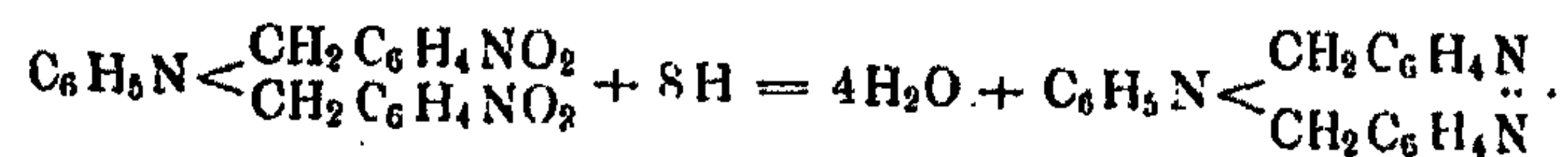
[Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen.]

(Eingegangen am 26. October.)

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Arnold¹⁾ und Nelson Mayer²⁾ gezeigt hat, verhält sich das *o*-Dinitrodibenzylamin bei der Reduction mit alkalischen Reagentien ganz anders als sein Phenyl-derivat, das *o*-Dinitrodibenzylanilin. Ersteres liefert unter Mitwirkung von zwei Molekülen eine Substanz, die einen 18gliedrigen Ring enthält:



während beim Dinitrodibenzylanilin die Reduction intramolecular zum Azokörper führt:



Die Beobachtung dieses interessanten Unterschiedes musste die Frage nahelegen: wie wird sich die Reduction in alkalischer Lösung gestalten, wenn im *o*-Dinitrodibenzylamin der Imidwasserstoff durch einen fetten Alkylrest ersetzt ist?

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir einige dieser Basen hergestellt und ihr Verhalten gegen alkalische Reductionsmittel studirt.

o-Dinitrodibenzyläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$.

Die Darstellung dieser Base und ihrer Homologen geschah nach dem analogen Verfahren, sodass wir es im Allgemeinen beschreiben wollen.

Man vereinigte die concentrirten alkoholischen Lösungen von 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid mit einer wässrigen von 1 Mol. desamins (vermehrt um 5 pCt. Ueberschuss wegen der Flüchtigkeit dieser Basen), gab sodann eine warme concentrirte Lösung von 3 Mol. Soda in Wasser hinzu und erwärmte, ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidungen zu nehmen, mehrere Stunden im Wasserbade unter Rückflusskühlung. Sodann dampfte man das Product zur Trockne, versetzte den Rückstand mit Salzsäure und Wasser und schüttelte die gewonnene Lösung behufs Entfernung von nichtbasischen Beimengungen einige Male mit Aether aus. Durch Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Flüssigkeit führte man nun die stets vorhandene secundäre

¹⁾ Lellmann und Arnold, diese Berichte 24, 3557; 25, 662.

²⁾ Lellmann und Mayer, diese Berichte 24, 3570.

Base in das Nitrosamin über und nahm auch dieses mit Aether fort. Die wässrige Lösung enthielt nun die gewünschte tertiäre Base, die durch Natronlauge gefällt und nach ihrer Beschaffenheit entweder abfiltrirt oder mit Aether aufgenommen wurde.

Die Aethylbase haben wir zur Reinigung aus heissem Alkohol unkrySTALLISIRT und so in grossen, durchscheinenden, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 56° gewonnen; dieselben lösen sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol, Aether, Eisessig, fast gar nicht in Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_4$.

Procente: C 60.95, H 5.39,
Gef. » » 60.60, » 5.69.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt mit Gold- und Platinchlorid schwer lösliche Doppelsalze; wir gewannen die Platinverbindung in Form von orangegelben Krystallen, als wir der salzsauren Lösung vor der Fällung ein gleiches Volumen Alkohol zugegeben hatten. Die Zusammensetzung des Platinsalzes ist die normale.

Analyse: Ber. für $[C_2H_5N(CH_2C_6H_4NO_2)_2HCl]_2PtCl_4$.

Procente: Pt 18.68,
Gef. » » 18.44.

o-Diamidodibenzyläthylamin, $C_2H_5N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Die Reduction der eben beschriebenen Dinitrobase haben wir mit Natronlauge und Zinkstaub unter Zusatz von Alkohol ausgeführt. Beim Erwärmen im Wasserbade wurde die ursprünglich schwach gelbe Lösung ein wenig intensiver, doch nur vorübergehend; gleich darauf erfolgte wieder Entfärbung. Wir haben nun den Prozess vor der wieder eintretenden Entfärbung unterbrochen und das Reaktionsgemisch untersucht, vermochten indessen nur unveränderte Dinitrobase aufzufinden; hiernach ist anzunehmen, dass die auftretende intensivere Färbung auf der Anwesenheit von Nitrogruppen und Alkali beruht, wie das ja öfters beobachtet wird, ohne dass ein merklicher Theil der Substanzen eine Veränderung erfährt. Als wir dann die Reduction länger fortsetzten, fand sich eine neue Base, das *o*-Diamidodibenzyläthylamin vor.

Ganz anders verhielt sich bei den Versuchen von Lellmann und Arnold das *o*-Dinitrodibenzylamin gegen Natronlauge und Zinkstaub: hier fand sehr leicht die Reduction zu dem Azokörper statt, ohne über das Ziel hinauszuschliessen, und ebenso leicht lässt sich die Reduction des *o*-Dinitrodibenzylanilins resp. *p*-toluidins zur Azoverbindung mit diesen Reagentien ausführen¹⁾.

¹⁾ Diesen Versuch haben wir so angestellt, dass wir auf ein Gemisch von Natronlauge und Zinkstaub eine Lösung von *o*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin in Toluol schichteten und nun nach Zugabe von Alkohol unter fleissigem

Wir haben dann in derselben Weise wie Lellmann und Arnold eine alkalische Lösung von Zinnoxidul in berechneter Menge auf den Dinitrokörper einwirken lassen. Hier wurde die Farbe der Lösung rothbraun; das einzige reine Product, welches wir aufzufinden vermochten, war aber auch in diesem Falle unveränderte Dinitrobase; im Uebrigen hatten sich geringe Mengen undefinirbarer, zum Theil schmieriger Substanzen gebildet.

Im Gegensatz hierzu wird das *o*-Dinitrodibenzylamin durch alkalische Zinnoxidullösung sehr glatt zum Azokörper reducirt, und ebenso kann man, wie Lellmann und Mayer zeigten, die Reduction des *o*-Dinitrodibenzylanilins und *p*-toluidins zu den Azokörpern bei der Einwirkung von alkalischem Zinnoxidul leicht beobachten.

Das *o*-Dinitrodibenzyläthylamin unterscheidet sich also vom *o*-Dinitrodibenzylamin und dem *o*-Dinitrodibenzylanilin dadurch, dass es keine Neigung zur Bildung von Azokörpern zeigt, sich aber trotz der alkalischen Flüssigkeit überraschend leicht zu einem Diamin reduciren lässt.

Behufs Isolirung der Diamidobase hatte man nur die noch warme Flüssigkeit vom Zinkstaub abzufiltriren und vorsichtig mit Wasser zu versetzen, nach dem Erkalten erhielt man eine reichliche Abscheidung von fast farblosen Nadeln. Aus dem getrockneten Zinkstaub lässt sich durch Extrahiren mit Petroläther noch mehr der Base gewinnen. Als wir eine Quantität von 0.5 g der Dinitrobase reducirten, um die Ausbeute festzustellen, erhielten wir 95 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Diamidodibenzyläthylamin. Nebenproducte scheinen bei der Reduction kaum gebildet zu werden, und so genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin, um die Base in rein weissen, zarten Nadeln zu erhalten; dieselben schmelzen bei 94°, lösen sich leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig, schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}N_3$.

Procente: C 75.88, H 8.27.

Gef. " " 76.00, " 8.71.

o-Diamidodibenzylmethylamin, $CH_3N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Das von Gabriel und Jansen¹⁾ beschriebene *o*-Dinitrodibenzylmethylamin verhält sich bei der Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub ganz wie die homologe Aethylbase; man gewinnt auch hier das Diamin leicht in guter Ausbeute. Die neue Verbindung

Schütteln im Wasserbade erwärmen. Die Toluollösung nahm nach einiger Zeit die charakteristische rothe Farbe des *p*-Toluidindibenzylazons an, welches sich leicht isoliren liess und die von Lellmann und Mayer angegebenen Eigenschaften zeigte.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3095.

schmilzt bei 96° und besitzt im Uebrigen fast dasselbe Aussehen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die vorige.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}N_3$.

Procente: C 74.70, H 7.88.

Gef. » » 75.00, » 7.55.

o-Dinitrodibenzylpropylamin, $C_3H_7N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Diese aus normalem Propylamin bereitete Base besass als Rohproduct eine klebrig zähe Beschaffenheit ohne Neigung zum Erstarren, durch einmaliges Krystallisiren aus Alkohol erhielt man sie aber leicht in schönen, grossen, bräunlich gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 31°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der Aethylbase.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}N_3O_4$.

Procente: C 62.00, H 5.80.

Gef. » » 62.28, » 6.00.

o-Diamidodibenzylpropylamin, $C_3H_7N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Diese Base schmilzt bei 112° und ist ihren oben beschriebenen Homologen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{23}N_3$.

Procente: C 75.83, H 8.55.

Gef. » » 75.92, » 8.72.

o-Dinitrodibenzylisobutylamin, $C_4H_9N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Zur Reinigung wurde diese Verbindung aus heissem Ligroin umkrystallisirt, aus welchem sie in schönen, stark lichtbrechenden, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 62° sich abschied.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}N_3O_4$.

Procente: C 62.97, H 6.13.

Gef. » » 62.25, » 6.53.

Wenn man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure erst mit Alkohol und dann mit Goldnatriumchloridlösung versetzt, so fällt ein klein-krystallinisches Golddoppelsalz aus von der Formel: $C_{18}H_{21}N_3O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}N_3O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 28.73.

Gef. » » 28.79.

o-Diamidodibenzylisobutylamin, $C_4H_9N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Auch diese Base ist den oben beschriebenen sehr ähnlich und schmilzt bei 132°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{25}N_3$.

Procente: C 76.32, H 8.83.

Gef. » » 76.34, » 9.13.

o-Dinitrodibenzylallylamin, $C_3H_5N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Bei der Darstellung dieser Base erwies es sich vortheilhaft, das Reaktionsgemisch drei Stunden im Rohr auf 150° zu erhitzen; das

Arbeiten in offenen Gefässen erschien nicht zweckmässig. Die im Uebrigen wie sonst gewonnene Rohbase erstarrte äusserst langsam, wurde jedoch durch Krystallisation aus Alkohol leicht in grossen, gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 55° gewonnen. Die nicht zweifelhafte Zusammensetzung haben wir durch die Analyse des in bekannter Weise dargestellten Platindoppelsalzes von der Zusammensetzung $(C_{17}H_{17}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ bestätigt gefunden.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{17}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$.
 Procente: Pt 18.25,
 Gef. » » 18.43.

o-Diamidodibenzylallylamin, $C_3H_5N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Diese Substanz bildet sehr schöne, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 104° . Die Reduction zeigte ganz dieselben Erscheinungen wie bei den oben beschriebenen Dinitrobasen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}N_3$.
 Procente: C 76.77, H 7.86.
 Gef. » » 76.34, » 7.96,

o-Dinitrotribenzylamin, $C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Nach diesen Beobachtungen gewährt es ein besonderes Interesse, auch den entsprechenden Abkömmling des Benzylamins zu untersuchen. Die Darstellung der gewünschten Base aus Benzylamin und Nitrobenzylchlorid verlief nicht so glatt wie die aus Benzylchlorid und *o*-Dinitrodibenzylamin; wir erhitzen daher 40 g des letzteren mit 10 g Benzylchlorid unter Zugabe von einer wässerigen Lösung von 22 g Soda drei Stunden lang im Wasserbade, gossen sodann die wässerige Lösung ab und brachten die erkaltete halbflüssige Masse auf einen Thonteller, wo sie bald erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewannen wir schöne, grünlich-gelbe, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 82° . Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_4$.
 Procente: C 66.84, H 5.03.
 Gef. » » 66.46, » 5.08.

o-Diamidotribenzylamin, $C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$.

Auch die Reduction des Dinitrotribenzylamins unterschied sich nicht merklich von der der Aethylbase; das Product wurde aus Ligroin in kleinen, verwachsenen Blättchen vom Schmelzpunkt 143° gewonnen, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen den oben beschriebenen Basen sehr ähnlich waren.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{23}N_3$.
 Procente: C 79.49, H 7.25.
 Gef. » » 79.57, » 7.93.

Ehe wir zu einer Besprechung der gewonnenen Resultate übergehen, wollen wir noch eine Beobachtung anführen, die mit den mitgetheilten allerdings nur in einem losen Zusammenhange steht.

Als Lellmann und Mayer gleiche Moleküle *o*-Nitrobenzyl-*o*-toluidin und *o*-Nitrobenzylchlorid unter Zusatz einer wässrigen Soda-Lösung erhitzen, gelang es nicht, in diese Base noch einen zweiten Nitrobenzylrest einzuführen. Nun machten wir zufällig die Beobachtung, als wir *o*-Toluidin und *o*-Nitrobenzylchlorid, beide in Alkohol gelöst, im Wasserbade einige Stunden erhitzen, dass sich neben dem vorwiegend entstandenen Nitrobenzyltoluidin auch eine kleine Menge der tertiären Base, des

o-Dinitrodibenzyl-*o*-toluidins, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$,

vorfand, obwohl hier der sonst die Umsetzungen stark befördernde Einfluss der Soda gefehlt hatte. Die Erklärung hierfür muss man wohl in dem Umstande suchen, dass bei den früheren Versuchen Nitrobenzyltoluidin und Nitrobenzylchlorid sich in geschmolzenem, bei unseren aber in gelöstem Zustande befunden hat, und da nun, wie der Eine von uns nachgewiesen hat¹⁾, die chemischen Qualitäten der Substanzen ganz erheblich durch die Natur des Lösungsmittels verändert werden können, so kann es nicht überraschen, wenn sich hier ein Unterschied zeigt.

Das *o*-Dinitrodibenzyl-*o*-toluidin bildet grünlichgelbe, in Alkohol schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 205°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 66.84, H 5.03.

Gef. » » 66.42, » 4.83.

Da nun der Verlauf der Reduction dieser *o*-Dinitrodibenzylbasen in alkalischer Lösung ein dreifach verschiedener ist, je nachdem ob mit dem Stickstoff ein Wasserstoffatom, ein fetter oder ein aromatischer Rest verbunden ist, erscheint es wünschenswerth, nach einer Erklärung für diese interessanten Erscheinungen zu suchen.

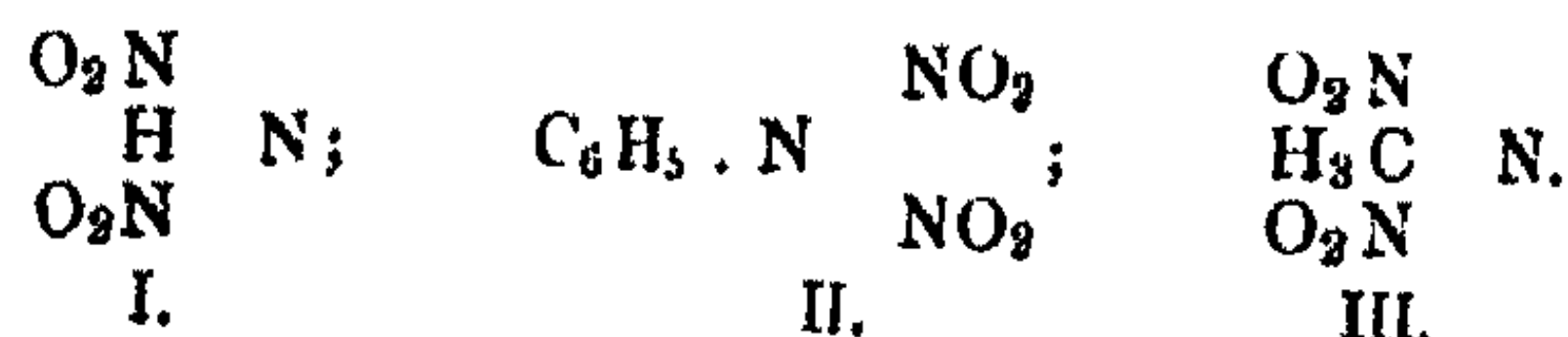
Wie uns scheint, bieten sich nur zwei Möglichkeiten hierfür dar; nämlich entweder die Annahme einer verschiedenen Constitution der Nitrogruppen oder einer verschiedenen Lage dieser Gruppen zu einander. Das erstere ist indessen sehr unwahrscheinlich, da diese Dinitrodibenzylbasen durchweg aus demselben *o*-Nitrobenzylchlorid hergestellt worden sind, so dass an eine Isomerie der Nitrogruppen kaum gedacht werden kann.

Da also (wenn man nicht zu sehr complicirten und unwahrscheinlichen Formeln greifen will) Strukturverschiedenheiten ausgeschlossen

¹⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 270, 207.

sind, so wird man, wie dieses neuerdings so oft der Fall ist, zu einer geometrischen Auffassung der Sachlage gedrängt.

Man wird annehmen dürfen, dass Wasserstoff und die fetten Alkylreste vermöge ihrer positiven Natur die negativen Nitrobenzylgruppen anziehen, während bei den fast stets negativ wirkenden Phenyl- und Tolygruppen eine abstossende Wirkung vorauszusetzen ist. Demnach könnte sich in den beschriebenen Dinitrobasen, wenn wir die Benzylreste der Deutlichkeit wegen durch die punktirten Linien uns vorstellen, die Configuration ungefähr folgendermassen gestalten:



In der Configuration II lässt sich vermöge der (durch die abstossende Wirkung der Phenylgruppe bewirkten) grösseren Annäherung der Nitrobenzylreste an einander, und da sonst kein Hinderniss vorhanden ist, die intramoleculare Bildung der Azogruppe leicht verstehen. In I sind diese Reste vielleicht weiter entfernt, ausserdem stellt sich der intramolecularen Verknüpfung der Stickstoffatome der Wasserstoff mechanisch hindernd in den Weg, und so erfolgt die Vereinigung mit den Stickstoffatomen eines zweiten Moleküls. In III endlich ist das grosse Volumen der Methyl- (Aethyl- u. s. w.) Gruppe ein mechanisches Hinderniss nicht nur für die intramoleculare Bildung der Azogruppe, sondern auch für die genügend grosse Annäherung der Stickstoffatome von zwei verschiedenen Molekülen aneinander, und so bleibt die Bildung der Azogruppen überhaupt aus; da den Stickstoffatomen hier die Möglichkeit zur Vereinigung nicht gegeben ist, so nehmen sie, auch in der alkalischen Flüssigkeit, leicht Wasserstoff auf und bilden Amidgruppen.

494. M. Schöpff: Ueber Phenonaphtacridon.

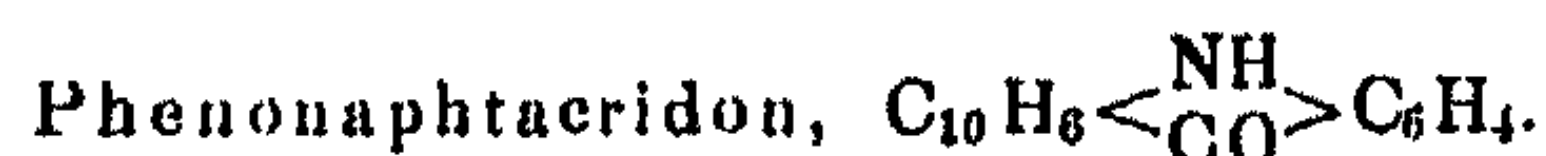
[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. October.)

Wie ich in einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnt habe, gelingt die Darstellung von Phenonaphtacridon nicht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf $\beta_1\beta_2$ -Anilidonaphtoësäure, da infolge der leichten Sulfurirbarkeit des Naphtalinkernes eine Sulfurirung des Condensationsproductes erfolgt. Dieses habe ich daher mit Hilfe anderer

¹⁾ Diese Berichte 25, 2744.

Condensationsmittel zu gewinnen versucht, welche auch den gewünschten Erfolg hatten. Die Wahl des Condensationsmittels ist, entgegen einer weiter von mir gemachten Angabe¹⁾, ohne Einfluss auf das entstehende Product. Sowohl durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure auf 180° als auch durch Erhitzen mit Chlorzink auf 200—220° erfolgt die Wasserabspaltung aus der $\beta_1\beta_2$ -Anilido-naphtoësäure unter Bildung von Phenonaphtacridon. Sie gelingt auch ohne Anwendung eines Condensationsmittels durch Erhitzen auf ca. 250°. Anstatt von der Anilido-naphtoësäure auszugehen, kann man auch ihre Componenten β -Oxynaphtoësäure und Anilin mit Chlorzink verschmelzen oder auch ohne Zusatz eines Condensationsmittels auf 250° erhitzen, wenn man für Entfernung des entstehenden Wassers sorgt. Schliesslich wurde auch in dem Oxynaphtoësäureanilid ein zur Darstellung des Phenonaphtacridons geeignetes Ausgangsmaterial gefunden.



Wird $\beta_1\beta_2$ -Anilido-naphtoësäure (5 g) mit ganz verdünnter Salzsäure (50 ccm, $d = 1.03-1.04$) im Einschlussrohr während 3--4 Stunden auf 180° erhitzt, so entsteht eine compacte, im Innern häufig aus kantharidenglänzenden Krystallen bestehende grüne Masse von Phenonaphtacridon. Ein geringer Theil der Anilidonaphtoësäure wird bei dieser Reaction in β -Oxynaphtoësäure verwandelt. Auch das Anilido-naphtoësäureanilid kann in gleicher Weise zur Darstellung von Phenonaphtacridon verwendet werden. Das Anilid erleidet dabei zunächst eine Spaltung in Anilin und Anilidonaphtoësäure, die dann in das Acridon verwandelt wird. Um dies in reinem Zustand zu gewinnen, wird die feste Masse zerkleinert, mit Salzsäure und dann mit Alkali ausgekocht. Der hierbei verbleibende Rückstand, der zuvor mit Wasser gewaschen worden ist, wird in Alkohol gelöst, wozu infolge der Schwerlöslichkeit des Phenonaphtacridons erhebliche Mengen des Lösungsmittels erforderlich sind. Trotzdem scheiden sich beim Erkalten der Lösung, die mit Thierkohle entfärbt und dann filtrirt worden ist, keine Krystalle aus und das Filtrat muss eingedampft werden, ehe das Phenonaphtacridon in goldglänzenden, bei 304—305°²⁾ schmelzenden Blättchen ausfällt. Elementaranalyse siehe weiter unten.

Diese Darstellungsweise von Phenonaphtacridon ist indessen nicht sehr geeignet, wenn es sich um die Gewinnung grösserer Mengen dieses Körpers handelt; in diesem Falle wird Anilidonaphtoësäure (250 g) oder deren Componenten, β -Oxynaphtoësäure und Anilin mit Chlorzink

¹⁾ Diese Berichte 26, 1122.

²⁾ Dieser, wie auch die andern über 280° liegenden Schmelzpunkte werden durch ein mit Stickstofffüllung versehenes Quecksilberthermometer bestimmt.

(100 g) verschmolzen und die Schmelze 5–6 Stunden im Oelbade auf 200–220° erhitzt. Die noch flüssige Schmelze wird auf ein Eisenblech ausgegossen, auf dem sie alsbald zu einer glänzenden, harten Masse erstarrt; diese wird möglichst zerkleinert und mit verdünnter Salzsäure längere Zeit ausgekocht. Die Schmelze ballt sich hierbei zu einer zähen Masse zusammen und muss nach dem Erkalten stets von Neuem zerkleinert werden, ehe man sie wiederholt mit verdünnter Salzsäure und dann mehrfach mit Alkali auskocht. Nachdem auf diese Weise die Verunreinigungen entfernt worden sind, erhält man einen orange gefärbten Rückstand, der sich in Alkohol mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz löst. Die Lösung scheidet keine Krystalle beim Verdunsten ab. Zwar wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, wobei die zuerst ausfallenden, schmierigen Massen durch Filtrieren entfernt wurden, bei verschiedenen Versuchen ein bei 240–242° schmelzendes Product erhalten, das die gleiche Zusammensetzung wie das vorher beschriebene Phenonaphtacridon besass und infolgedessen als ein diesem isomeres Product angesprochen wurde¹⁾; eine genauere Untersuchung hat aber ergeben, dass in diesem Product noch ein Gemenge zweier Körper vorliegt, deren Trennung durch ihre ungleiche Löslichkeit in kaltem Chloroform gelingt. Dieses entfernt nämlich geringe Mengen eines Körpers, der, wie ich nachher zeigen werde, weiter nichts ist als Phenyl- β -naphthylamin. Die mit Säuren und Alkalien ausgekochte Schmelze wird daher, um dieses Nebenproduct zu entfernen, getrocknet, dann möglichst fein zerkleinert und mit viel kaltem Chloroform ausgezogen. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus viel Alkohol (für 20 g etwa 2–2½ L) erhält man das Phenonaphtacridon in reinem Zustande mit den gleichen Eigenschaften wie vorher.

Infolge dieses Befundes musste, wie ich im Anschluss hieran gleich erwähnen will, die von mir a. a. O. gemachte Angabe, dass bei der Zinkstaubdestillation jenes bei 240–242° schmelzenden Productes ein Dihydrophenonaphtacridin entsteht, auf einem Versehen beruhen. Bei näherer Nachforschung hat sich nun ergeben, dass eine Verwechslung des zu verarbeitenden Productes stattgefunden hat, die aber nicht sofort bemerkt werden konnte, weil das zum Versuche verwendete Product eine mit einem Dihydrophenonaphtacridin fast übereinstimmende Zusammensetzung besass. Es war nämlich β -Dinaphthylamin, wie auch aus der Schmelzpunktsangabe 167–168° (statt 170,5°) hervorgeht.

Was die Gewinnung der in Chloroform gelösten Substanz betrifft, so wurde die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende graue Masse der Destillation unterworfen. Das Product siedet bei

¹⁾ Diese Berichte 26, 1122.

380 — 385° unter gewöhnlichem Luftdruck und erstarrt im Kühlrohr zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse, aus der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol schneeweisse, bei 108—109° schmelzende Nadeln erhalten werden. Diese Eigenschaften entsprechen denen des Phenyl- β -naphthylamins, dessen Vorliegen auch die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{10}H_{13}N$.

Procente: N 6.39.

Gef. „ „ 6.84.

Infolge der Bildung nicht unerheblicher Mengen dieses Körpers ist die Ausbeute an Phenonaphtacridon nicht beträchtlich. Im günstigsten Falle erhält man etwa 25 pCt. der Theorie; noch geringer ist die Ausbeute, wenn man ein Gemenge von Oxynaphtoësäure und Anilin mit Chlorzink verschmilzt.

Wie schon vorher erwähnt worden ist, lässt sich auch das Oxynaphtoësäureanilid zur Darstellung von Phenonaphtacridon verwenden. Wird das Anilid mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Chlorzink im Oelbad auf 250° erhitzt, so färbt sich die Schmelze nach kurzer Zeit dunkelroth und eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Sobald die Masse zusammengeschmolzen ist, lässt man die Temperatur auf 200 bis 210° sinken und hält sie 5—6 Stunden auf dieser Höhe. Namentlich zu Anfang macht sich eine lebhaft Gasentwicklung bemerkbar. Durch Einleiten in Barytwasser konnte das entweichende Gas als Kohlensäure erkannt werden. Gleichzeitig trat auch der Geruch nach β -Naphthol auf, das sich in geringer Menge im Kolbenhals in Krystallen absetzte. Es trat also zum Theil ein Zerfall des Oxynaphtoësäureanilids ein. Anilin entstand nicht in bemerkbarer Menge, da es unter den obwaltenden Umständen sofort auf das gleichzeitig entstehende Naphthol einwirken und die Bildung von Phenyl-naphtylamin voranlassen konnte. Dieser Körper fand sich auch in solcher Menge in der Schmelze, dass die Ausbeute an Phenonaphtacridon nicht erheblich war. Sie beträgt etwa 30 g Rohproduct aus 250 g Oxynaphtoësäureanilid. Um das Phenonaphtacridon in reinem Zustand aus der Schmelze zu gewinnen, verfährt man wie bei der aus Anilid-naphtoësäure erhaltenen Schmelze. Elementaranalyse siehe weiter unten.

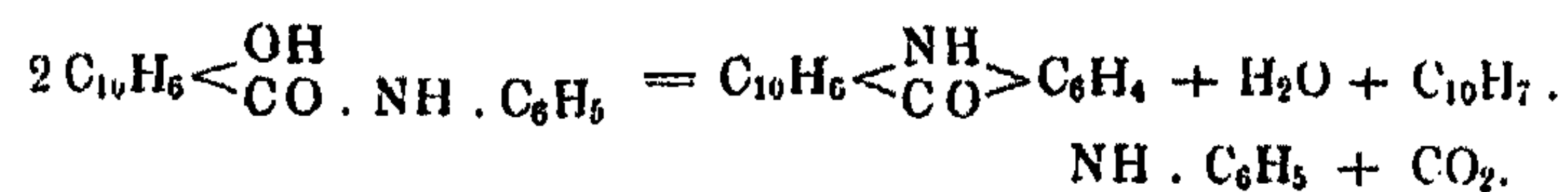
Will man sich eine Vorstellung von der Bildung des Phenonaphtacridons aus Oxynaphtoësäureanilid machen, so kann man hier eine ähnliche moleculare Verschiebung der Säuregruppe annehmen, wie sie bei der Bildung von Flavanilin¹⁾ aus Acetanilid beobachtet

¹⁾ E. Bosthorn und O. Fischer, diese Berichte 16, 68; O. Fischer, diese Berichte 19, 1037.

worden ist. Wie aus diesem zunächst *o*-Amidoacetophenon entsteht, so könnte hier ein Keton der folgenden Constitution:



als Zwischenproduct angenommen werden, das dann unter Austritt von Wasser Phenonaphtacridon gebildet hätte. Indessen erscheint auch die Bildung von Anilidonaphtoësäure als Zwischenproduct nicht ausgeschlossen. Dass die Umlagerung nicht glatt erfolgt, zeigt die Entwicklung von Kohlensäure und das Auftreten von Phenyl- β -naphthylamin. Man hat demnach folgende Bildungsgleichung anzunehmen:



Da das Auftreten eines Zwischenproductes nicht beobachtet worden ist, wird es schwer sein, eine Entscheidung zu Gunsten der einen oder der anderen Auffassung herbeizuführen, ebenso wenig wie man bisher einen Anhalt für den Uebergang der Salole in die Xanthone hat, der der in Rede stehenden Reaction an die Seite gestellt werden kann. Der Unterschied bei beiden Reactionen besteht ja nur darin, dass in dem einen Falle eine Imidogruppe, im anderen an deren Stelle ein Sauerstoffatom vorhanden ist.

Eine analoge Umlagerung ist übrigens, wie ich einem Referat der Chemikerzeitung¹⁾ entnehme, bereits von A. Pictet und A. Hubert beim Salicylanilid beobachtet worden, das beim Erhitzen für sich mit sehr geringer Ausbeute in Acridon übergeführt werden konnte, während Chlorzink oder concentrirte Schwefelsäure ohne Einfluss blieben.

Eigenschaften des Phenonaphtacridons: Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwierig löslich oder unlöslich; die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen prächtig grüne Fluorescenz; nur in Phenol löst es sich leichter, aber ohne Fluorescenz. Es hat weder saure, noch basische Eigenschaften. In concentrirter Salzsäure löst es sich nur spurenweise mit rother Farbe, etwas leichter unter Zusatz von Alkohol, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit intensiver dunkelrother Farbe aufgenommen; aus der Lösung scheiden sich bei längerem Stehen mikroskopische rothe Nadeln aus, die aber bei Berührung mit Wasser sofort orange gefärbte Flocken von Phenonaphtacridon bilden. In wässrigen Alkalien ganz unlöslich, löst es sich in alkoholischen mit schöner rother Farbe, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in goldglänzenden

¹⁾ 1893 No. 15, 244.

den Blättchen. Die bei den verschiedenen Darstellungsmethoden gewonnenen Präparate schmolzen übereinstimmend bei 304 — 305° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{17}H_{11}NO$.

Procente: C 83.27, H 4.49, N 5.78.
Gef. » » 82.82, 82.88, 83.21, » 4.68, 4.87, 4.87, » 6.02, 6.01, 5.69.

Eine durch Schmelzpunktniedrigung des Phenols ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab 245, während 236 berechnet war. Der Verbindung kommt also die einfache Formel zu.

Das Phenonaphtacridon ist ein wenig reactionsfähiger Körper und verhält sich ganz analog dem von Graebe und Lagodzinski¹⁾ vor einiger Zeit beschriebenen Acridon. Durch Einwirkung von Halogenalkyl und Kaliumalkoholat gelang es zwar, Alkylderivate zu erhalten, dagegen war es nicht möglich, eine Acetylverbindung herzustellen. Selbst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 250° blieb das Phenonaphtacridon unverändert, ebenso wenig wirkte Acetylchlorid ein. Wird es mit diesem Agens unter Zusatz von Eisessig kurze Zeit erhitzt, so krytallisiren zwar beim Erkalten kleine rothbraune Nadeln aus, die aber nur eine andere Modification des Phenonaphtacridons darstellen, da sie beim Umkrystallisiren die goldglänzenden Blättchen geben. Auch eine Nitroverbindung konnte nicht erhalten werden. Mit Phosphorpentachlorid entsteht *ms*-Chlorphenonaphtacridin, während durch Destillation über Zinkstaub Phenonaphtacridin gebildet wird.



Die absolut alkoholische Lösung des Phenonaphtacridons wurde mit der berechneten Menge Kaliumalkoholat und Jodäthyl mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und das Erhitzen nach Zusatz einer weiteren Menge Kaliumalkoholat und Jodäthyl noch längere Zeit fortgesetzt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich nach einiger Zeit compacte Krystalle aus, die aber nur zum Theil aus der Aethylverbindung bestanden. Um diese von noch unverändertem Phenonaphtacridon zu trennen, wurden die Krystalle mit kaltem Chloroform behandelt, das fast nur die Aethylverbindung löste. Der nach dem Verdunsten hinterbleibende Rückstand bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 174—175° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NO$.

Procente: N 5.13.
Gef. » » 5.04.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 45.



Da die Einwirkung von Jodäthyl am Rückflusskühler nur langsam vor sich ging, wurde die Benzylirung im Einschlussrohr bei 150° vorgenommen. Auch in diesem Falle war die Umsetzung keine vollkommene und die Benzylverbindung musste dem mit Wasser gefällten, orange gefärbten Reactionsproduct mit Chloroform entzogen werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die bei $188-189^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}NO$.

Procente: N 4.18.

Gef. » » 4.34.

Die Constitution der Alkylverbindung des Phenonaphtacridons ist gemäss der von Graebe und Lagodzinski¹⁾ beim Acridon und von Pictet und Patry²⁾ beim Phenanthridon gemachten Erfahrungen angenommen worden. Die Richtigkeit der Formeln durch Oxydation der Ammoniumalkylhydroxyde des Phenonaphtacridins zu beweisen, habe ich bisher unterlassen müssen, da ich noch nicht genügende Mengen von Phenonaphtacridin zur Verfügung hatte.

Wie ich vorher schon erwähnte, gelang die Darstellung einer Acetylverbindung des Phenonaphtacridons weder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid noch Acetylchlorid. Ich habe daher versucht, die gewünschte Verbindung aus einer Acetanilidonaphtoesäure durch Wasserabspaltung zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Die Acetanilidonaphtoesäure wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilidonaphtoesäure erhalten. Sobald beim Erwärmen dieser beiden Substanzen Lösung eingetreten ist, erstarrt die Flüssigkeit schnell zu einem Krystallbrei weisser Nadeln, die nach Zusatz von Eisessig abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Verbindung kann aus Eisessig, Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt werden; namentlich aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in schönen prismatischen Krystallen aus, die bei $225-227^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6 \begin{array}{c} N(C_2H_5O)C_6H_5 \\ COOH \end{array}$.

Procente: N 4.59.

Gef. » » 4.85.

Als Säure ist die Verbindung in Alkalien löslich und fällt auf Zusatz von Mineralsäure in weissen Flocken aus. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, erleidet die Verbindung Zersetzung und geht bei längerem Erhitzen für sich oder mit Chlorzink unter Abspaltung von Essigsäure in Phenonaphtacridon über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 17.

²⁾ Diese Berichte 26, 1966.

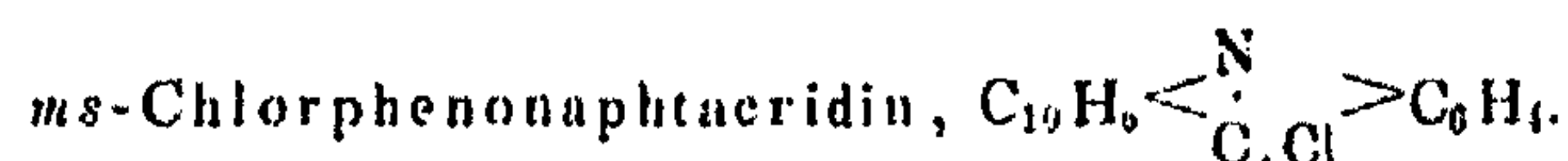
Um den Nachweis zu führen, dass in dem Phenonaphtacridon eine Imidgruppe enthalten ist, habe ich noch versucht, eine Nitrosoverbindung darzustellen, aber ebenfalls ohne Erfolg.

Es wurde die berechnete Menge Natriumnitrit in die abgekühlte Lösung von 5 g Phenonaphtacridon in 300 ccm Eisessig eingetragen. Die Lösung färbt sich hierbei roth und nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich eine scharlachrothe, in Nadeln krystallisirende Verbindung aus, die in den meisten Lösungsmitteln schwierig löslich ist und bei 304° schmilzt. Wie die Analyse ergibt, hat sich indessen keine Nitroso-, sondern eine Nitroverbindung gebildet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 9.66.

Gef. » » 9.51.



Fein gepulvertes Phenonaphtacridon wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid in einem Kolben allmählich auf 100—120° erwärmt und zwar so lange, bis das Phosphoroxychlorid überdestillirt ist. Das Reactionsproduct wird mit concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch eine intensiv bläulich-roth gefärbte Lösung entsteht. Es bleibt hierbei gewöhnlich ein Rückstand, aus dem sich durch wiederholtes Ausziehen mit conc. Salzsäure weitere Mengen des Chlorproductes gewinnen lassen. Die salzsaure Lösung wird mit Wasser verdünnt und dann langsam mit Ammoniak neutralisirt, wodurch ein orange gefärbter Niederschlag entsteht, der sich in feuchtem Zustand gut in Alkohol löst. Längeres Erwärmen ist dabei durchaus zu vermeiden, da hierdurch die Chlorverbindung wieder in Phenonaphtacridon verwandelt wird. Der Beginn der Umsetzung macht sich durch das Auftreten der charakteristischen grünen Fluorescenz bemerkbar. Die filtrirte Lösung wird durch Einstellen in eine Kältemischung möglichst schnell abgekühlt, das *ms*-Chlorphenonaphtacridin scheidet sich dann in röthlich-orange gefärbten Nadeln aus, die bei 165° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_9NCl$.

Procente: N 5.31, Cl 13.47.

Gef. » » 5.64, » 13.05.

Versetzt man die alkoholische Lösung dieses Körpers, die übrigens nicht fluorescirt, mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so fällt eine krystallinische, aus grünlichen Nadeln bestehende Pikrinsäureverbindung aus. Auf Zusatz von Platin- und Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes entstehen violette, flockige Niederschläge der betreffenden Doppelsalze.



Durch Destillation des Phenonaphtaacridons über Zinkstaub erhält man leicht Phenonaphtaacridin. Es ist sehr schwer flüchtig und setzt sich im vorderen Theil der zur Destillation verwendeten Röhre in bräunlichen Krystallen ab, die am besten aus Chloroform umkrystallisiert werden. Die Verbindung wird so in weissen verfilzten Nadeln erhalten, die bei 289° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N$.

Procente: N 6,11.

Gef. » » 6,51, 6,12.

Das Phenonaphtaacridin ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin schwer oder nicht löslich, verhältnissmässig leicht löslich in Chloroform. Die farblose Lösung zeigt violette Fluorescenz. Auch in Eisessig löst es sich gut, aber mit intensiver fuchsinrother Farbe. Die gleiche intensive Färbung zeigt auch die Lösung in concentrirter Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure. Die basischen Eigenschaften sind nur gering. Wasser scheidet daher die Base aus den sauren Lösungen wieder aus.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen, welche entweder für sich oder in Lösung eine auffallend starke Färbung zeigen, beanspruchen insofern einiges Interesse, weil es die ersten Verbindungen sind, bei denen der Naphtalinkern durch zwei benachbarte β -Kohlenstoffatome an der Bildung eines stickstoffhaltigen Ringes theiligt ist, wie aus folgenden aufgelösten Formeln ersichtlich ist:



Bisher ist nur noch eine einzige ringförmige $\beta\beta$ -Naphtalinverbindung bekannt geworden, das γ -Dinaphtoxanthon von Kostanecki¹⁾, das bei der Destillation der $\beta\beta$ -Oxynaphtoesäure mit Essigsäureanhydrid entsteht.

Alle Versuche, derartige ringförmige $\beta\beta$ -Verbindungen des Naphtalins aus β -Naphtalinderivaten zu erzeugen, waren bisher erfolglos, da die Ringschliessung niemals nach dem benachbarten β -Kohlenstoffatom, sondern stets zum α -Kohlenstoffatom hin erfolgt. Die Neigung zur Bildung ringförmiger Naphtalinderivate letzterer Art ist sogar so gross, dass ein in der α -Stellung befindlicher Substituent eliminiert wird²⁾. Um ringförmige $\beta\beta$ -Verbindungen des Naphtalins darzu-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1642.

²⁾ Lollmann und Schmidt, diese Berichte 20, 3154.

stellen, scheint es demnach durchaus erforderlich zu sein, dass man von einem $\beta\beta$ -Naphthalinderivat ausgeht. Versuche zur Herstellung anderer, ringförmiger $\beta\beta$ -Naphthalinverbindungen aus $\beta\beta$ -Oxynaphthoßsäure und den vorher beschriebenen Verbindungen sind bereits in Angriff genommen.

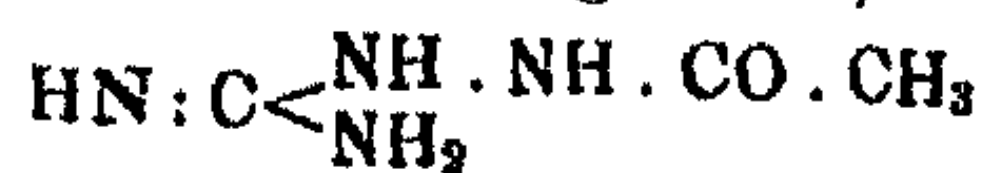
Bei der vorliegenden Untersuchung habe ich mich der Unterstützung des Hrn. Dr. C. Reese zu erfreuen gehabt, dem ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

495. Johannes Thiele und Karl Heidenreich:
Triazolderivate aus Amidoguanidin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. October.)

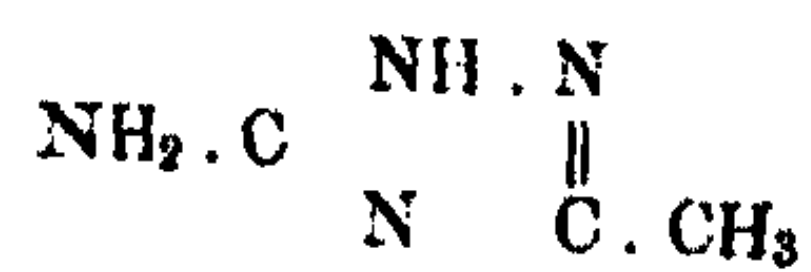
Gelegentlich der Beschreibung des Acetylamidoguanidinnitrats war die Frage offen gelassen¹⁾, ob die diesem Salze zu Grunde liegende Basis das echte Acetylamidoguanidin,



sei, oder ob eine intramoleculare Wasserabspaltung unter Ringschliessung stattgefunden habe. Neuerdings haben wir durch Behandeln des Acetylnitrats mit Soda eine solche Anhydrobase der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4$ gewonnen.

Dieselbe zeigt sowohl die Eigenschaften einer Säure als die einer Base, und ist in ihren Salzen und ihrem chemischen Verhalten ganz verschieden von dem Acetylamidoguanidin, welches daher noch als echtes Acetylderivat von der obigen Formel aufzufassen ist.

Der durch Wasserabspaltung aus dem Acetylamidoguanidin, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$, entstandene Körper $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4$ hat sich als ein Amidomethyltriazol erwiesen, dem wir die Formel



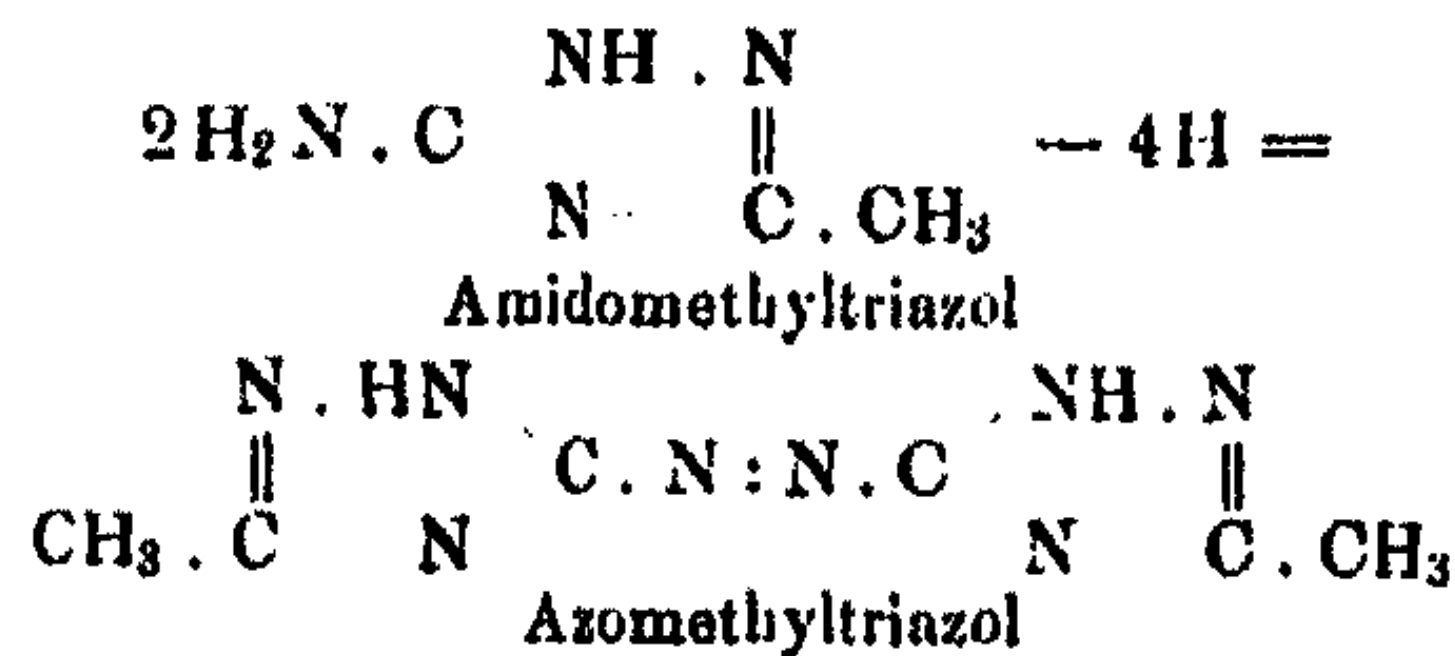
beilegen, ohne damit indess behaupten zu wollen, dass er sich nicht

auch von einem der anderen Methyltriazole, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ und

$\text{HC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{N} \\ \parallel \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, ableiten könne. Imidomethyltriazolin, etwa

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 5, 31.

$$\text{HN:C} \begin{array}{c} \text{NH.NH} \\ | \\ \text{N} \quad \text{C.CH}_3 \end{array}, \text{ dessen Entstehung auch denkbar w\u00e4re, liegt}$$
 nicht vor, denn das Amidomethyltriazol geht durch Oxydation in eine Azoverbindung, Azomethyltriazol, \u00fcber,

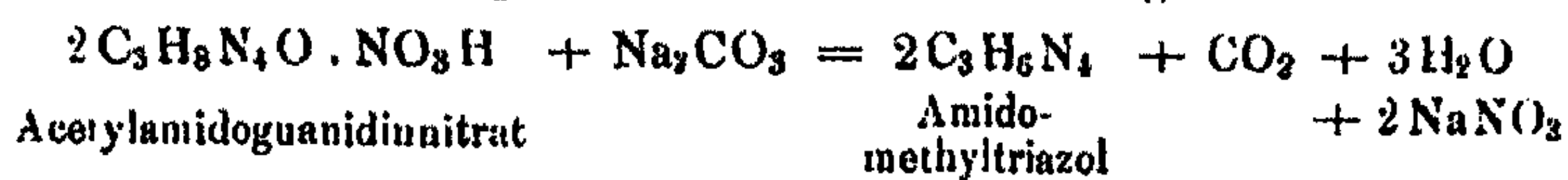


deren Entstehung nur durch Annahme einer Amidogruppe in dem Ausgangsmaterial zu erkl\u00e4ren ist ¹⁾. Das Azomethyltriazol l\u00e4sst sich durch Reduction in Hydrazomethyltriazol, $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_6$, \u00fcberf\u00fchren.

Amidomethyltriazol,

stellt man am besten dar, indem man Acetylamidoguanidinnitrat ²⁾ (2 Mol.) in wenig Wasser gel\u00f6st mit Soda (1 Mol.) m\u00f6glichst zur Trockne verdampft, den R\u00fcckstand mit absolutem Alkohol auskocht, welcher das Triazol neben etwas Natriumnitrat l\u00f6st, abermals verdampft, und der trocknen Masse das Amidomethyltriazol durch kochenden Essigester, am besten in einem Soxhlet'schen Extractionsapparate, entzieht.

Der K\u00f6rper krystallisirt aus kochendem Essigester, in dem er selbst in der Hitze schwer l\u00f6slich ist, in sehr kleinen weissen sternf\u00f6rmig verzweigten Nadeln, die in Wasser und Alkohol mit ganz schwach alkalischer Reaction sehr leicht, in anderen gebr\u00e4uchlichen L\u00f6sungsmitteln sehr schwer oder garnicht l\u00f6slich sind, und schmilzt unzersetzt bei 148° . Ausbeute quantitativ nach der Gleichung:



Analyse: Ber. f\u00fcr $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4$.

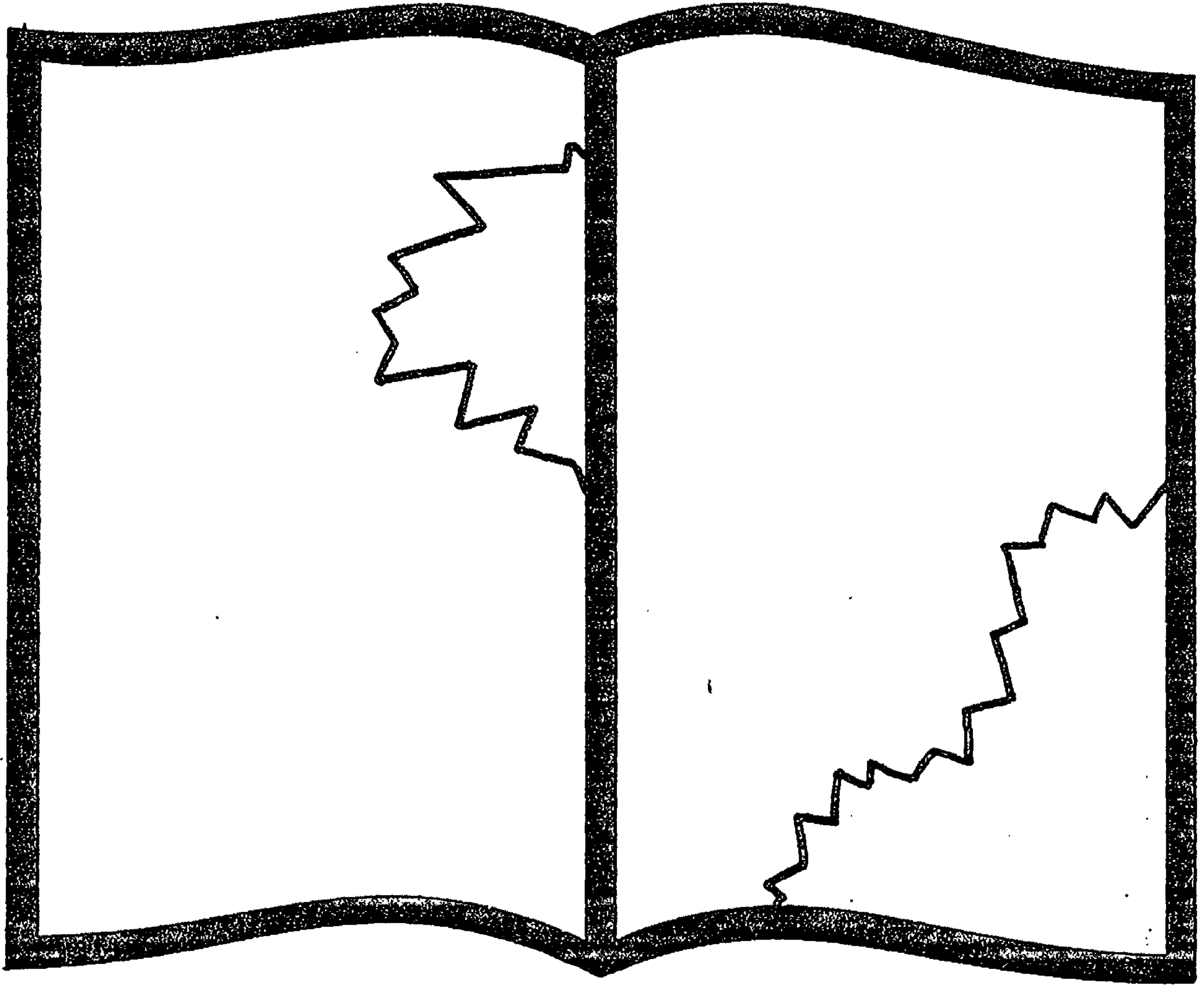
Procente: C 36.73, H 6.12, N 57.15,

Gef. » » 36.55, 36.71, » 6.47, 6.12, » 57.17, 57.20.

Amidomethyltriazol bildet sowohl mit S\u00e4uren, als mit Basen Salze. Ammoniakalische Silberl\u00f6sung reducirt es im Gegensatz zum Acetylamidoguanidin nicht.

¹⁾ Neuerdings hat Hr. Manchot auch gefunden, dass das Amidomethyltriazol diazotirbar ist.

²⁾ Acetylamidoguanidinnitrat erh\u00e4lt man am besten durch eint\u00e4giges Erhitzen von 50 g Amidoguanidinnitrat, 30 g Eisessig und 1 Tropfen Salpeters\u00e4ure auf dem Wasserbade. Die beim Erkalten erstarrende Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser ganz reines Acetylnitrat.



Amidomethyltriazolsilber, $C_3H_5N_4Ag$, fällt als voluminöser weisser Niederschlag aus der Lösung des Amidomethyltriazols durch Silbernitrat. Unlöslich in Wasser, leicht in Salpetersäure, schwierig in Ammoniak.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_4Ag$.

Procento: Ag 52.68.

Gef. » » 52.88.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz ruhig, ohne die geringste Neigung zu verpuffen.

Amidomethyltriazolnitrat, $C_3H_5N_4 \cdot NO_3H$. Dieses Salz fällt aus der Essigesterlösung des Amidomethyltriazols auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure als feinpulvriger weisser Niederschlag, der in Wasser und Alkohol sehr leicht mit saurer Reaction löslich ist. Schmp. 171° .

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_4 \cdot NO_3H$.

Procento: N 43.48.

Gef. » » 43.62.

Durch Eindampfen des Amidomethyltriazols mit verdünnter Salpetersäure konnte das Salz nicht erhalten werden, der Rückstand reagirte zwar sauer, bestand aber fast nur aus freier Amidoverbindung. (Gef. N 56.99 pCt., ber. für Amidomethyltriazol 57.15 pCt.)

Amidomethyltriazol ist also nur eine sehr schwache Base.

Amidomethyltriazolpikrat, $C_3H_5N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Das Pikrat krystallisirt beim Vermischen der Lösungen der Componenten nach einigen Augenblicken in hübschen gelben Nadeln aus, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procento: N 29.97.

Gef. » » 29.90.

Oxydation des Amidomethyltriazols.

Azomethyltriazol.

Wenn Amidomethyltriazol in alkalischer Lösung oxydirt wird, so entsteht Azomethyltriazol, indem die Amidogruppe ihren Wasserstoff verliert und je 2 der verbleibenden Reste zu einer Azoverbindung zusammentreten, ähnlich, wie aus Anilin Azobenzol und aus Sulfanilsäure Azobenzoldisulfosäure erhalten wird.

Die Ausbeute ist nur bei Anwendung eines bedeutenden Alkaliüberschusses gut, da sonst ein grosser Theil der Amidoverbindung unter Gasentwicklung gänzlich zerstört wird, bei Anwendung von 4 Mol. Aetznatron auf 1 Mol. Amidomethyltriazol ist sie fast die theoretische. Die Anwendung reinen Amidomethyltriazols ist unnöthig, es genügt der Natriumnitrat enthaltende Rückstand der beim Abdampfen von Acetylamidoganidinnitrat mit Soda hinterbleibt. Man

löst denselben in Wasser, giebt 4 Mol. Aetznatron dazu, und trägt in der Hitze gepulvertes Permanganat ein, bis zur bleibenden Grünfärbung. Nach Entfernung des Permanganatüberschusses wird abgesaugt und aus dem intensiv gelben Filtrat die Azoverbindung durch Salzsäure als schwefelgelbes Pulver vollkommen abgeschieden. Zur Reinigung kann man die Substanz nochmals aus der Lösung in Aetzkali durch Kohlensäure abscheiden, doch bleibt dann eine gewisse Menge gelöst, die sich jetzt auch durch Mineralsäuren nicht völlig abscheiden lässt. Zur Analyse wurde die Verbindung aus der ammoniakalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt und bei 140° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_8$.

Procante: C 37.50, H 4.17, N 58.33.

Gef. » » 37.26, » 4.31, » 58.01, 58.18.

Azomethyltriazol bildet ein schwefelgelbes Pulver, welches in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist, sich leicht in ätzenden Alkalien, schwierig in Ammoniak und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe löst.

Mit derselben Farbe löst es sich in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure, wird jedoch durch Wasser aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper erst bei sehr hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Ein Silbersalz fällt als orangeroth, sehr voluminöser Niederschlag, wenn man ammoniakalisches Silber mit einer ammoniakalischen Lösung des Azokörpers vermischt. Durch Salpetersäure wird der Niederschlag dichter, ohne gelöst zu werden. Wie beständig dieses Salz gegen Salpetersäure ist, geht daraus hervor, dass das gleich zu beschreibende salzsaure Hydrazomethyltriazol, mit Salpetersäure und Silbernitrat 4 Stunden auf 180° erhitzt, ein Gemisch von Chlorsilber und Azomethyltriazolsilber lieferte.

Ein Kupfersalz bleibt als voluminöser dunkelgrüner Niederschlag zurück, wenn Kupferacetat mit einer alkalischen Lösung des Azokörpers vermischt, und dann mit Essigsäure angesäuert wird.

Kocht man die Azoverbindung mit kaltgesättigtem Barytwasser, so krystallisirt beim Erkalten ein Barytsalz in gelben Nadeln aus.

Hydrazomethyltriazol.

Reductionsmittel verwandeln das Azomethyltriazol in die entsprechende Hydrazoverbindung, doch geht die Reaction nur in saurer Lösung rasch und vollständig von Statten.

In einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür löst sich der Azokörper beim Erwärmen rasch zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen das salzsaure Salz des Hydrazomethyltriazols als eine krystallinische Masse hinterlässt.

Zur Analyse wurde die mit etwas Salzsäure versetzte wässrige Lösung der Substanz bis zur eben beginnenden Krystallisation eingedampft, und dann viel conc. Salzsäure zugegeben. Nach einigem Stehen krystallisirte das salzsaure Hydrazomethyltriazol in schönen sechseckigen Säulen aus, die mit Alkohol und Aether gewaschen und über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2 \cdot 2HCl$.

Procente: C 26.97, H 4.49, N 41.95, Cl 26.59.

Gef. » » 27.03, » 4.59, » 41.84, » 26.42.

Salzsaures Hydrazomethyltriazol ist mit stark saurer Reaction leicht löslich in Wasser, schwerer in conc. Salzsäure, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt gegen 250° , unter Zersetzung. In Lösung oxydirt sich das Salz leicht unter Abscheidung der Azoverbindung, augenblicklich erfolgt die Oxydation durch Eisenchlorid oder durch alkalische Silberlösung. Weit beständiger ist das Salz bei Gegenwart von Salzsäure. In sehr stark saurer Lösung wird es von Eisenchlorid nicht oxydirt. Mit Fehling'scher Lösung fällt kein Kupferoxydul, sondern ein sehr charakteristisches schwarzes Kupfersalz, dieselbe, oder eine ähnliche Verbindung fällt auch durch Kupferacetat.

Ich beabsichtige vorstehende Untersuchung in Gemeinschaft mit Hrn. Manchot fortzusetzen und auch auf Homologe des Amidomethyltriazols auszudehnen, bitte daher die Fachgenossen, mir dies Gebiet für einige Zeit zu reserviren.

496. W. Lossen: Ein vermeintliches Missverständniss.

(Eingegangen am 16. October.)

In ihrer Entgegnung¹⁾ auf meine letzte Mittheilung²⁾ schieben A. Hantzsch und A. Werner mir ein Missverständniss in die Schuhe, zu welchem ich mich nicht bekennen kann.

Die von Hantzsch abgegebenen, von mir citirten Erklärungen sollen sich einerseits nur auf einen ganz beschränkten Theil meines Arbeitsgebietes beziehen, andererseits einen völlig freiwilligen Verzicht auf die Betretung desselben bedeuten.

Weder das eine, noch das andere ist richtig. Die von Hantzsch gegebenen Erklärungen sind (diese Berichte 26, 1819) wörtlich abgedruckt. Ich überlasse es jedem Leser, sich selbst davon zu überzeugen, dass der Wortlaut derselben im Widerspruch steht mit der beschränkenden Deutung, welche Hantzsch und Werner in ihrer Entgegnung vertreten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2069.

²⁾ Diese Berichte 26, 1818.

Wollten Hantzsch und Werner etwa behaupten, der Zusammenhang, in welchem Hantzsch's Worte gebraucht sind, gebe denselben einen anderen als den ihrem Wortlaut entsprechenden Sinn, so könnte ich darauf nur erwidern, dass es ihre Sache ist, den Beweis für diese Behauptung zu erbringen.

Königsberg, den 14. October 1893.

497. **Max Bodenstein: Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.**

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. October.)

Die Arbeit über die Zersetzung des Jodwasserstoffs in der Hitze, von welcher Victor Meyer und ich vor etwa einem halben Jahre einen vorläufigen Bericht publicirt haben¹⁾, ist nunmehr so gut wie vollständig zum Abschluss gelangt. Hr. Geh.-Rath Victor Meyer hat, durch andere Arbeiten sehr in Anspruch genommen, die Vollendung der Untersuchung und deren Veröffentlichung mir allein überlassen, wie das bereits in unserer ersten Mittheilung erwähnt war. Die vorliegende Abhandlung soll nun über die inzwischen erhaltenen Resultate referiren. Dieselben wurden nach den im ersten Bericht dargelegten Methoden gewonnen, und hebe ich insbesondere hervor, dass zu den Versuchen nur der in der früher beschriebenen Art dargestellte und in die Versuchgefäße gefüllte Jodwasserstoff benutzt wurde, dass derselbe also die denkbarste Reinheit besass.

Untere Temperaturgrenze der beginnenden Zersetzung.

Wie schon im vorigen Bericht erwähnt, hatten wir uns mit der Frage nach der niedrigsten Temperatur der beginnenden Zersetzung unseres Gases beschäftigt und waren dabei zu dem Resultat gekommen, dass eine solche gar nicht bestimmt fixirt werden könne, dass vielmehr, wenn man die Zeit des Versuchs genügend ausdehne, bei jeder Temperatur Zersetzung zu beobachten sein müsse. Um diese Ansicht durch den Versuch zu stützen, schloss ich einige mit Jodwasserstoff gefüllte Kugeln in Glasröhren durch Einschmelzen, diese wieder in Eisenrohre durch Anflöthen eines Deckels ein und erhitzte die so von Einwirkung des heissen Wassers geschützten Objekte im Wasserdampf, also bei einer Temperatur, die weit unter derjenigen liegt, welche die Lehrbücher als Temperatur der beginnenden Zersetzung (180°) bezeichnen. Die Erhitzung wurde in einem Wasserbad mit constantem Niveau, auf das ein mit Asbestpappe umkleideter Dampfdom von Ei-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1146 (1893).

senblech aufgesetzt war, ausgeführt und während dreier Monate Tag und Nacht ununterbrochen im Gange gehalten. Die nach Verlauf dieser Zeit herausgenommenen Kugeln zeigten einen deutlichen bläulichen Schimmer. Die Bestimmung des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs (nach der früher beschriebenen Methode) gab — die Gesamtmenge = 1 gesetzt — 0,0019, 0,0012, 0,0024, 0,0019; im Mittel 0,0019.

Es zeigte sich also unzweifelhaft, dass auch bei 100° schon eine Zersetzung des Jodwasserstoffs vor sich geht, und es scheint mir damit genügend nachgewiesen zu sein, dass nur die Geschwindigkeit der vorliegenden Reaction von der Temperatur abhängig, nicht aber ihr Eintreten überhaupt an einen bestimmten Wärmegrad gebunden ist.

Feststellung der Gleichgewichtszustände für verschiedene Temperaturen.

Was nun die zwischen den beiden inversen Reactionen, der Zersetzung und Bildung des Jodwasserstoffs, bei den verschiedenen Temperaturen sich herstellenden Gleichgewichtszustände anlangt, so schien es mir zweckmässig, die Bestimmung derselben für die Temperaturen des siedenden Schwefels und Quecksilbers, die vordem nur ohne Berücksichtigung etwaiger Unterschiede des Barometerstandes und der Temperatur beim Füllen und Wägen vorgenommen waren, noch einmal mit Beobachtung dieser Correcturen zu wiederholen. Die so erhaltenen Zahlen weichen nur wenig von den älteren ab; es sind die folgenden:

Schwefeldampf 448°.			Quecksilberdampf 350°.		
Zeit der Erhitzung Stunden	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	Zeit der Erhitzung Stunden	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
5½	0.2151	+ 0.0008	140	0.1759	— 0.0004
5½	0.2133	— 0.0010	140	0.1778	+ 0.0015
3	0.2153	+ 0.0010	96	0.1751	— 0.0012
3	0.2136	— 0.0007			
	Mittel 0.2143			Mittel 0.1763	

Für die Temperaturen des siedenden Retens und Diphenylamins waren diese Correcturen schon bei den älteren Versuchen, wenigstens beim grössten Theil derselben, berücksichtigt worden, eine Wiederholung der letzteren also überflüssig. Ich ging daher dazu über, für einige weitere Temperaturen Gleichgewichtsbestimmungen auszuführen, und zwar für siedenden Schwefelphosphor P_2S_5 518°, siedendes Phenanthren 340°, sowie für 320° und 290°, welche Temperaturen mit Hilfe eines Moitessier'schen Gasdruckregulators und eines Reichert'schen Thermoregulators in einem Bade einer Legirung von Zinn und Blei hergestellt wurden. Die dabei erhaltenen Zahlen für die Gleichgewichtszustände fasse ich in folgenden Tabellen zusammen:

Schwefelphosphordampf 518°

Zeit der Erhitzung Minuten	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
15	0.2358	- 0.0005
15	0.2384	+ 0.0021
20	0.2348	- 0.0015
20	0.2363	± 0.0000

Mittel 0.2363

Phenanthrendampf 340°.

Zeit der Erhitzung		Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Minuten	Stunden		
35	150	0.1687	- 0.0019
35	150	0.1721	+ 0.0015
35	150	0.1680	- 0.0026
35	150	0.1695	- 0.0011
35	200	0.1738	+ 0.0032
35	200	0.1715	+ 0.0009
35	200	0.1693	- 0.0013
35	200	0.1720	+ 0.0014
40	200	0.1662	- 0.0044
40	200	0.1707	+ 0.0001
40	200	0.1707	+ 0.0001
40	200	0.1742	+ 0.0036

Mittel 0.1706

Metallbad 320°.

Zeit der Erhitzung		Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Minuten	Stunden		
45	264	0.1580	- 0.0021
45	264	0.1562	- 0.0039
45	264	0.1692	+ 0.0031
45	264	0.1587	- 0.0014
45	264	0.1627	+ 0.0026
45	336	0.1525	- 0.0076
60	336	0.1568	- 0.0033
60	336	0.1586	- 0.0015
60	336	0.1682	+ 0.0081

Mittel 0.1601

Metallbad 290°.

Zeit der Erhitzung		Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Minuten	Stunden		
45	500	0.1619	- 0.0018
45	500	0.1628	- 0.0009
45	500	0.1627	- 0.0010
45	500	0.1710	+ 0.0073
45	700	0.1628	- 0.0009
45	700	0.1608	- 0.0029

Mittel 0.1637

Eine Zusammenstellung der so erhaltenen Mittelwerthe für das Gleichgewicht bei den verschiedenen Temperaturen liefert folgendes Bild:

Temperatur	Zersetzter Jodwasserstoff	Temperatur	Zersetzter Jodwasserstoff
290°	0.1637	350°	0.1763
310°	0.1669	394°	0.1957
320°	0.1601	448°	0.2143
340°	0.1706	518°	0.2363

Die in unserem ersten Bericht angedeuteten thermochemischen Erwägungen finden nun in diesen Zahlen insofern eine Bestätigung, als bei 320°, wo etwa die Wärmetönung der Reaction gleich Null sein muss, ein Minimum der Zersetzung zu erkennen ist. Die für 310°

¹⁾ Ueber die vorhergehende Erhitzung im Schwefeldampf vergleiche das in der ersten Abhandlung, Seite 1153 für das Gleichgewicht im Diphenylamindampf Gesagte.

beobachtete Zahl erscheint etwas zu gross; doch sind die Differenzen zwischen den für 320°, 310°, 290° gefundenen Zahlen an sich sehr gering, so dass sie sich den Versuchsfehlergrenzen sehr stark nähern; es ist daher anzunehmen, dass die Bestimmung des Gleichgewichts für 310° etwas zu hoch ausgefallen ist. Unter dieser Voraussetzung verschwindet die Unebenheit.

Einwirkung wechselnder Drucke auf den Gleichgewichtszustand.

Aeusserst merkwürdige Beziehungen ergaben sich, als ich dazu überging, die Zersetzungsversuche unter abgeänderten Drucken anzustellen. In diesem Sinne unternahm ich, ausser den oben mitgetheilten, Versuche mit Kugeln, die unter einem Drucke von genau $\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$ und 2 Atmosphären bei 15° Zimmertemperatur gefüllt wurden. Die Schwankungen der letzteren wurden hierbei dadurch unschädlich gemacht, dass der Druck beim Füllen um so höher gewählt wurde, je höher die Temperatur war, was sich mit Hilfe einer kleinen, nach dem Boyle-Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz berechneten Tabelle leicht erreichen liess. Die Herstellung der für diese Versuche nöthigen Objecte geschah im wesentlichen wie bei den Füllungen unter gewöhnlichem Druck. Nur wurden hier an die letzte Capillare des zu füllenden Systems barometerartige Röhren angefügt, um dem Druck die gewünschte Höhe geben zu können. Bei den Füllungen mit $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Druck wurde nach Beendigung der Jodwasserstoffdurchleitung die erste Capillare des Systems, wie bei den früheren Füllungen abgeschmolzen, und darauf mit Hilfe der Wasserluftpumpe auf den nöthigen Druck evacuirt. Die Erhöhung des Druckes andererseits wurde dadurch erreicht, dass in das vorgelegte U-förmige Manometerrohr Quecksilber eingelassen, und danach noch so lange Jodwasserstoff weiter entwickelt wurde, bis die eine Quecksilberkuppe genügend hoch über die andere hinaufgedrückt war.

Das Abschmelzen der Capillaren bei diesen Druckfüllungen machte grosse Schwierigkeit, weil das Glas fast regelmässig aufgeblasen wurde. Ich umging dieselbe schliesslich, indem ich zwischen je 2 Kugeln im System einen Glashahn — mit capillaren Röhren und capillarer Bohrung — einfügte (wodurch die Zahl der auf einmal zu füllenden Kugeln auf 12 herunterging). Nachdem die Füllung beendet, wurden alle Hähne geschlossen, eine Kugel nach der andern in eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether gesteckt, wodurch der gasförmige Jodwasserstoff in ihnen condensirt und das Abschmelzen der Capillaren ermöglicht wurde. Dieselbe Abkühlung wurde bei den Druckkugeln auch angewendet, ehe sie nach dem Erhitzen über Kalilauge geöffnet wurden. Es drangen so keine Gasblasen aus der Kugel heraus, die sonst hätten aufgefangen werden müssen und, für sich bestimmt, die Versuchsfehler verdoppelt haben würden.

Diese unter wechselnden Drucken gefüllten Kugeln erhitzte ich nun in den Dämpfen von siedendem Schwefelphosphor 518°, Schwefel 448° und Quecksilber 350° und gelangte dabei zu dem im höchsten Grade überraschenden Resultat, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch gesteigerten Druck zunimmt. Die Resultate der einzelnen Versuche sind die folgenden:

Schwefelphosphordampf 518°.

Druck beim Füllen	Zeit der Erhitzung	Zersetzung Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	Druck beim Füllen	Zeit der Erhitzung	Zersetzung Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Atm.	Minuten			Atm.	Minuten		
1/2	45	0.2241	-0.0010	1 1/2	15	0.2406	-0.0006
	45	0.2243	-0.0008		20	0.2434	+0.0022
	45	0.2248	-0.0003		20	0.2395	-0.0017
	60	0.2252	+0.0001	Mittel 0.2412			
	60	0.2269	+0.0018	2	10	0.2422	-0.0021
Mittel 0.2251			15		0.2464	+0.0021	
			Mittel 0.2443				

Schwefeldampf 448°.

Druck beim Füllen	Zeit der Erhitzung	Zersetzung Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Atm.	Stunden		
1/2	8	0.1982	-0.0037
	8	0.2133	+0.0114
	9	0.2196	+0.0177
	9	0.2048	+0.0029
	9 1/2	0.2033	+0.0014
	9 1/2	0.2020	+0.0001
	10	0.2005	-0.0014
	10	0.2005	-0.0014
	20	0.1906	-0.0113
	20	0.1863	-0.0256
	Mittel 0.2019		
1 1/2	2	0.2168	-0.0037
	2	0.2153	-0.0074
	2	0.2253	+0.0028
	2	0.2216	-0.0009
	3	0.2309	+0.0084
	3	0.2247	+0.0022
	4 1/2	0.2228	+0.0003
Mittel 0.2215			
2	1 1/2	0.2295	-0.0014
	2	0.2308	+0.0002
	2 1/2	0.2319	+0.0013
Mittel 0.2306			

Quecksilberdampf 350°.

Druck beim Füllen	Zeit der Erhitzung	Zersetzung Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Atm.	Stunden		
1/2	240	0.1368	+0.0019
	240	0.1347	-0.0002
	240	0.1316	-0.0033
	240	0.1330	-0.0019
	240	0.1350	+0.0001
	312	0.1372	+0.0023
	312	0.1361	+0.0012
	Mittel 0.1349		
1 1/2	90	0.1920	±0.0000
	90	0.2013	+0.0123
	96	0.1939	+0.0019
	96	0.1963	+0.0043
	96	0.1851	-0.0069
	120	0.1764	-0.0154
Mittel 0.1920			
2	72	0.1973	-0.0014
	72	0.2008	+0.0021
	94	0.1989	+0.0002
	94	0.1976	-0.0011
Mittel 0.1987			

Eine Zusammenstellung der aus den vorstehenden Versuchen sich ergebenden Mittelwerthe liefert folgendes Bild:

	$\frac{1}{2}$ Atm.	1 Atm.	$1\frac{1}{2}$ Atm.	2 Atm.
Schwefelphosphor	0.2251	0.2363	0.2412	0.2443
Schwefel	0.2019	0.2143	0.2225	0.2306
Quecksilber	0.1349	0.1763	0.1920	0.1987

Einwirkung wechselnder Drucke auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Ausser diesen Gleichgewichtsbestimmungen führte ich auch mit den unter wechselnden Drucken gefüllten Kugeln Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit aus. Dabei ergab sich, dass die letztere dem Druck direct proportional sei. In der Formel, nach der wir im ersten Bericht unsere Resultate berechneten, hatten wir die Reaktionsgeschwindigkeit des Zersetzungs Vorgangs als dem Quadrate der Concentration, d. i. des Druckes, proportional angenommen, indem wir schrieben:

$$\frac{dx}{dt} = C \cdot (1-x)^2 - C' \left(\frac{x}{2}\right)^2$$

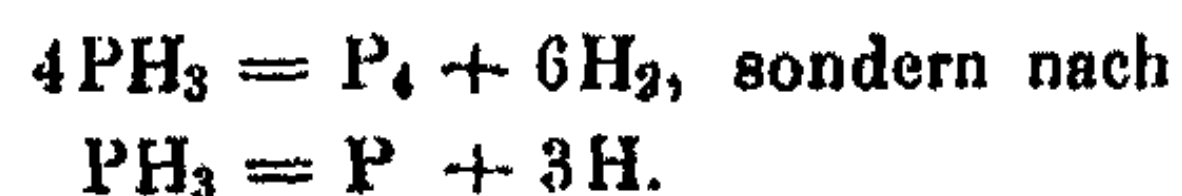
Ist aber die Geschwindigkeit des Zersetzungs Vorgangs dem Druck direct proportional, so ist zu setzen:

$$\frac{dx}{dt} = C \cdot (1-x) - C' \left(\frac{x}{2}\right)^2$$

Diese Formel schliesst sich bei Berechnung der Constanten C den Beobachtungsergebnissen noch viel besser an als die früher benutzte, wie ich unten an dem Beispiel einer Reihe der alten Versuche im Schwefeldampf zeigen will. Sie macht allerdings die Annahme nöthig, dass die Zersetzungsreaction nicht nach dem Schema $2HJ = H_2 + J_2$ verläuft, sondern nach folgendem:



Es müssen also vorübergehend freie Atome auftreten, die erst secundär zu Molekülen sich vereinigen. Eine derartige Annahme wäre indess nicht ganz vereinzelt: van 'tHoff¹⁾ beobachtete Aehnliches bei Versuchen über die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs und Arsenwasserstoffs. Sie verliefen nicht nach der Gleichung



¹⁾ Etudes S. 83 ff. Vergl. auch die eben veröffentlichte Arbeit von Kooij in der Zeitschrift für physik. Chemie, XII. S. 155.

Durch den Versuch nachweisbar ist das vorübergehende Auftreten freier Atome nicht: eine Dampfdichtebestimmung von Jod in einer Wasserstoffatmosphäre gab normale auf Moleküle J_2 stimmende Werthe, und eine Messung des Druckes von im Schwefeldampf erhitztem Jodwasserstoff missglückte trotz verschiedener Vorsichtsmaassregeln, weil sich festes Jod in den kalten Theilen des Apparats abschied.

Die eben aufgestellte Gleichung für den Reactionsverlauf liefert für die Berechnung der Constante C aus den einzelnen Versuchen die Beziehung¹⁾

$$C = \frac{\log \left(\frac{x + \frac{2}{v} \cdot (1 + \sqrt{1+v})}{x + \frac{2}{v} \cdot (1 - \sqrt{1+v})} \cdot \frac{1 - \sqrt{1+v}}{1 + \sqrt{1+v}} \right)}{0.4343 \sqrt{v} \vartheta}$$

Wie gut dieselbe sich den früher mitgetheilten Beobachtungsergebnissen anschliesst, mag durch ein Beispiel erläutert werden:

Reihe III der Versuche im Schwefeldampf.
(I. Abhandlung Seite 1157.)

Zeit der Erhitzung	Zersetzter Jodwasserstoff x	Berechnete C
8 Minuten	Mittel aus je 3 Versuchen	
10	0.0484	0.00503
20	0.0917	509
30	0.1315	538
40	0.1571	533
50	0.1771	540
60	0.1878	523
70	0.1963	518
80	0.2043	544

Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigen die übrigen im ersten Bericht mitgetheilten Versuchsreihen bei der Berechnung nach dieser Formel; ihre Wiedergabe würde indess hier zu viel Raum in Anspruch nehmen, ohne wesentlich Neues zu bringen. Die Mittelwerthe der C, in dieser Weise aus allen Zersetzungsversuchen berechnet, sind:

für Schwefeldampf 0.00503,
für Quecksilberdampf 0.0000699,
für Diphenylamindampf 0.00000312.

Die Zeitversuche mit abgeändertem Druck will ich nun in folgenden Tabellen zusammenfassen:

¹⁾ Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie in der ersten Abhandlung S. 1155, nur dass natürlich der Werth von v ein anderer geworden ist.

Druck beim Füllen	Schwefeldampf 448°			Quecksilberdampf 350°		
	Zeit der Erhitzung 9 Minuten	Zersetzter Jodwasser- stoff x	Berechnete C	Zeit der Erhitzung Stunden	Zersetzter Jodwasser- stoff x	Berechnete C
1/2	20	0.0464	0.00242	24	0.0498	0.0000363
	40	0.0939	264	48	0.0760	308
	60	0.1322	278	72	0.1033	328
	80	0.1568	278	96	0.1235	381
			Mittel 0.00266			Mittel 0.0000345
1 1/2	10	0.0744	0.00799	12	0.0762	0.0001122
	20	0.1366	840	24	0.1291	1141
	30	0.1727	822	48	0.1787	1191
			Mittel 0.00820			Mittel 0.0001151
2	8	0.0852	0.01159	10	0.0875	0.0001623
	16	0.1451	1130	16	0.1275	1656
	24	0.1869	1167	24	0.1558	1548
	32	0.2054	1114	34	0.1758	1458
			Mittel 0.01143			Mittel 0.0001571

Das Verhältniss der je 4 C für die zwei Temperaturen berechnet sich aus deren Werthen:

für Schwefeldampf wie 1:1.889:3.084:4.286,

für Quecksilberdampf wie 1:2.025:3.414:4.660.

Es besteht also, da sich die Drucke wie 1:2:3:4 verhalten, mit innerhalb der Versuchsfehler liegenden Abweichungen directe Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitsconstanten der Zersetzungsreaction und den Drucke.

Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen:
Zeitversuche im Schwefeldampf.

Die Brauchbarkeit der soeben für die Berechnung der Zeitversuche benutzten Formel erhellt ferner daraus, dass zwischen den Zersetzungsversuchen und den Versuchen über Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen, von denen ich inzwischen einige angestellt habe, die geforderte Beziehung besteht (cf. I. Abhandlung S. 1155), dass $C' = vC$ ist.

Entsprechend der oben für den Zersetzungs Vorgang aufgestellten Formel müsste die Bildung von Jodwasserstoff verlaufen nach einer Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C' \cdot \left(\frac{1-x}{2}\right)^2 - Cx.$$

Für die Berechnung der einzelnen Beobachtungsergebnisse wäre dann:

$$C' = \frac{\log \left(\frac{x - (2u+1 + \sqrt{(2u+1)^2 - 1})}{x - (2u+1 - \sqrt{(2u+1)^2 - 1})} \cdot \frac{2u+1 - \sqrt{(2u+1)^2 - 1}}{2u+1 + \sqrt{(2u+1)^2 - 1}} \right)}{t \cdot 0.4343 \cdot \sqrt{(2u+1)^2 - 1} \cdot \vartheta}$$

Die Versuche über Bildung von Jodwasserstoff habe ich auf einige wenige Messungen im Schwefeldampf beschränkt, weil die Bedeutung derselben nicht im Einklang stand mit der ausserordentlichen Mühe, die ihre Durchführung erforderte, und weil die Zersetzungsversuche mit abgeänderten Drucken mein Interesse in erhöhtem Masse in Anspruch nahmen. Die Resultate der Bildungsversuche (Druck beim Füllen 1 Atmosphäre bei 15°, das Jod gasförmig gedacht) zeigen die folgenden Tabellen:

I. Reihe.				II. Reihe.		
Zeit der Er- hitzung in Minuten	Gebildeter Jodwasserstoff x		Berechnete C'	Zeit der Er- hitzung in Minuten	Gebildeter Jodwasserstoff x	Berechnete C'
	einzelne Versuche	Mittel				
10	0.4482	0.4472	0.336	5	0.2943	0.339
	0.4461			10	0.4706	0.371
20	0.6088	0.6097	0.347	15	0.5409	0.335
	0.6105			20	0.5948	0.322
30	0.6937	—	0.372	25	0.6642	0.371
40	0.7368	0.7330	0.378	30	0.6623	0.306
	0.7291			35	0.7185	0.382
50	0.7508	—	0.365	40	0.7323	0.376
				45	0.7455	0.382
				50	0.7707	0.497
				55	0.7635	0.396

Der Mittelwerth der C' aus beiden Reihen ist 0.365, das aus den Zersetzungsversuchen im Schwefeldampf (Druck beim Füllen: eine Atmosphäre) berechnete $\gamma \cdot C = 0.344$. Die Differenz liegt also vollkommen innerhalb der Versuchsfehler.

Die vorliegende Arbeit hat also das merkwürdige Ergebniss geliefert, dass die Zersetzung des untersuchten Gases mit steigendem Druck zunimmt, ein Resultat zu dem ein Analogon bisher unbekannt sein dürfte. Eine befriedigende Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung habe ich trotz verschiedener Versuche nicht zu finden vermocht. Was diese letzteren speciell, sowie überhaupt alle Einzelheiten der Untersuchung anlangt, die ja hier nur in gedrängtester Kürze mitgetheilt werden konnte, so verweise ich auf einen ausführlichen Bericht über den Gegenstand, welcher, wie ich hoffe, gleichzeitig mit diesem oder bald nach ihm in Ostwald's Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen wird.

Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Geh.-Rath Victor Meyer meinen wärmsten Dank auszusprechen für die rege Unterstützung, die er mir auch bei diesem zweiten Theil der Untersuchung hat zu Theil werden lassen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

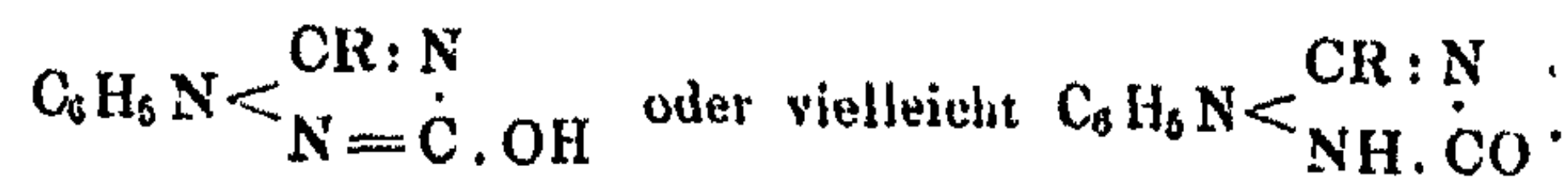
498. O. Widman: Neue Triazol- und Triazinderivate.

(Eingegangen am 26. October.)

Wie ich in einer vorläufigen Mittheilung über eine neue Methode unsymmetrische Derivate von Phenylhydrazin darzustellen¹⁾ erwähnt habe, können Verbindungen von dem Typus:



sehr leicht dargestellt werden, wenn man das Phenylsemicarbazid mit Säurechloriden in Benzollösung kocht, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. A priori könnte man erwarten, dass sich diese α -substituirten Phenylsemicarbazide unter geeigneten Verhältnissen ohne Schwierigkeit condensiren lassen würden und zwar zu Triazolderivaten von dem Typus:

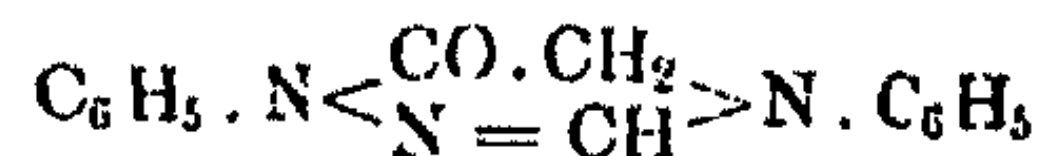


Trotz vielfachem Bemühen habe ich indessen bis jetzt in keinem dieser Fälle eine Wasserabspaltung constatiren können. Dagegen habe ich gefunden, dass eine derartige Condensation überaus leicht eintritt, wenn man das Phenylsemicarbazid selbst direct mit starker Ameisensäure kocht. Hierbei bildet sich ein 1. Phenyl. 3. oxy (aci). 1. 2. 4. triazol, welches ich übrigens durch Erhitzen mit Phosphor-pentasulfid in Phenyltriazol selbst übergeführt habe. Von allen bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Phenyltriazolderivaten dürfte diese die einfachste und bequemste sein.

Auch bei den in der erwähnten Mittheilung kurz skizzirten Verbindungen, α -Phenylglycinyll- β -acetphenylhydrazid und β -Acet- α -phenylhydrazidoacetanilid:



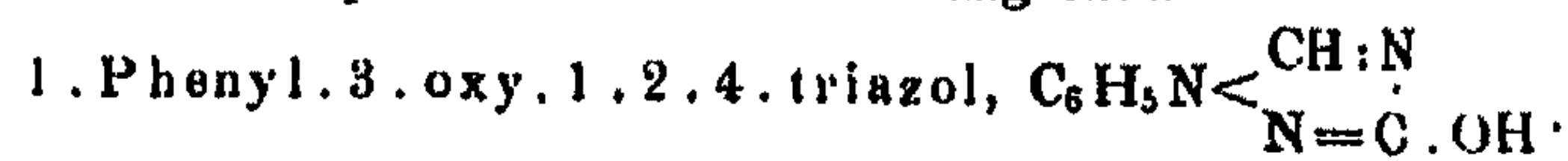
war eine Neigung zur Anhydridbildung vor auszusehen. Auch in diesen Fällen ist indessen die Erwartung nicht erfüllt worden. Bei dem Kochen des durch Verseifen erhaltenen α -Phenylglycinyllphenylhydrazids mit Ameisensäure habe ich aber ohne Schwierigkeit das Triazinderivat:



erhalten und es erscheint wahrscheinlich, dass sich eine ähnliche Reaction auch bei der genannten isomeren Verbindung abspielen wird. Einen Versuch in dieser Richtung habe ich aber noch nicht ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 315.

In beiden Fällen gehen somit die Formylderivate sehr leicht in innere Anhydride über, während es fraglich ist, ob die übrigen Acidyl-derivate überhaupt einer Condensation fähig sind.



Nachdem man 1 Th. Phenylsemicarbazid¹⁾ unter dem Rückflusskühler mit 2.5 Th. stärkster Ameisensäure 7 Stunden gekocht hat (nach 4 Stunden enthält die Lösung noch unverändertes Semicarbazid), braucht man nur die Lösung ziemlich stark mit Wasser zu verdünnen, den dabei entstandenen dicken, krystallinischen Niederschlag mit kaltem Wasser zu waschen und bei 120° zu trocknen, um die Verbindung in fast reinem Zustande zu bekommen. Ehe man die Flüssigkeit verdünnt, ist es jedoch zweckmässig, einen Theil der Ameisensäure abzudampfen. Die Ausbeute von direct ausgefälltem Phenyl-oxytriazol beträgt ein Drittel bis zur Hälfte des angewendeten Phenylsemicarbazids. Aus der Mutterlauge kann man jedoch eine neue, allerdings nicht grosse Quantität gewinnen, wenn man jene mit starker Natronlauge übersättigt und dann mit Essigsäure ansäuert. Die herabgesetzte Ausbeute hängt davon ab, dass eine beträchtliche Menge des Phenylsemicarbazids Zersetzung erleidet, was daraus hervorgeht, dass die Mutterlauge beim Uebersättigen mit Natronlauge stark nach Ammoniak riecht und eine starke eosinähnliche Färbung annimmt.

Das so erhaltene Phenyloxytriazol ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol auch beim Kochen unlöslich oder äusserst schwer löslich. Von kochendem Wasser wird es ein wenig aufgenommen und scheidet sich daraus in gekrümmten Nadeln ab. Am besten krystallisirt der Körper aus kochendem Eisessig, worin er ziemlich schwer löslich ist, und zwar in länglichen Blättern. Beim Erhitzen schmilzt er erst bei sehr hoher Temperatur, sublimirt aber schon vorher stark und zwar in grossen, irisirenden Blättern.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3O$.

Procente: C 59.63, H 4.35, N 26.09.

Gef. » » 59.61, » 4.40, » 26.26.

Die Verbindung giebt sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Sie löst sich nicht nur in Alkalien, sondern auch in Alkalicarbonaten und ist also eine ziemlich starke Säure. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Die Lösungen reduciren auch nicht bei längerem Kochen die Fehling'sche Lösung.

¹⁾ Die Darstellung des Phenylsemicarbazids gelingt nach meiner Erfahrung am besten, wenn man 50 g Phenylhydrazin mit 37 g 90procentiger Essigsäure und 250 g Wasser vermischt und dann eine Lösung von 45 g Kaliumcyanat in 150 g Wasser langsam unter Umrühren einführt. Auf diese Weise bekommt man leicht 55 g fast reines, getrocknetes Phenylsemicarbazid.

Das Hydrochlorat, $C_8H_7N_3O \cdot HCl + H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Base löst sich deshalb nicht in kalter Salzsäure, leicht aber in warmer. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in fächerförmig gruppierten, platten Nadeln aus. Im Exsiccator getrocknet, verliert es bei 100° gleichzeitig das Krystallwasser und den ganzen Chlorwasserstoffgehalt.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3O \cdot HCl + H_2O$.

Procente: Cl 16.46, HCl + H_2O 25.29.

Gef. » » 16.51, » 25.10.

Mit Platinchlorid versetzt, giebt die Lösung des Hydrochlorats keine Fällung, beim Concentriren wird sie dunkel gefärbt und scheint zersetzt zu werden.

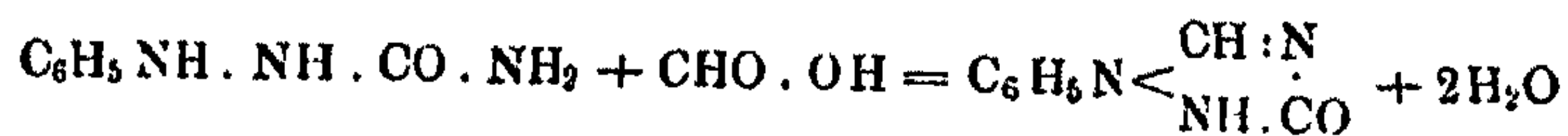
Das Silbersalz, $C_8H_6N_3O \cdot Ag + H_2O$, stellt einen amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Es enthält 1 Mol. Wasser, welches es noch bei 100° festhält, bei 120° aber verliert. Beim stärkeren Erhitzen sublimiert freies Phenylxytriazol in schönen Blättern und metallisches Silber bleibt zurück.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_3O \cdot Ag + H_2O$.

Procente: Ag 37.76, H_2O 6.29.

Gef. » » 37.59, » 6.40.

Bezüglich der Constitution des neuen Triazolderivats ist es zunächst auf Grund der Bildungsweise:



klar, dass das den Sauerstoff bindende Kohlenstoffatom mit dem β -Stickstoffatom des Phenylhydrazinrestes direct verbunden ist. Nur zwischen zwei Formeln, der eben angeführten Aciformel und der oben angegebenen Oxyformel, hat man deshalb zu wählen. Die bisher bekannten Thatsachen reichen freilich nicht aus, zwischen diesen mit Sicherheit zu entscheiden; mir scheint jedoch a priori die Oxyformel die wahrscheinlichere zu sein und zwar aus mehreren Gründen, namentlich auf Grund der scharf ausgeprägten, sauren Eigenschaften der Verbindung.

Ein Phenylxytriazol (Phenylpyrrodiazolon) ist schon vorher von Andreocci¹⁾ beschrieben worden. Dieser Forscher liess Acetylurethan auf Phenylhydrazin einwirken und bekam so ein Phenylmethoxytriazol (Phenylmethylpyrrodiazolon), welches durch successive Oxydation und Kohlensäureabspaltung in ein Phenylxytriazol übergeführt wurde.

Dieses ist in kochendem Wasser, in Essigäther und in Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus Wasser in langen, bei $182-183^\circ$

¹⁾ Regia Università degli Studi di Roma. Istituto chimico. Ricerche eseguite nell' Anno Scolastico 1890-1891, § 469.

schmelzenden Nadeln. Es ist somit von dem meinigen durchaus verschieden, muss infolgedessen mit demselben isomer sein und kann als 1-Phenyl-2-5-oxy-1,2,4-triazol bezeichnet werden. Andreocci nimmt auch eine ähnliche Constitution an, ohne jedoch für seine Auffassung einen einwurfsfreien Beweis liefern zu können. Nach der Bildungsweise könnte die Verbindung ebensowohl ein 3-Oxy- als 5-Oxytriazol sein.



Nach einer von Andreocci angewandten Methode ist es mir gelungen, das Phenyl-3-oxytriazol zu Phenyltriazol zu reduciren.

5 g Phenyl-3-oxytriazol wurde mit 10 g Phosphorpentasulfid innig zusammengerieben und die Mischung bei 230—260° 6 Stunden erhitzt. Während der Reaction entwich Schwefelwasserstoff. Nach dem Erkalten stellte das Product eine gelbbraune, glasige Masse dar. Diese wurde mit Kaliumcarbonatlösung ausgekocht und die von einem schwarzen Pulver abfiltrirte dunkelbraune Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die gelbliche Chloroformlösung ergab beim Verdampfen ein Oel, das leicht zu einem strahlig-krySTALLINISCHEN Körper erstarrte. Zur Reinigung wurde er mit Wasserdämpfen destillirt und aus dem Destillate wieder mit Chloroform ausgezogen. Die Ausbeute ist gering.

Das so erhaltene Phenyltriazol krystallisirt in langen, bei 46—47° schmelzenden Nadeln. Es hat einen schwachen, süßlichen, angenehmen Geruch, ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in kaltem Wasser sehr leicht löslich und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur sehr schwer. Mit Quecksilberchlorid verbindet es sich zu einer in kaltem Wasser unlöslichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Fällung.

Im Wesentlichen stimmen diese Eigenschaften mit den von Andreocci angegebenen überein. Der Schmelzpunkt liegt nach Andreocci bei 47°.

Analyse: Ber. für C_6H_7N .

Procente: N 28.97.

Gef. » » 28.51.

Das Hydrochlorat krystallisirt in grossen, breiten Prismen oder Tafeln, die sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen.

Andreocci hat die Platinchloriddoppelsalze des Phenyltriazols näher untersucht. Er fand, dass sich in saurer Lösung das Hydrochlorat mit Platinchlorid zu einem normalen Chloroplatinat verbindet, das mit 2 oder 3, bei 100° entweichenden Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Erhitzt man das entwässerte Salz auf 150—180°, so verliert es 2 Moleküle Chlorwasserstoff und geht somit in ein Platindiphenyltriazolchlorid über. Dieses Salz entsteht ausserdem auch, wenn das normale Chloroplatinat längere Zeit mit kaltem oder einige Minuten mit kochendem Wasser behandelt wird.

Dieses charakteristische Verhalten habe ich bei meinem Präparate wiedergefunden.

Phenyltriazolchloroplatinat, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$.

Die mit rauchender Salzsäure versetzte Lösung des Hydrochlorats wurde mit Platinchlorid vermischt und dabei ein Salz in kleinen, glitzernden, gelben Krystallen erhalten. Nach Waschen mit Salzsäure wurde das Salz bei 100° getrocknet und analysirt. Beim Erhitzen auf 180° nahm die Substanz langsam an Gewicht ab, während die Farbe immer mehr ins Blassgelbe überging. Als das Gewicht constant geworden war, entsprach der Gewichtsverlust 2 Mol. Chlorwasserstoff.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 27.82, 2HCl — — — — — 10.42.

Gef. » » 28.38, » Gew.-Verl.(bei 180°) 10.03.

Platindi-phenyltriazol-chlorid, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3]_2 \text{PtCl}_4$.

Diese Zusammensetzung hat also das auf 180° erhitzte Chloroplatinat. Dasselbe Salz habe ich ausserdem nach dem anderen, von Andreacci benutzten Verfahren erhalten.

Beim Waschen des tiefgelben Salzes, welches beim Versetzen einer neutralen Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid ausfällt, erwies sich, dass die Farbe allmählich theilweise bleicher wurde, während eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoff in dem Filtrate mit Silbernitrat nachweisbar war. Das ausgepresste Salz wurde dann mit Wasser einige Minuten gekocht, wobei es zu einem voluminösen, blassgelben, krystallinischen Pulver aufschwoll. Nach dem Auspressen und Trocknen bei 100° enthielt indessen das Präparat noch dunkler gefärbte Theile, welche eine unvollständige Umsetzung anzeigten, und deshalb wurde es vor der Analyse noch bei 180° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Die dabei eintretende Gewichtsabnahme war ziemlich gering und blieb weit hinter der des oben beschriebenen Chloroplatinats zurück.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{PtCl}_4$.

Procente: C 30.67, H 2.24, Pt 31.05.

Gef. » » 30.62, » 2.52, » 31.23.

Die Untersuchung des Phenyl-3-oxytriazols und seiner Derivate wird fortgesetzt.

Diphenylacitetrahydrotriazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das α -Phenylglycinyphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \text{HC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, wurde unter dem Rückflusskühler 5 Stunden mit der etwa 6-fachen Menge »krystallisirter« Ameisensäure gekocht. Die Lösung, welche

beim Erkalten keine feste Substanz absetzte, wurde im Wasserbade etwas verdampft und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei entstand ein dicker Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Verbindung ist in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus sehr schnell in kleinen, seidenglänzenden Blättern, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, in welchem Falle sie ganz und gar erstarrt. In Aether ist die Verbindung unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—174°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » » 72.55, » 5.28, » 16.61.

Die Verbindung wird von wässrigen Alkalien nicht aufgenommen; in starker Salzsäure löst sie sich, wird aber von Wasser gefällt. Sie ist demnach eine schwache Base, zeigt aber keine sauren Eigenschaften. Die Fehling'sche Lösung hat selbst beim Kochen keine Einwirkung.

Der Körper ist als Repräsentant einer neuen Klasse von Triazinverbindungen anzusehen, welche später einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden soll.

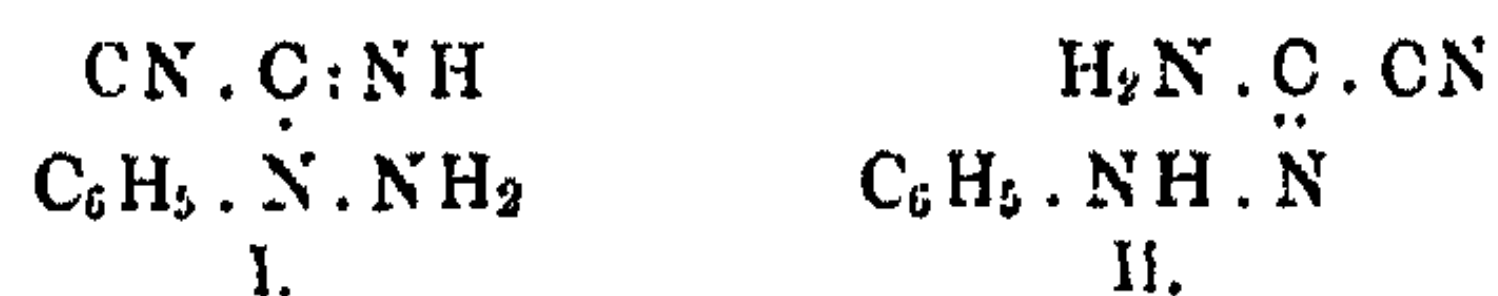
Upsala. Universitäts-Laboratorium.

499. O. Widman: Ueber die Constitution der von Bladin und der von Andreucci dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen.

(Eingegangen am 26. October.)

Wie bekannt, hat J. A. Bladin aus dem von Emil Fischer zuerst beschriebenen Dicyanphenylhydrazin eine Reihe sehr interessanter Triazol- und Tetrazolderivate dargestellt.

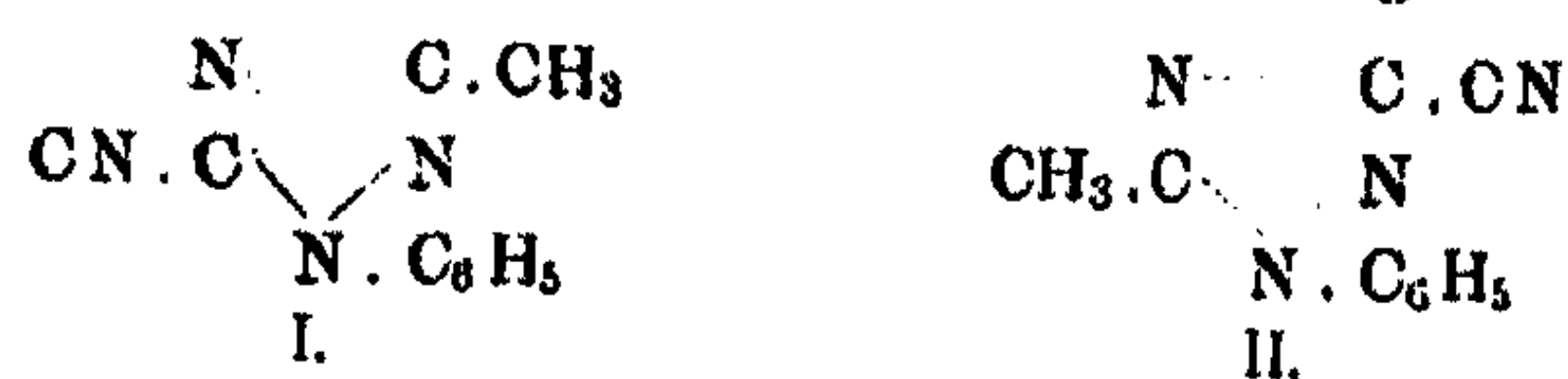
Auffallender Weise ist indessen die Constitution des Dicyanphenylhydrazins noch nicht sicher bekannt. Das Cyan kann ebenso gut an der einen wie an der anderen von den Stickstoffgruppen des Phenylhydrazins gebunden sein, d. h. man hat zwischen den beiden Formeln:



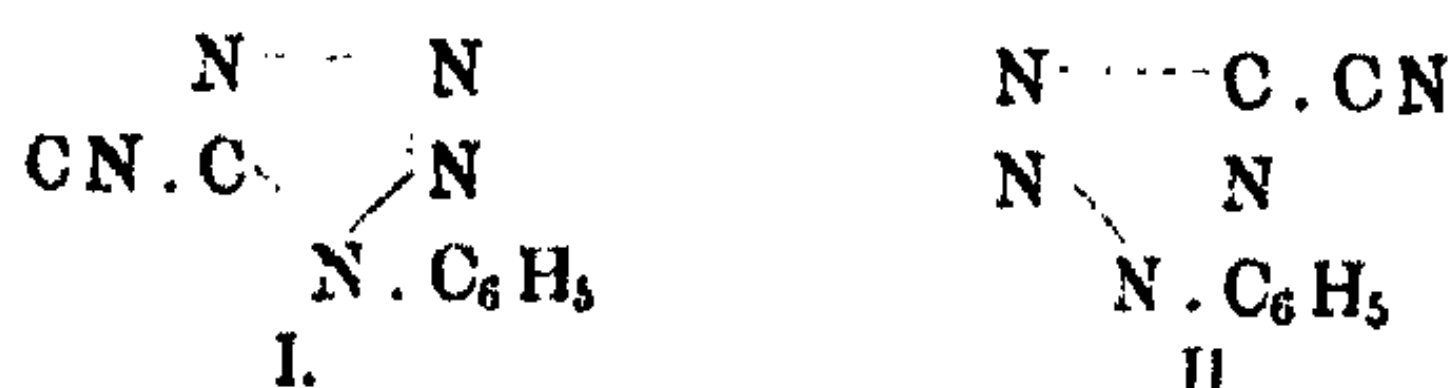
zu wählen.

Je nachdem man von der einen oder der anderen Auffassungsweise ausgeht, gelangt man zu hinsichtlich der Plätze der Substituenten verschiedenen Formeln, sowohl der Tetrazol- als der Triazolverbindungen. Um dieses mit Beispielen zu beleuchten, wird das Phenyl-

methyleyantriazol, das aus dem Dicyanphenylhydrazin bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten wird, in folgender Weise:

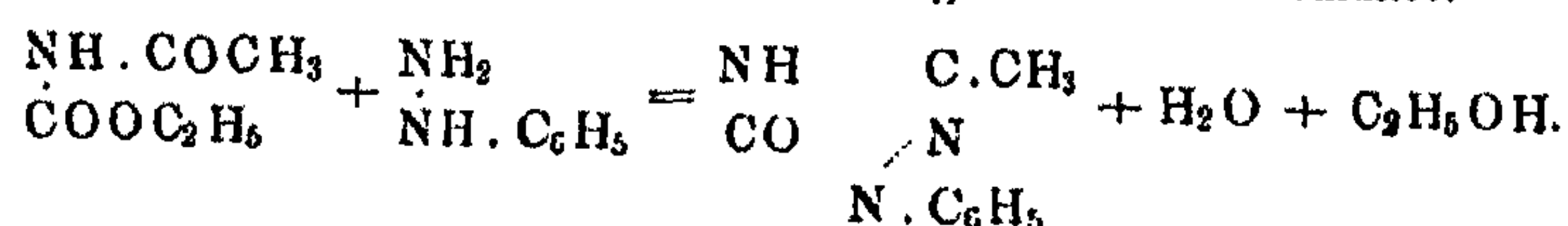


zusammengesetzt sein, und das Phenyleyantetrazol, das aus derselben Verbindung bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, nach einer von den Formeln:



Bladin hat, wie bekannt, die mit I bezeichneten Formeln acceptirt aus den Gründen, welche er in seiner letzten grossen Abhandlung¹⁾: Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen ausführlich entwickelt hat.

Der anderen Auffassungsweise hat sich Andreocci²⁾ angeschlossen. Er hat beim Behandeln des Phenylhydrazins mit Acetylurethan ein Phenylmethylacitriazol (Phenylmethylpyrrodiazolon) erhalten nach einer Reaction, die er in folgender Weise formulirt:



Von diesem Körper ausgehend, hat auch Andreocci eine Reihe Triazol-derivate, ja sogar Triazol selbst, dargestellt, worunter einige mit den von Bladin beschriebenen Verbindungen identisch oder nahe correspondirend sind. Hierdurch sind die Untersuchungen dieser beiden Forscher in innigen Zusammenhang mit einander getreten. In theoretischer Hinsicht ist jedoch in den Punkten, wo die beiden Forscher einander begegnet sind, eine scharfe Dissonanz eingetroffen, was deutlich erwiesen hat, dass die Formeln des Einen der beiden längs der ganzen Reihe abgeändert werden müssen, als auf eine unrichtige Auffassung des Verlaufs der resp. Grundreactionen gegründet.

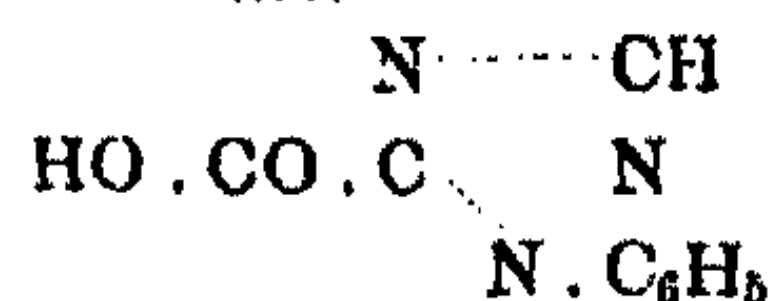
Durch die Reduction des erwähnten Phenylmethylacitriazols hat nämlich Andreocci ein Phenylmethyltriazol erhalten, dass bei der Oxydation in eine Phenyltriazolcarbonsäure überging. Diesen Verbindungen ertheilt der Entdecker folgende Formeln:

¹⁾ Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups., Ser. III, Upsala 1893.

²⁾ Regia Università degli Studi di Roma. Istituto chimico. Ricerche eseguite nell' Anno Scolastico 1890—1891, § 469.



Bladin hat seinerseits aus dem oben erwähnten Phenylmethylecyantriazol durch Elimination der Nitrilgruppe ein Phenylmethyltriazol erhalten, das nach der von Bladin für das Phenylmethylecyantriazol angenommenen obigen Formel I dieselbe Zusammensetzung wie das Phenylmethyltriazol Andreocci's haben und somit mit diesem identisch sein muss. Weiter hat Bladin durch Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Ameisensäure und folgendes Erhitzen des Reactionsproducts mit Kalilauge eine Phenyltriazolcarbonsäure bekommen, welche nach seiner Auffassung der Constitution des Dicyanphenylhydrazins nach der Formel:



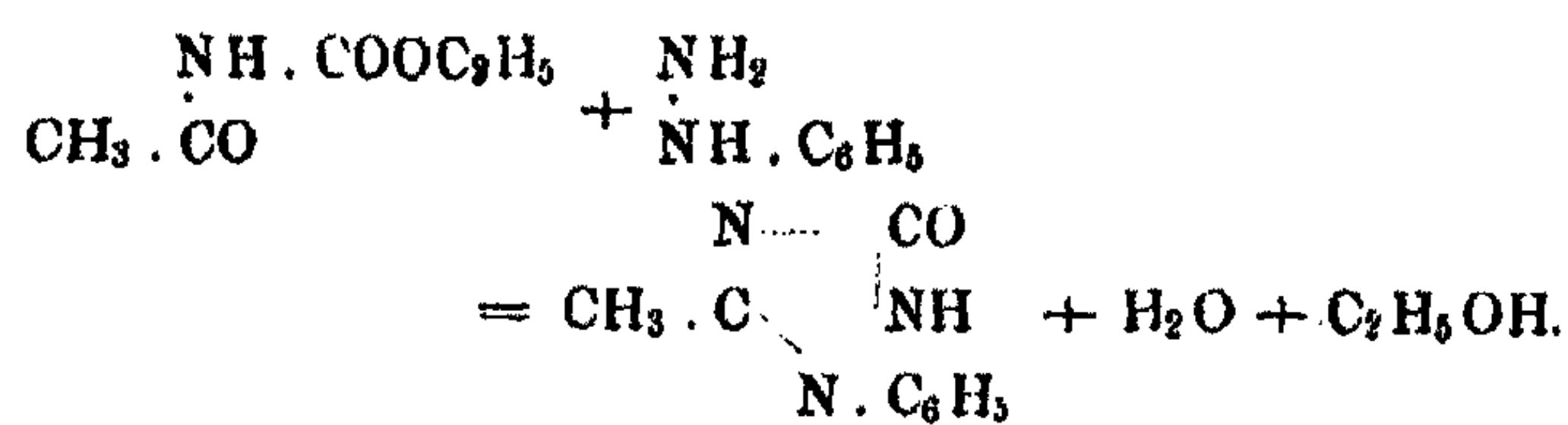
zusammengesetzt und chemisch mit der Carbonsäure Andreocci's isomer sein muss. Vergleicht man nun die Eigenschaften der Verbindungen, so findet man, dass die Phenylmethyltriazole in der That nicht identisch, sondern isomer sind, während die Phenyltriazolcarbonsäuren nicht isomer, sondern völlig identisch sind.

Andreocci ist deshalb nach einer ausführlichen Besprechung der Frage nach der Constitution aller fraglichen Triazolverbindungen zu dem Resultate gelangt, dass sowohl das Dicyanphenylhydrazin wie alle von Bladin untersuchten Triazol- und Tetrazolderivate nach den oben mit II bezeichneten Formeln zusammengesetzt sind und dass mithin die meisten von den Formeln Bladin's und zwar namentlich diejenigen seines Phenylmethyltriazols und seiner Phenyltriazolcarbonsäure in die folgenden:



abgeändert werden müssen.

Bladin hat mit einer ebenso gründlichen theoretischen Untersuchung erwidert. Hieraus hat er seinerseits den Schluss gezogen, dass kein Grund vorhanden ist, eine neue Formel für Dicyanphenylhydrazin aufzustellen, dass aber statt dessen die Formel der Andreocci'schen Verbindungen in Uebereinstimmung mit einer anderen Auffassungsweise des Verlaufs bei der Einwirkung des Acetylurethans auf Phenylhydrazin gegen andere ausgetauscht werden sollen — eine Auffassungsweise, welche seiner Ansicht nach nicht nur ebenso gut sondern sogar besser die bekannten Thatsachen erklärt. Bladin formulirt diesen Verlauf kurz auf folgende Weise:



Demnach würden die erwähnten beiden Verbindungen Andreocci's folgende Zusammensetzung besitzen:



Die bisher bekannten Thatsachen reichen in der That nicht aus, zu entscheiden, wer von den beiden Recht hat. Ein bindender Beweis ist keinerseits beigebracht worden, was auch Bladin seinerseits anerkannt hat.

Der Streit mündet deutlich in die Frage nach der Constitution einerseits des Dicyanphenylhydrazins, andererseits des Phenylmethylacitriazols aus. Kann man nur die Zusammensetzung des einen sicher entscheiden, so folgt daraus diejenige des anderen, und damit werden auch die Formeln aller hierher gehörenden Triazol- und Tetrazolverbindungen festgestellt.

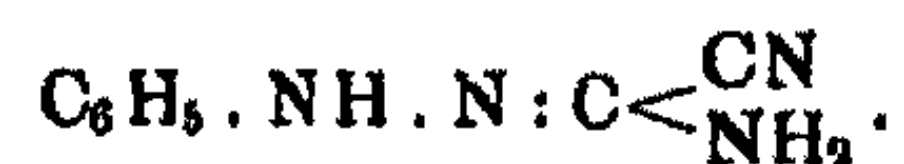
Trotz vielfachem Bemühen ist es noch nicht gelungen, die Constitution des Dicyanphenylhydrazins direct zu entscheiden. Dagegen ist die Frage nach der Constitution des Phenylmethylacitriazols durch meine in dem vorhergehenden Aufsätze mitgetheilte Untersuchung thatsächlich schon gelöst worden.

Andreocci hat die letztgenannte Verbindung durch Oxydation in eine Phenylacitriazolcarbonsäure übergeführt, welche beim Erhitzen ein Phenylacitriazol ergab. Diesem kommt nun je nach den verschiedenen Ansichten eine von den folgenden Formeln zu:



Das von mir durch Kochen des Phenylsemicarbazids mit Ameisensäure erhaltene Phenylxy-(aci-)triazol ist aber zufolge der Darstellungsweise unzweifelhaft nach der zweiten von diesen Formeln zusammengesetzt. Da seine Eigenschaften von denen der Andreocci'schen Verbindung durchaus verschieden sind, muss die letztere eine Isomere sein, d. h. gerade die von Andreocci angenommene Constitution besitzen. Unter der Voraussetzung, dass die experimentellen Angaben dieses Forschers richtig sind, woran nicht zu zweifeln ist, muss

also auch die Deutung des Reaktionsverlaufs bei der Einwirkung des Acetylurethans auf Phenylhydrazin, welche Andreocci gegeben hat, die richtige sein. Daraus folgt aber, dass die Bladin'schen Formeln für die von ihm untersuchten sowohl Triazol- als Tetrazolverbindungen in Uebereinstimmung mit den oben mit II bezeichneten abgeändert werden müssen und dass das Dicyanphenylhydrazin selbst folgende Zusammensetzung besitzt:



Wenn das Cyan auf Phenylhydrazin reagiert, wird es mithin nicht, wie Bladin angenommen hat, von der α -Gruppe des Phenylhydrazins, sondern von der β -Gruppe aufgenommen, was übrigens in vollem Einklang mit der von vielen Seiten gemachten Beobachtung steht, dass die β -Gruppe viel reaktionsfähiger ist als die α -Gruppe.

500. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss des Salicylaldoxims.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 28. October.)

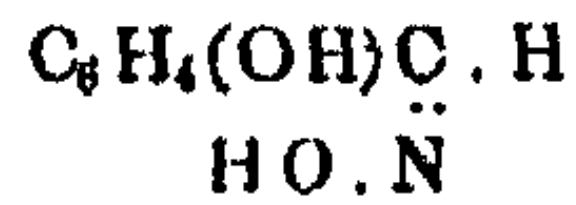
Als ich die mit Benzantialdoxim angestellten Umlagerungsversuche, welche zum Benzsynaldoxim geführt hatten, mit Salicylaldoxim wiederholte, zeigte sich, dass in diesem Falle eine Umlagerung nicht eintrat. Auch andere in der Orthostellung substituirte Benzaldoxime, z. B. *o*-Anisaldoxim¹⁾ werden unter Bedingungen nicht umlagert, welche bei den stellungsisomeren Verbindungen, z. B. *p*-Anisaldoxim²⁾ leicht zu Umlagerungen führen. Später ist allerdings von Behrend am *o*-Chlorbenzaldoxim und von H. Goldschmidt am *o*-Nitrobenzaldoxim gezeigt worden, dass auf anderen Wegen sehr wohl auch Isomere der orthosubstituirten Aldoxime entstehen können.

Für mich hatte es seiner Zeit besonderes Interesse, das Verhalten des Salicylaldoxims näher zu studiren, um zu sehen, wie gross dessen Beständigkeit sei, zu welchem Typus der Aldoxime es gehöre und welche Eigenschaften diesem im Gegensatze zur isomeren Form zukommen. Die Labilität der Benzaldoxime liess vielfach im Unklaren, ob nicht vor Eintritt einer Reaction bereits Umlagerung stattgefunden habe.

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 2741.

²⁾ Beckmann, diese Berichte 23, 1688.

Inzwischen hat Hantzsch ¹⁾ mittelst Essigsäureanhydrid und Sodalösung nachgewiesen, dass das Salicylaldoxim der Antiform:



entsprechen müsse. Im Nachfolgenden sind die Producte beschrieben, welche aus Salicylaldoxim durch Säurechloride und Säureanhydride hervorgehen. Auch ist mit Erfolg versucht worden, Säureradicale nach Belieben in das Oximhydroxyl oder in das Phenolhydroxyl oder in beide einzuführen. Weiterhin ist aus der Analogie mit den betreffenden Benzaldoximderivaten der Nachweis erbracht, dass die bereits früher von mir beschriebenen Benzylverbindungen, welche als Salicylaldoximsauerstoff- bzw. stickstoffbenzyläther angesehen worden sind, die betreffende Constitution wirklich besitzen. Besonders interessant gestaltete sich der Versuch einer Einführung von Säureradicale in die vorstehenden Benzylverbindungen. Während dieselbe bei Sauerstoffbenzyläther stets glatt gelang, lieferte der Stickstoffbenzyläther bei Ausschluss von Wasser sein Umlagerungsproduct Benzylsalicylamid, bei dem Versuche der Benzoylirung nach Schotten und Baumann dagegen ein in der α -Stellung (am Sauerstoff) benzoylirtes Benzylhydroxylamin, welches bisher durch directe Benzoylirung nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid.

Nach Versuchen von Claisen ²⁾ geht Salicylaldoxim beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr in Salicylamid über. Eine Wiederholung des Versuchs bestätigte Claisen's Angaben vollkommen. Nach 3-stündigem Erhitzen von 6 g Salicylaldoxim mit 10 g Acetylchlorid auf 100° und folgender Behandlung mit Aether und kohlensaurem Natron resultirte ein in Aether schwer löslicher gelber krystallinischer Körper, welcher aus Chloroform umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 143° lieferte. Die Analyse stimmte nicht genügend auf Salicylamid. Zur Entfernung vermuthlich beigemischter Salicylsäure wurde deshalb die Substanz in Natronlauge gelöst und durch völliges Sättigen mit Kohlensäure wieder abgeschieden. Das aus Aether umkrystallisirte Präparat erwies sich nun als reines Salicylamid, welches bei 140°, unter vorherigem Erweichen bei 137°, schmolz (nach Claisen 138—139°).

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.

Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.51.

Die Bildung des Amids tritt nicht ein, wenn man mit Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht, so dass die

¹⁾ Diese Berichte 24, 33.

²⁾ Diese Berichte 24, 138.

bei der Reaction entstehende Salzsäure entweichen kann. Schüttelt man die ätherische Lösung des resultirenden Oels mit Sodalösung, so hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers ein mit Krystallnadeln durchsetztes Oel, welches auf Thon gebracht, Salicylnitril vom Schmelzpunkt 92° hinterlässt.

In Uebereinstimmung mit Lach ¹⁾ bildet sich ebenfalls die Acetverbindung des Salicylnitrils, wenn man das Oxim mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflusskühler kocht. Aus dem zunächst durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Aether erhaltenen Oel gewinnt man das Nitril, wenn man mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumalkoholat in Alkohol versetzt, und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Schmp. 95° (John A. Miller 95° ²⁾)

Analyse: Ber. für C₇H₅O.N.

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.97.

Die Versuche zeigen, dass auch in diesem Falle, wo eine sehr beständige Antiform vorliegt, die Bildung von Nitril relativ leicht eintritt.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Wird Salicylaldoxim mit Benzoylchlorid über der Flamme erhitzt, so erfolgt lebhaftere Reaction und aus der fest werdenden Masse lassen sich durch Behandlung mit Natronlauge und Aether Nadeln vom Schmelzpunkt 105° gewinnen, welche sich als Benzoylsalicylnitril ausgewiesen haben. Aus Eisessig, worin es in der Wärme reichlich löslich ist, scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, lange, dünne Nadeln aus.

Analyse: Ber. für C₁₄H₉O₃N.

Procente: C 75.34, H 4.04, N 6.28,

Gef. » » 74.89, » 3.91, » 6.49.

Mit Eisenchlorid giebt die Substanz keine Färbung, woraus folgt, dass die Hydroxylgruppe des Kerns benzoylirt ist, entsprechend folgender Formel:



Gegen wässrige Natronlauge erweist sich die Verbindung ziemlich beständig. Natriumalkoholat spaltet sofort den Benzoesäurerest unter Ersatz gegen Natrium als Aethylbenzoat ab. Nach dem Ansäuern extrahirt Aether Salicylnitril vom Schmp. 94°.

Zu dem vorstehend beschriebenen Product gelangt man auch durch Lösen von Salicylnitril in Natronlauge und Schütteln mit

¹⁾ Diese Berichte 17, 1572.

²⁾ Diese Berichte 22, 2797.

Benzoylchlorid. Wird der krystallinische Niederschlag mit Aether aufgenommen, so krystallisiren beim Eindunsten die zarten Nadeln vom Schmp. 105° aus.



Bei etwas grösserer Vorsicht gelingt es die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Salicylaldoxim auf einer früheren Stufe festzuhalten. Salicylaldoxim löst sich in Benzoylchlorid zunächst klar auf. Die sodann sich reichlich abscheidenden Krystalle des Salicylaldoximchlorhydrats (Schmp. 152–153°) lösen sich bei gelindem Erwärmen bis etwa 60° wieder auf, während reichlich Salzsäure entweicht. Wird nun mit Aether aufgenommen, so liefert derselbe beim Abdunsten schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 117°. Diese besitzen die Zusammensetzung und Eigenschaften des in der Oximidogruppe benzoylirten Salicylaldoxims.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N$

Procente: 5.81.

Gef. » 6.07.

Moleculargewicht in Eisessig.

Ber. f. $C_{14}H_{11}O_3N$: 241

Gef. 253, 243, 249.

Die Substanz krystallisirt aus Eisessig unverändert in Form von starkglänzenden, glimmerartigen, gradabgeschnittenen dünnen Blättchen.

In alkoholischer Lösung entsteht durch Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, welche durch Wasserzusatz braunroth wird. Natronlauge löst die Substanz erst bei gelindem Erwärmen. Durch Behandlung mit Natriumalkoholat in der oben angegebenen Weise wird Salicylaldoxim regenerirt. Erhitzen der Substanz für sich liefert Salicylnitril, Erhitzen mit Benzoylchlorid das obige benzoylirte Salicylnitril.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der obigen Nitrilbildung nicht dem Salicylaldoxim einfach Wasser entzogen wird, sondern zunächst eine Benzoylirung der Oximidogruppe statthat und das Nitril durch Austritt von Benzoesäure entsteht. Ob die Benzoylirung des Phenolhydroxyls vor oder nach der Nitrilbildung erfolgt, mag dahingestellt bleiben.



Die dem vorhin beschriebenen benzoylirten Oxim isomere Verbindung mit Benzoyl in dem Phenolhydroxyl wird aus Benzoylsalicylaldehyd und Hydroxylamin gewonnen.

Die Benzoylirung des Salicylaldehyds geschieht am einfachsten durch Lösen desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge und Schütteln mit der molecularen Menge Benzoylchlorid.

Die Verbindung scheidet sich als schweres Oel ab. Zur Ueberführung in das Oxim wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit molecularer Menge salzsauren Hydroxylamins und Natriumbicarbonat einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Eingiessen in Wasser, Extrahiren mit Aether und Krystallisiren aus Aether und Petroläther giebt röthliche Krystallnadeln, welche auf Thon gebracht durch Waschen mit Benzol vollkommen weiss werden und bei 130° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N$.

Procente: N 5,81.

Gef. » » 6,14.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig.

Ber. f. $C_{14}H_{11}O_3N$: 241

Gef. 251, 252.

Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid liefert natürlich auch diese Substanz Benzoylsalicylnitril.

Dibenzoylsalicylaloxim, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CHNOCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Wird Salicylaloxim (1 Th.) in 10 procentiger Natronlauge (10 Th.) gelöst, mit Benzoylchlorid (2 Th.) geschüttelt, so scheidet sich die zweifach benzoylirte Verbindung fest ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in zarten Nadelchen erhalten, welche bei 126° schmelzen. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus den vorbeschriebenen einfach benzoylirten Salicylaloximen durch Behandlung in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid.

Moleculargewichtsbestimmung in Benzol.

Ber. 345

Gef. 373, 376, 371.

Die Substanz giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch Erhitzen geht sie unter Abspalten von Benzoësäure in Benzoylsalicylnitril über.

Benzylierung.

Früher¹⁾ ist angegeben worden, dass die Benzylierung in gewöhnlicher Weise auch bei der Anwendung von 2 Molekülen Natriumalkoholat und Benzoylchlorid auf 1 Mol. Oxim nur zu dem einfach benzylierten Product $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CHNO}C_7H_7 \\ \text{OH} \end{matrix}$ führt. Eine Benzylierung nach Japp und Klingemann²⁾ gab indess ausser diesem eine aus der Mutterlauge allmählich fest werdende Substanz, welche bei 34° schmilzt und nach ihrem Molecular-Gewichte sowie der Analyse als dibenzylirte Substanz anzusehen ist.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3320.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 201.



Dibenzylsalicylaldoxim.

Moleculargewicht. Lösungsm. Benzol.

Ber. f. 317

Gef. 303, 313.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: N 4.42.

Gef. " » 4.59.

Verhalten des Oximidobenzylsalicylaldoxims gegen Benzoylchlorid.

Auf *o*-Benzylsalicylaldoxim wirkt Benzoylchlorid wenig energisch ein und erst beim Erhitzen entweicht Salzsäure. Kocht man mehrere Stunden mit einem geringen Ueberschuss des Chlorids, so bilden sich nach dem Erkalten concentrisch angeordnete Nadeln, welche bei 47° schmelzen. Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man den Benzyläther in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt.

Moleculargewicht und Analyse stimmen auf die einfach benzoylirte Verbindung.

Moleculargewicht in Benzollösung.

Ber. f. 331

Gef. 325, 330.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: N 4.23.

Gef. " » 4.48.

Eine Umlagerung des Benzyläthers ist weder in der Siedehitze noch bei Gegenwart von Alkali bewirkt worden. Erwärmen mit Natrium in alkoholischer Lösung und Fällen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Kohlensäure liefert den Benzyläther vom Schmelzpunkt $62-63^\circ$ zurück. Die Benzoylverbindung ist entsprechend der folgenden Formel zusammengesetzt:

*o*-Benzyläther des Phenolbenzoyl-Salicylaldoxims.*Stickstoffbenzyläther des Salicylaldoxims.*

Wie bereits angegeben,¹⁾ lässt sich der Stickstoffbenzyläther des Salicylaldoxims durch Condensation von Salicylaldehyd und β -Benzylhydroxylamin darstellen und krystallisirt je nach den Bedingungen in hellgelben Nadelchen oder sechseckigen Tafelchen vom Schmelzpunkt $101-102^\circ$. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett bis schmutzig-grün.

¹⁾ Beckmann, diese Berichte 23, 3321.

Concentrirte Salzsäure zerlegt denselben schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade alsbald wieder in Salicylaldehyd und β -Benzylhydroxylamin. Die Zersetzung erfolgt leichter als beim analogen Benzaldoximstickstoffäther.

1. Verhalten gegen Benzoylchlorid.

Nach Analogie der früheren Versuche mit Stickstoffbenzylbenzaldoxim¹⁾ durfte erwartet werden, dass beim Salicylaldoximderivat Benzylsalicylamid bezüglich dessen Benzoylverbindung entstehe, wofür nicht eine Wasserabspaltung bei der Benzoylirung des Phenolhydroxyls eine Aenderung hervorbrachte.

Bringt man Stickstoffbenzyläther mit einem Ueberschuss (4 Mol.) Benzoylchlorid zusammen, so findet Lösung unter Erwärmung und Abscheidung von augenscheinlich Chlorhydrat statt. Gelindes Erwärmen hat lebhafte Reaction unter Aufschäumen und Salzsäureentwicklung zur Folge. Aus der ätherischen Lösung des Reactionproductes scheidet Petroläther einen weissen Körper ab, welcher direct bei 109° schmilzt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Nadelchen vom Schmp. 114° übergeht. Moleculargewichtsbestimmung und Analyse stimmen auf Benzoylbenzylsalicylamid,



Moleculargewichtsbestimmung.

Ber. 331

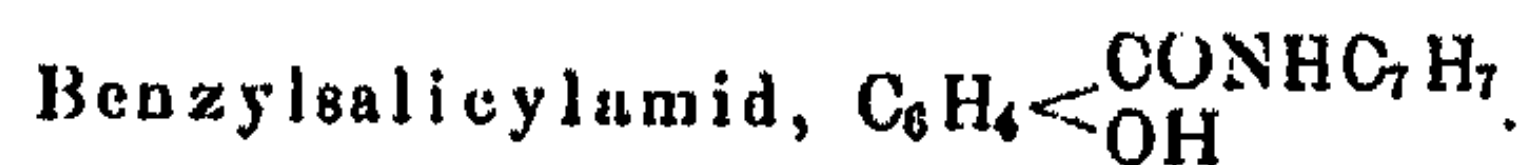
Gef. in Eisessig 341, 356

» Benzol 351, 362.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: N 4.32

Gef. » » 4.39.



Dass bei obiger Reaction wirklich Umlagerung stattgefunden hat, ergibt sich aus der Behandlung mit Natronlauge und den dabei entstehenden Producten. Auf Zusatz von Natrium in Alkohol tritt Geruch nach Aethylbenzoat auf und aus der alkalischen Flüssigkeit fällt verdünnte Schwefelsäure Blättchen, welche nach dem Aufnehmen mit Aether daraus in rechteckigen Täfelchen vom Schmp. 134° wiedergewonnen werden. Dieselben zeigen Salicylreaction (rothviolette Färbung mit Eisenchlorid), während die Benzoylverbindung sich dagegen indifferent verhält.

Moleculargewichtsbestimmung.

Ber. 227

Gef. in Eisessig 239, 248

» Benzol 243.

¹⁾ Beckmann, diese Berichte 26, 2272.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$.

Procente: N 6.17.

Gef. » » 6.51.

In Uebereinstimmung mit der Vermuthung, dass Benzylsalicylamid vorliegt, giebt der gegen alkalische Flüssigkeit recht beständige Körper mit der 10fachen Menge cocentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt. Phenol (als Zersetzungsproduct von Salicylsäure), welches durch Aether der Salzsäure mit einigen harzigen Verunreinigungen entzogen wird und salzsaures Benzylamin, das nach Abdunsten der Lösung mit Platinchlorid die charakteristischen fettglänzenden Blättchen des Benzylaminplatinchlorids liefert.

2. Behandlung mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid.

Acetylchlorid giebt mit Stickstoffäther in Benzollösung eine dem obigen Körper analoge Acetylverbindung, Acetylbenzylsalicylamid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C:O.N.HC}_7\text{H}_7 \\ \text{OCOCH}_3 \end{matrix}$.

Dasselbe Product lässt sich mit Hilfe von Essigsäureanhydrid darstellen. Werden 2 g des Stickstoffäthers mit 1 g Essigsäureanhydrid im Oelbad auf etwa 107° erhitzt, so beginnt eine mit Erwärmung auf 150° verbundene Reaction. Lässt man Essigsäureanhydrid abdunsten, nimmt den Rückstand mit Aether auf, so scheiden sich bei langsamem Verdampfen weisse watteartige Nadelchen ab, welche, einmal fest geworden, in Aether schwer löslich sind, und nach Umkrystallisiren aus Benzoläthermischung bei 102° schmelzen.

Moleculargewichtsbest. Lösungsm. Eisessig.

Ber. 269

Gef. 296, 286, 293.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$.

Procente: N 5.20.

Gef. » » 5.48.

Durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung wird in der beim Benzoylderivat angegebenen Weise Benzylsalicylamid erhalten, welches Salicylreaction mit Eisenchlorid und den Schmp. 134° zeigt.

3. Darstellung des Benzoylderivates des Stickstoffbenzylsalicylaldoxims.

Zum Benzoylderivat des Stickstoffbenzylsalicylaldoxims gelangt man durch Behandlung des oben beschriebenen Benzoylsalicylaldoxims mit β -Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz der genügenden Menge Natriumdicarbonat. Das Reactionsproduct schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in weissen Nadeln bei 150° , welche mit Eisenchlorid keine Salicylreaction zeigen. 15 Minuten dauerndes Kochen mit

10procentiger wässriger Natronlauge und Fällen durch Kohlensäure führt, neben Benzoëssäure, zum ursprünglichen Stickstoffbenzylsalicylaldoxim vom Schmp. 102°.

Moleculargewicht in Eisessig.

Ber. 331

Gef. 315, 327.

Analyse: Ber. $C_{21}N_{17}O_3N$.

Procente: N 4.23.

Gef. » » 4.36.

Behandelt man dieses Benzoylderivat des Stickstoffbenzylsalicylaldoxims mit Benzoylchlorid bei Siedehitze, so erfolgt auch hier Umlagerung unter Entstehung des früher erwähnten Benzoylderivats des Benzylsalicylamids. Die Reinigung des Products gelingt beim partiellen Fällen der ätherischen Lösung des Reactionsproducts durch Petroläther. Schmelzpunkt 114°. Daraus geht hervor, dass in dem früher beschriebenen Körper sich wirklich das Benzoyl im Hydroxyl des Kerns befindet.

4. Versuch einer Benzoylirung des Stickstoffäthers in alkalischer Lösung.

Um die Phenolhydroxylgruppe des Stickstoffäthers ohne dessen gleichzeitige Umlagerung zu benzoyliren, war vor der Darstellung des vorbeschriebenen Benzoylderivats die Methode von Schotten und Baumann zur Anwendung gekommen. Das auf Zusatz von Benzoylchlorid zur Alkalilösung resultirende Oel geht nach Aufnahme mit Aether allmählich beim Abdunsten desselben in drusenförmig angeordnete Täfelchen über, die bei 96—97° schmelzen. Dieselben besitzen die gleiche procentische Zusammensetzung und Moleculargrösse wie das Benzoylproduct, sind aber bei der weiteren Untersuchung als Dibenzoyl- β -benzylhydroxylamin, $C_6H_5.CO.NC_7H_7$ ¹⁾ erkannt worden.
 $OCOC_6H_5$

Moleculargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Benzol.

Ber. 331

Gef. 311, 322.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}O_3N$.

Procente: N 4.23.

Gef. » » 4.42.

Zunächst hatte es den Anschein, als ob bei der Benzoylirung ein einfaches Benzoylderivat des *N*-Benzylsalicylaldoxims entstanden sei, da bei der vorgenommenen Verseifung mit Natrium in Alkohol ein Benzoyl austrat, die resultirende Verbindung in Zusammensetzung und

¹⁾ Diese Verbindung findet sich bereits in meiner letzten Mittheilung erwähnt, indessen wurde dieselbe zuerst bei der vorliegenden Untersuchung erhalten und näher studirt (vergl. folgende Abhandlung).

Moleculargröße mit dem erwarteten Stickstoffäther übereinstimmte, wie dieser in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Färbung gab und aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure abgetrennt wurde. Auch der Schmelzpunkt stimmte anfangs mit demjenigen des Stickstoffäthers (102°) überein, indessen erhöhte er sich bei weiterem Reinigen auf 106—107°. Das aus Aether und Benzol in Nadeln krystallisierende Verseifungsproduct hat sich bei der näheren Untersuchung als $\beta\beta$ -Benzoylbenzylhydroxylamin, $C_6H_5CO \cdot N \cdot C_7H_7$
OH
charakterisiren lassen.

Moleculargewichtsbestimmung.

Ber. 227

Gef. in Eisessig 234, 237

» » Benzol 259, 283.

Die höheren Moleculargewichte in Benzol werden durch Anwesenheit einer freien Oximidogruppe erklärt.

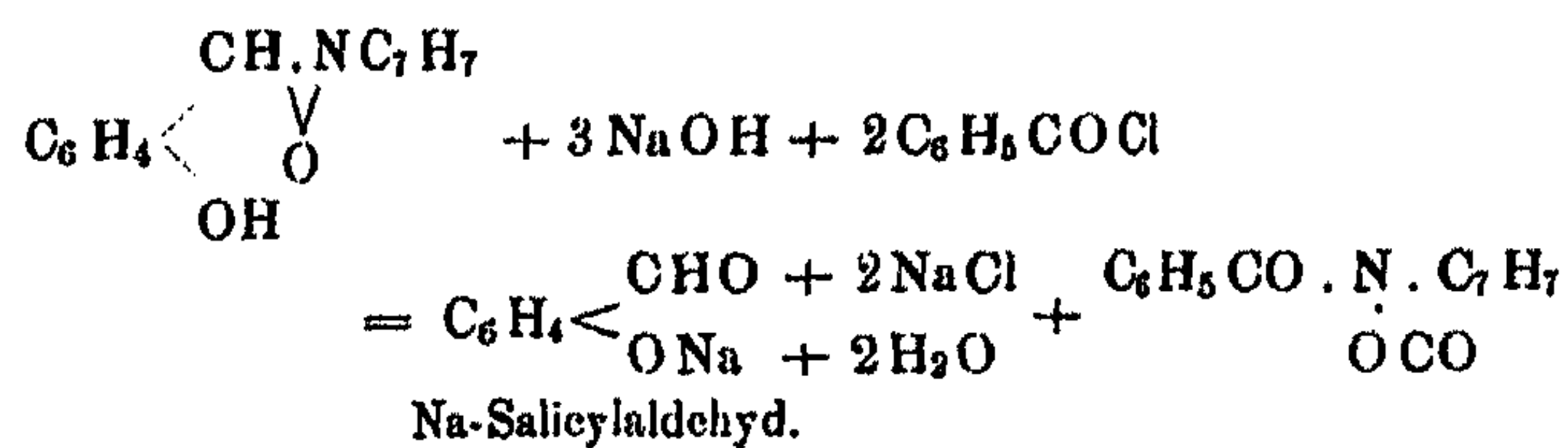
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$.

Procente: N 6.17.

Gef. » » 6.27.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120—130° während 2½ Stunden entstand aus dem zuletzt erwähnten, einfach benzoylirten Körper neben β -Benzylhydroxylamin nur Benzoesäure. Ueber die Natur der vorbeschriebenen Körper wird jeder Zweifel durch die weiter unten erwähnte directe Synthese ausgeschlossen.

Der bei Behandlung des *N*-Benzylsalicylaloxims mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung sich abspielende Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Die Bildung von Na-Salicylaldehyd ist noch durch einen besonderen Versuch erwiesen worden.

3 g Stickstoffbenzylsalicylaloxim wurden nach dem Lösen in 150 ccm 10procentiger Natronlauge portionsweise mit 25 g Benzoylchlorid innerhalb 3—4 Stunden unter häufigem Schütteln und Abkühlen versetzt. Nach Ueberführung der halbfesten Abscheidung in Aether hinterblieb nach dessen Abdunsten ein Rückstand, welcher 1.9 g Dibenzoyl- β -benzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 96—97° auskrystallisiren liess. Die mit wenig Aether aufgenommene Mutterlauge

enthält hauptsächlich Benzoylsalicylaldehyd, denn sie gab beim Behandeln mit Hydroxylamin 1,3 g des Benzoyl-Stickstoffbenzylsalicylaldoxims und 3,1 g eines Gemisches der beiden erwähnten Körper.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass *O*-Benzylsalicylaldoxim sich in alkalischer Lösung glatt benzoyliren lässt, während der Stickstoffäther durch Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkalilauge Spaltung in den Aldehyd und ein Hydroxylaminderivat erfährt.

In der vorigen Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass in analoger Weise aus *N*-Benzylbenzaldoxim neben Benzaldehyd das α -Benzoyl- β -benzylhydroxylamin entsteht, wenn bei Gegenwart von Benzoylchlorid Luftfeuchtigkeit einwirkt.

Den Herren Dr. E. Voit und Dr. H. Pfeiffer spreche ich für die eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit und den folgenden Versuchen meinen verbindlichen Dank aus.

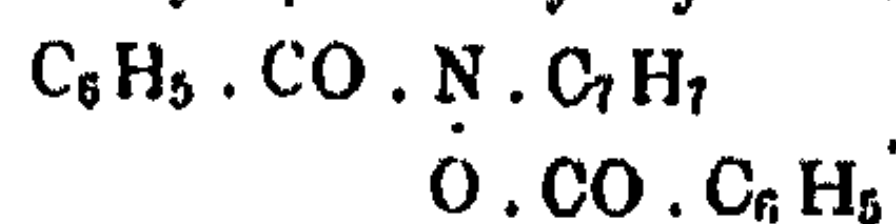
501. Ernst Beckmann: Darstellung einiger Säurederivate des β -Benzylhydroxylamins²⁾.

[Ergänzung zur vorigen Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. October.)

A. Benzoylderivate.

I. Dibenzoyl- β -benzylhydroxylamin,



Das in der vorigen Abhandlung erwähnte dibenzoylirte β -Benzylhydroxylamin lässt sich in einfachster Weise gewinnen, wenn man bei Gegenwart von wässriger Alkalilauge β -Benzylhydroxylamin und Benzoylchlorid in gewöhnlicher Weise auf einander wirken lässt. Das sofort weiss erhaltene Reactionsproduct liefert beim Umkrystallisiren aus Aether die beschriebenen Blättchen vom Schmp. 96—97°. Der

¹⁾ Diese Berichte 26, 2282.

²⁾ Freies β -Benzylhydroxylamin (Schmp. 56—58°) besitzt in Eisessig das normale Moleculargewicht.

Ber. 123

Gef. 127, 127, 128.

Freies β -Benzylhydroxylamin ist schon vor langer Zeit dargestellt worden (vgl. Beckmann, diese Berichte 22, 516, sowie Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 214). Die von C. Kjellin im letzten Hefte dieser Berichte S. 2377 ausgesprochene Behauptung, dass »von den Monalkylhydroxylaminen bis jetzt kein einziges im freien Zustande bekannt ist«, trifft also keineswegs zu.

Körper giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Gasförmige Salzsäure löst die ätherische Lösung unverändert; beim Verdunsten des Aethers bleibt die ursprüngliche Substanz zurück.

II. β -Benzoyl- β -benzylhydroxylamin,
 $C_6H_5CO \cdot N \cdot OH \cdot C_7H_7$.

Wird β -Benzylhydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) bei Gegenwart wasserhaltigen Aethers mit Natriumbicarbonat versetzt und die zuvor mit schwefelsaurem Natron getrocknete ätherische Lösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid zusammengegeben, so scheidet sich nach einiger Zeit am Boden ein bald erstarrendes Oel ab. Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure giebt das beschriebene, bei 106° in Nadeln krystallisierende $\beta\beta$ -Benzoylbenzylhydroxylamin. Dieses Product ist gleich der Benzhydroxamsäure durch die intensive Rothfärbung charakterisirt, welche es mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung giebt. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in seine ätherische Lösung findet keine Fällung statt; nach dem Abdunsten des Aethers zeigt sich die Substanz unverändert.

III. α -Benzoyl- β -benzylhydroxylamin,
 $H \cdot N \cdot C_7H_7$
 $O \cdot CO \cdot C_6H_5$

Dieses interessante Hydroxylaminderivat lässt sich nicht durch directe Synthese darstellen, sondern entsteht in früher¹⁾ angegebener Weise bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Stickstoffbenzylbenzaldoxim bei Anwesenheit von etwas Wasser. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung zunächst nur schwach gelb gefärbt, erst nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, tritt schwache Röthung auf. Von den beiden vorerwähnten Körpern unterscheidet sich dieses Hydroxylaminderivat durch seinen ausgesprochen basischen Charakter. Aus der ätherischen Lösung fällt gasförmige Salzsäure die gesammte Substanz als Chlorhydrat, Schmp. 147° .

B. Acetylderivate.

Auch die vor Kurzem²⁾ erwähnten Derivate des Benzylhydroxylamins mit Acetyl am Stickstoff lassen sich direct aus Hydroxylaminsalz und dem Säurechlorid darstellen.

I. Das Diacetyl- β -benzylhydroxylamin,
 $CH_3CO \cdot N \cdot C_7H_7$
 $OCOCH_3$

ist ein leicht flüssiges Oel und entsteht durch mehrstündiges Kochen von Benzylhydroxylaminchlorhydrat mit Acetylchlorid und Waschen

¹⁾ Diese Berichte 26, 2283.

²⁾ Diese Berichte 26, 2284.

mit Sodalösung. Dasselbe ist nicht löslich in verdünnter Natronlauge und giebt in der Kälte keine Reaction mit Eisenchlorid. Salzsäure liefert kein Chlorhydrat.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_3N$.

Procente: C 63.77, H 6.28.
Gef. » » 63.48, 63.49, » 6.11, 6.23.

II. β -Acetyl- β -benzylhydroxylamin,
 $CH_3CO.N.OH.C_7H_7$,

entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol. Dasselbe bildet wie die früher beschriebene Substanz briefcouvertähnliche Tafeln vom Schmp. 124° , welche sich in Natronlauge lösen und durch Eisenchlorid in wässriger Lösung blutroth werden. Mit Salzsäure findet keine Vereinigung statt.

III. α -Acetyl- β -benzylhydroxylamin,
 $HN.C_7H_7$
 $OCOCH_3$,

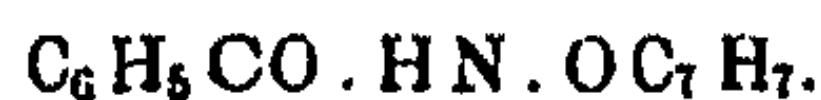
bildet sich ebenfalls in analoger Weise wie das Benzoylderivat. Eisenchlorid giebt mit der Substanz keine Farbreaktion.

Salzsäure fällt aus der ätherischen Lösung sofort das Chlorhydrat. Schmp. $102-103^\circ$.

Benzoylderivate des α -Benzylhydroxylamins.

Der Vollständigkeit halber sind vorläufig einige Versuche zur Darstellung der Benzoylverbindungen des α -Benzylhydroxylamins angestellt worden.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol. α -Benzylhydroxylamin 1 Mol. Benzoylchlorid, so scheidet sich alsbald das Chlorhydrat des ersteren ab. Die filtrirte Lösung giebt rhombisch begrenzte Täfelchen vom Schmp. $102-102^\circ$, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird (im Gegensatz zu dem Product mit Benzyl in der β -Stellung). Vermuthlich liegt α -Benzyl- β -benzoylhydroxylamin vor:



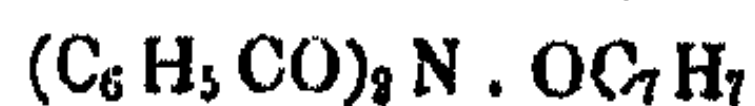
Moleculargewicht in Eisessig.

Ber. 227

Gef. 209, 225.

Die Substanz ist wenig löslich in Wasser, löslich dagegen in Natronlauge und den meisten organischen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid entstehen schwer rein zu erhaltende rhombische Tafeln

vom Schmp. 60–65°, welche sich in Natronlauge nicht lösen und vermuthlich das α -Benzylidibenzoylhydroxylamin darstellen.



Ob labiler Wasserstoff in obigen Verbindungen zu einer tautomeren, Hydroxyl enthaltenden Form führt, wird erst durch fernere Versuche entschieden werden können. Diese sollen sich auch auf analoge Verbindungen erstrecken.

**502. Ira Remsen: Ueber die Einwirkung von Phosphor-
pentachlorid auf Benzoësäuresulfinid.**

(Eingegangen am 26. October.)

Die Abhandlung von J. A. Jesurun in No. 14 der Berichte veranlasst mich zu folgender Erklärung. Die Versuche von Brackett¹⁾ wurden später von mir in Gemeinschaft mit Hrn. A. R. L. Dohme wiederholt, und die Resultate sind in demselben Journal²⁾ zu lesen, in dem die Versuche von Brackett beschrieben wurden. Von diesen späteren Versuchen scheint Hr. Jesurun keine Kenntniss zu haben.

Wir haben gezeigt, dass das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol auf Benzoësäuresulfinid der Methyläther der *o*-Sulfaminbenzoësäure ist, und dass mit Aethylalkohol die Reaction in derselben Weise verläuft; und diese Thatsachen sind jetzt von Hrn. Jesurun bestätigt. Wir haben ferner gezeigt, dass beim Erhitzen von Phosphorpentachlorid mit Benzoësäuresulfinid auf 160° in einem verschlossenen Rohr das *o*-Chlorcyanbenzol von Henry gebildet wird, und diese Thatsache wird auch von Hrn. Jesurun bestätigt. Die anderen Producte, welche jetzt von Hrn. Jesurun beschrieben werden, sind uns allerdings damals entgangen, und später sind keine Versuche über diesen Gegenstand in diesem Laboratorium unternommen worden.

Um unnöthige Wiederholung von Versuchen soweit als möglich zu vermeiden, möchte ich auf einige Arbeiten aufmerksam machen, welche gegenwärtig hier im Gange sind.

HH. C. E. Coates und E. P. Kohler haben ganz klar gezeigt, dass, wenn das Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure mit Anilin behandelt wird, zwei gut charakterisirte isomere Anilide gebildet werden, und diese Anilide sind schon ziemlich vollständig studirt worden. Später haben Arbeiten von HHrn. H. H. Ballard und A. P. Saunders es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 9, 407.

²⁾ Ibid. 11, 332.

ein Gemisch von zwei isomeren Körpern sei. Es ist in der That dem Hrn. Saunders gelungen, diese beiden Körper in krystallisirter Form zu erhalten. Der eine schmilzt bei 78° , der andere bei 22° , und beide sind sehr schön krystallisirt. Durch Behandlung mit Ammoniak gehen beide in das Sulfid (Saccharin) über; durch Behandlung mit Anilin aber liefern sie verschiedene Anilide, welche mit den oben erwähnten Aniliden identisch sind. Mit Benzol und Chloraluminium liefern die Chloride sehr schön krystallisirende Producte in reichlicher Menge, deren Untersuchung eben im Gange ist. Die Frage nach der Constitution der zwei Chloride ist wahrscheinlich mit der Frage nach der Constitution des Phtalylchlorids eng verbunden.

Vor einiger Zeit hat Hr. J. M. Rich¹⁾ eine Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Parasulfaminbenzoesäure angefangen und ziemlich weit geführt. Er hat gezeigt, dass unter den richtigen Umständen das Hauptproduct dieser Reaction das *p*-Chlorcyanbenzol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{Cl}(p) \end{smallmatrix}$, ist. Diesen Körper hat er in genügender Quantität dargestellt, um mehrere Reactionen desselben studiren zu können. Leider musste er schliesslich seine Arbeit aufgeben, ohne sie zu Ende zu führen, und erst in der letzten Zeit ist sie von Hrn. Hartmann hier wieder aufgenommen.

Schliesslich sei eine Reihe von Arbeiten über die Sulfonphtaleine erwähnt, deren Resultate in der nächsten Zeit zur Publication gelangen werden. Die oben erwähnten Untersuchungen werden in dem American Chemical Journal erscheinen.

Baltimore, Ver. Staaten von Amerika, 12. October 1893.

508. Giacomo Ciamician und P. Silber: Hr. Hesse und das Hydrocoton.

(Eingegangen am 26. October.)

Auf die Abhandlung des Herrn O. Hesse »Ueber Hydrocoton und Derivate desselben«, welche in dem uns soeben zugegangenen 3. Hefte des 276. Bandes von Liebig's Annalen erschienen ist, fühlen wir uns verpflichtet hier Einiges zu erwidern, da in derselben Manches enthalten ist, was wir nicht unberührt lassen können.

Zunächst wird wohl Niemand bestreiten können, dass wenn ein Untersuchungsgebiet, wie das der Cotorindenkörper, durch zwölf Jahre unbearbeitet und unfertig daliegt, es einem Jeden freistehen muss,

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 11, 348.

ohne der allgemein gepflegten Rücksicht gegen die ursprünglichen Entdecker desselben zuwider zu handeln, neue Versuche darin anzustellen, beziehungsweise die Richtigkeit der alten Angaben zu prüfen. Herr Hesse hat somit durchaus kein Recht, sich über unsere Publicationen über die Cotokörper aufzuhalten, denn erstens hätten wir ihn von unserem Vorhaben seiner Zeit gar nicht brieflich zu benachrichtigen brauchen, zweitens aber haben wir, da wir es gethan, so lange als möglich vermieden, das von ihm uns näher bezeichnete Thema (Natur des sogenannten Hydrocotons) zu berühren, und unsere Versuche erst nach dem uns angegebenen Zeitraum, binnen welchem seine Publication zu erwarten war (bis Ende 1891) veröffentlicht.

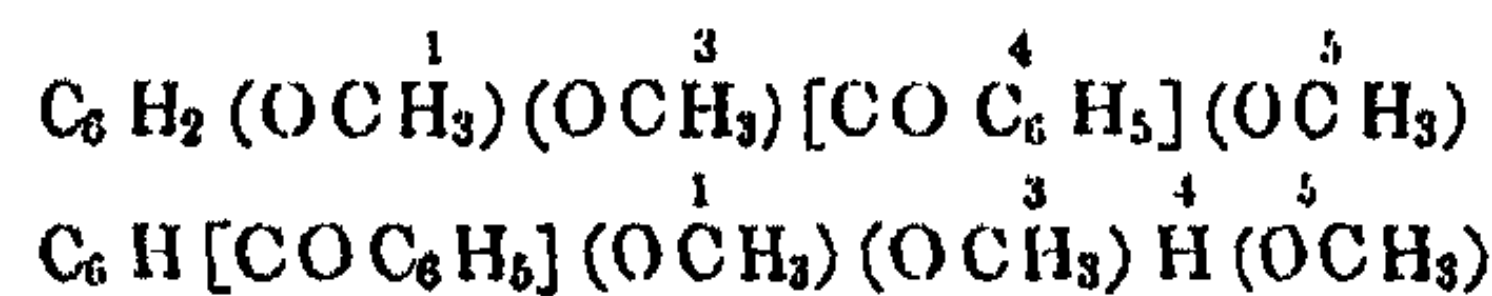
Wenn Herr Hesse sich ernstlich für die Frage nach der Constitution der Cotokörper interessirt hätte, so wäre es ihm ein Leichtes gewesen, nach unserer ersten Abhandlung über das Hydrocotoïn¹⁾ seine und Jobst's frühere Versuche richtig zu deuten, beziehungsweise zu corrigiren, denn schon in jener Mittheilung haben wir gezeigt, dass das Hydrocotoïn und das Methylhydrocotoïn offenbar von einem dreiwertigen Phenol abstammen und keine Benzoësäureester sondern Benzophenonderivate sind. Die richtigen Formeln für die beiden Substanzen $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ (Hydrocotoïn) und $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$ (Methylhydrocotoïn) hatten wir schon damals aufgestellt. Das Methylhydrocotoïn erwies sich aber mit dem sogenannten Dibenzoylhydrocoton von Jobst und Hesse als identisch und wir erkannten sofort, dass der dieser Verbindung zu Grunde liegende Phenoläther, das sogenannte Hydrocoton, nichts anderes als das längst bekannte Will'sche Trimethylphloroglucin ist. Ob Herr Hesse zu derselben Erkenntniss selbständig oder erst durch unsere Veröffentlichung gelangt ist, wollen wir natürlich nicht erörtern, jedenfalls hätte er entweder bei Zeiten seine Befunde mittheilen oder jetzt von einer ausführlichen Veröffentlichung einer Untersuchung, die wesentlich nur aus der Wiederholung unserer Versuche besteht, absehen sollen. Zur Entscheidung einer Frage, die kaum eine Viertelstunde beansprucht, sind 14 Jahre doch eine zu lange Frist, und anstatt das Erscheinen der Beckmann'schen Methode abzuwarten, hätte Herr Hesse, wenn er schon so kluge Gedanken über die Natur des Hydrocotons besass und ihm die Resultate des Herrn J. A. Tod doch «etwas unwahrscheinlich vorkamen», besser gethan, die Dampfdichtebestimmung seines sogenannten Hydrocotons einfach selber auszuführen. Dass wir aber des Herrn J. A. Tod in unserer Arbeit keine besondere Erwähnung gethan, darüber braucht sich Herr Hesse nicht zu verwundern. Wir fanden das einfach überflüssig. Die Verfasser einer chemischen Abhandlung tragen nach unserer Meinung alle Verantwortung für die

¹⁾ Diese Berichte 24, 299.

analytischen Bestimmungen, die sie in derselben als Belege der richtigen Deutung ihrer Versuche vorbringen, namentlich wenn wie in vorliegendem Fall diese Bestimmungen von entscheidender Bedeutung sind.

Herr Hesse glaubt nun weiter dem Hydrocotoïn (Benzoylphloroglucindimethyläther) eine von der unsrigen etwas abweichende Constitution zu geben, indem er diesem Körper die Formel: $C_6H_2(OH)(OCH_3)(CO.C_6H_5)(OCH_3)$ zuertheilt. Ganz abgesehen davon, dass wir in seinen Ausführungen keinen Beweis für die angenommene Parastellung des freien Hydroxyls gegenüber dem Benzoylrest erblicken können, müssen wir bemerken, dass wir diesen Körper einfach als Benzoylphloroglucindimethyläther erklärt haben, ohne uns näher über die Stellung der freien Hydroxylgruppe auszusprechen, weil wir diese Frage nach wie vor für eine noch offene halten.

Hr. Hesse glaubt aber Stellungsisomeren, die eben nur beim Benzoyldimethylphloroglucin möglich sind, auch bei der vollständig ätherificirten Verbindung, also beim sogenannten Benzoylhydrocoton, annehmen zu dürfen. Er will wenigstens ein *iso*-Benzoylhydrocoton entdeckt haben und ertheilt diesen beiden angeblich isomeren Verbindungen die folgenden zwei interessanten Formeln:



scheinbar ohne sich bewusst zu sein, dass vom Phloroglucintrimethyläther in Folge der allgemein angenommenen Symmetrie des Phloroglucins keine stellungsisomeren Derivate möglich sind.

Was ferner das sogenannte Leucotin anbetrifft, das wir als ein Gemenge von Benzoyl- und Piperonyltrimethylphloroglucin (Methylhydrocotoïn [Benzoylhydrocoton] und Methylprotocotoïn [Oxyleucotin]) betrachten, so können wir im Interesse des Hrn. Hesse nur wünschen, dass er für die Existenz dieses Körpers als chemisches Individuum neue und wirklich beweisende Argumente auffinden möge. Hier sei jedoch bemerkt, dass wir die Existenz des sogenannten Leucotins bezweifeln haben, nicht nur weil das nach der Vorschrift von Jobst und Hesse dargestellte Präparat, welches zudem alle von ihnen angegebenen Eigenschaften besass, sich wesentlich als ein Gemenge der obengenannten Stoffe erwies, sondern, was Hr. Hesse zu erwähnen vergessen hat, auch deshalb, weil künstlich dargestellte Gemenge dieser Körper ebensolche Eigenschaften zeigten. Hr. Hesse giebt übrigens in seiner letzten Abhandlung selber zu, dass das Leucotin, welches er und Jobst seiner Zeit untersucht haben, kein reiner Körper gewesen ist, trotzdem beharrt er aber bei seiner für dasselbe damals aufgestellten Formel; ja versucht sogar uns über die nähere Constitution des Leucotins Aufklärung zu geben! Wie bezüglich des

Hydrocotons sich Hr. Hesse die Wiederholung unserer Versuche ganz hätte ersparen können, so glauben wir, er hätte besser gethan, hier, anstatt die ursprünglichen von uns als irrthümlich erwiesenen Behauptungen weiter zu bemänteln und zu vertheidigen, zu — schweigen oder uns mit wirklichen Thatsachen entgegen zu treten.

Wir wollen ja durchaus nicht in Abrede stellen, dass möglicher Weise in der Paracotorinde sich mitunter auch wirklich ein besonderer Stoff vorfinden könne, der in dem von uns untersuchten Rohleucotin nicht enthalten war, welcher nahezu die Eigenschaften, die Jobst und Hesse ihrem Leucotin zuschreiben, aufweist. Ueber dessen Zusammensetzung weiss man indess zur Zeit nichts Genaueres und werden die in Aussicht gestellten Versuche des Hrn. Hesse hoffentlich bald die nöthige Aufklärung darüber bringen.

Wie dem auch sei, wird man es wohl begreiflich finden, dass wir nach den Erfahrungen, welche wir und andere (Wallach) bei der Erforschung der Bestandtheile der Cotorinden gemacht haben, gegen die Arbeiten von Jobst und Hesse auf diesem Gebiete etwas misstrauisch werden mussten.

Zum Schlusse glauben wir, dass es wohl an der Zeit sei, die wenig glücklich gewählte, verwirrende Jobst-Hesse'sche Nomenclatur für die bereits in ihrer Constitution erkannten Cotorindenkörper ein für alle Mal fallen zu lassen; wir behalten uns vor, bei nächster Gelegenheit einige Vorschläge zur rationellen Benennung dieser Körper zu machen: man könnte z. B. unter der Benennung Cotone alle vom Benzophloroglucin (1-3-5-Trioxybenzophenon) sich ableitenden Verbindungen begreifen.

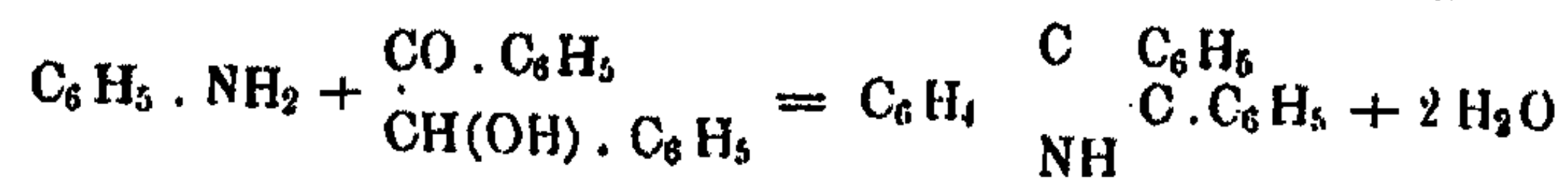
Bologna, im October 1893.

504. Francis R. Japp und T. S. Murray:
Ueber α - β -Diphenylindole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. November.)

Wir haben gefunden, dass, wenn man Benzoin mit überschüssigem Anilin und etwas Chlorzink bis zum Siedepunkt des Gemisches kurze Zeit erhitzt, α - β -Diphenylindol sich nach der Gleichung



bildet. Das Product wurde durch Kochen mit Salzsäure vom überschüssigen Anilin und Chlorzink befreit, unter vermindertem Druck

destillirt und durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin gereinigt. Die Verbindung stimmte in ihren Eigenschaften mit E. Fischer's Diphenylindol¹⁾ überein, wozu auch der Stickstoffgehalt genau passte.

Unter Anwendung anderer primärer aromatischer Amine haben wir auf diesem Wege die entsprechenden Verbindungen, α - β -Diphenyl-*o*-toluindol, α - β -Diphenyl-*p*-toluindol, α - β -Diphenyl- α -naphthindol und α - β -Diphenyl- β -naphthindol dargestellt. Alle diese Substanzen wurden analysirt.

Die Untersuchung war bis zu diesem Punkt vorgeschritten, als eine Abhandlung von Bischler und Fireman erschien²⁾, worin sämtliche obige Verbindungen, mit Ausnahme des α - β -Diphenyl- α -naphthindols, beschrieben wurden. Die Darstellungsmethode war jedoch eine andere. Durch Einwirkung von Desylbromid auf ein aromatisches Amin in der Kälte erhielten sie ein Desylanilid, z. B.



welches, nach ihrer Angabe, durch Kochen mit einem aromatischen Amin in ein Indol verwandelt wurde.

Es fiel uns sogleich auf, dass die Schmelzpunkte dieser, als neu beschriebenen Desylanilide mit denjenigen einer längst bekannten und den Desylaniliden zum mindesten nahe verwandten Reihe von Verbindungen fast genau übereinstimmten. Voigt³⁾ hatte nämlich durch Erhitzen von Benzoin mit Anilin eine Verbindung dargestellt, welche er zuerst als ein »Benzoinanilid« (Desylanilid) ansprach, später jedoch und unserer Ansicht nach ohne zwingenden Grund als ein Anilbenzoin,



formulirte. Bei Anwendung von *p*-Toluidin und β -Naphthylamin erhielt er ähnliche Verbindungen. Folgende Zusammenstellung giebt die beiden Reihen mit den ihnen zugeschriebenen Schmelzpunkten.

Voigt		Bischler und Fireman	
	Schmp.		Schmp.
Anilbenzoin	99°	Desylanilid	97—98°
Acetylanilbenzoin	153°	Acetyldesylanilid	155°
<i>p</i> -Tolilbenzoin	144°	Desyl- <i>p</i> -toluid	145°
β -Naphthilbenzoin	130°	Desyl- β -naphthalid	131—132°

Wir bereiteten deshalb das Anilbenzoin nach Voigt und das Desylanilid nach Bischler und Fireman und konnten die vollständige Identität der beiden Präparate feststellen. Beide schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig bei 98—99°. Die beiden Reihen sind also identisch.

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 136.

²⁾ Diese Berichte 26, 1336.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 31, 544; 34, 2.

Nach der Bildungsweise aus Desylbromid und Aminen besitzen diese Verbindungen sicher die von Bischler und Fireman ihnen zugeschriebene Constitution als Desylanilide.

Da die Voigt'sche Darstellungsmethode die einfachste ist, haben wir die so erhaltene Substanz für weitere Versuche benutzt.

Eine Portion nach dieser Methode dargestelltes, ganz reines Desylanilid wurde nach Bischler und Fireman mit dem vierfachen Gewicht Anilin zwei Stunden lang gekocht, um es in Diphenylindol zu überführen. Wir erhielten jedoch das Desylanilid grösstentheils unverändert zurück und es hatte sich keine Spur des Indols gebildet, was durch das Ausbleiben der intensiv blaugrünen Färbung, welche, wie wir gefunden haben, die Lösung der Diphenylindole in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von etwas festem Natriumnitrit giebt, leicht bewiesen werden konnte.

Da wir jedoch bei einem anderen Versuch Bischler und Fireman's Angabe, dass Desylbromid beim Kochen mit überschüssigem *o*-Toluidin das Diphenyl-*o*-toluindol liefert, bestätigt fanden, so dachten wir an die Möglichkeit, dass hier die Bromwasserstoffsäure die Condensation des zuerst gebildeten Desyl-*o*-toluids zum betreffenden Indol befördere. Wir wiederholten deshalb den Versuch mit Desylanilid und Anilin, setzten aber vor dem Erhitzen etwas salzsaures Anilin (was ähnlich wie das bromwasserstoffsäure Anilin wirken sollte) hinzu. Unter diesen abgeänderten Bedingungen bildete sich nun glatt unter Wasserabspaltung Diphenylindol.

Wir können deshalb die Vermuthung nicht unterdrücken, dass Bischler und Fireman bei ihrem Versuche ein Desylanilid angewandten, welches von anhaftendem bromwasserstoffsäurem Anilin nicht ganz befreit worden war, und dass die Bromwasserstoffsäure die Condensation bewerkstelligte, welche diese Forscher dem Amin allein zuschrieben.

Es war nun ein Naheliegendes, die Wirkung von einem Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin auf Benzoin selbst zu untersuchen. Hier könnte sich zuerst das Voigt'sche Desylanilid bilden, welches sich dann weiter zu Diphenylindol condensiren würde. In der That lieferte ein Gemisch von Benzoin mit 3 Mol. Anilin und 1 Mol. salzsaurem Anilin nach zweistündigem Kochen ein dem Benzoin fast gleiches Gewicht an Diphenylindol. Die Reactionsmasse wurde mit Aether und verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die nach Verdunstung des Aethers zurückbleibende Substanz durch Destillation unter vermindertem Druck und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin gereinigt. Die Ausbeute ist bedeutend besser als bei der Chlorzink-Methode, da bei letzterer etwas Verharzung eintritt. Sämmtliche oben erwähnten Diphenylindole wurden nach dieser neuen Methode, unter Anwendung des betreffenden Amins und seines

Hydrochlorats, dargestellt. Nur beim α - β -Diphenyl- β -naphthindol ist die Methode nicht zu empfehlen, da sich hier, wie Bischler und Fireman bei ihrer Darstellungsmethode ebenfalls beobachteten, β -Dinaphthylamin so leicht bildet. In diesem Fall aber leistet die Chlorzink-Methode gute Dienste und liefert ein leicht zu reinigendes Product. Die nach der neuen Methode dargestellten Indole stimmten in ihren Eigenschaften mit den nach der Chlorzink-Methode erhaltenen, ebenso mit den Indolen von Bischler und Fireman überein, ausser dass wir nach allen drei Methoden ein α - β -Diphenyl-*o*-toluindol erhielten, welches bei 135—136° schmolz, während die genannten Chemiker den Schmelzpunkt zu 128° angeben. α - β -Diphenyl- α -naphthindol, welches von Bischler und Fireman nicht dargestellt wurde, bildet aus Ligroin krystallisirt, feine, farblose, bei 141° schmelzende Nadeln.

Wir wollen ferner erwähnen, dass alle diese Diphenylindole sich aus einer Acetonlösung mit einem Mol. Krystallaceton ausscheiden. Bei einigen ist das Krystallaceton ziemlich locker gebunden; das α - β -Diphenyl- α -naphthindol dagegen liefert eine Acetonverbindung, welche fast ganz luftbeständig ist; ferner bildet dieses Indol Verbindungen mit je einem Mol. Aethylmethylketon und Diäthylketon. Unseres Wissens ist die Bildung von derartigen, Krystallketon enthaltenden Verbindungen neu.

Aus dem uns soeben zugekommenen Heft 15 der Berichte, Refe-
rate S. 699, ersehen wir, das Lachowicz durch Einwirkung von
salzsaurem Anilin resp. *p*-Toluidin auf Benzoin bei 160° (also bei einer
niedrigeren als der von uns angewandten Temperatur) Condensations-
producte von Benzoin mit 2 Mol. Amin erhalten hat. Es könnten
dies die Producte sein, welche Bischler und Fireman¹⁾ bei ihrer
Darstellung der Indole als intermediär gebildet annehmen.

Wir gedenken obige Resultate nebst den analytischen Belegen
an anderem Orte ausführlicher mitzutheilen.

University of Aberdeen, 30. October 1893.

505. Fr. Weiss: Ueber Anhydrohippursäureester.

(Eingegangen am 2. November.)

Vor einigen Monaten habe ich über eine eigenartige Kondens-
sation von Estern der Benzoylverbindungen von α -Amidosäuren in
einer vorläufigen Mittheilung²⁾ berichtet.

Es wurde gezeigt, dass der Hippursäurephenylester, $C_{15}H_{13}NO_3$,
bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung in

¹⁾ Diese Berichte 26, 1340.

²⁾ Diese Berichte 26, 1699.

eine Substanz $C_{15}H_{11}NO_2$ übergeht, welche durch ihre grosse Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet ist.

Ein gleiches Verhalten zeigt der Benzoylamidopropionsäurephenylester, $C_{16}H_{15}NO_3$, und der Benzoylamidophenylacessigsäurephenylester, welcher vor einigen Jahren von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.¹⁾ in Elberfeld zuerst dargestellt worden ist.

Für die Erklärung der Constitution dieser Condensationsproducte ergaben sich mehrere Möglichkeiten, von welchen auf Grund der von mir angestellten Versuche als wahrscheinlichste folgende bezeichnet worden ist:



Das Verhalten der Körper sprach dafür, dass die Wasserabspaltung aus den Hippursäureestern in ganz ähnlicher Weise erfolgt, wie es bei der Condensation der Hippursäure mit Aldehyden der Fall ist, welche von Plöchl²⁾ und neuerdings von Erlenmeyer jun.³⁾ eingehend untersucht wurde.

Die Umwandlung der Hippursäureester zu Anhydroestern wird danach durch folgendes Schema veranschaulicht:



Bei der Untersuchung dieser Körper war von vornherein die Frage in Betracht zu ziehen, ob die Wasserabspaltung nicht in der Art erfolge, dass zwei Moleküle der Substanz unter Verlust von zwei Molekülen Wasser sich vereinigten. Ein solcher Vorgang ist in der That schon vor längerer Zeit von Traube⁴⁾ beim Sarkosin beobachtet und von F. Mylius⁵⁾ zuerst richtig erklärt worden.

Bischoff⁶⁾ und seine Schüler haben die durch Zusammentritt von zwei Molekülen Amidosäuren gebildeten Körper, welche als α - γ -Diacipiperazine vom Typus $R \cdot N \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle N \cdot R$ bezeichnet wurden, an einer grossen Zahl von Verbindungen eingehend studirt.

Im vorliegenden Falle war es zunächst nöthig, durch Bestimmung des Moleculargewichtes festzustellen, ob die Condensation im Sinne

¹⁾ Diese Berichte 24, III, 432.

²⁾ Plöchl, diese Berichte 16, 2815.

³⁾ Erlenmeyer jun., Ann. d. Chem. 275, 1.

⁴⁾ Traube, diese Berichte 15, 2111.

⁵⁾ Mylius, diese Berichte 17, 286.

⁶⁾ Bischoff, diese Berichte 22, 1774; 23, 2003; 25, 2940.

der von Bischoff untersuchten Reaction verlaufe. Der Versuch ergab, dass dieses nicht der Fall ist.

Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.215	10.0	0.645	233
		0.650	232

Für die Formel $C_{15}H_{11}NO_2$ berechnet sich das Moleculargewicht auf 237, für die Formel $C_{30}H_{22}N_2O_4$ auf 474, folglich kommt dem Condensationsproducte die einfache Molecularformel zu.

Für die Constitution dieser Verbindung liegen, nachdem auch die Bildung von Isochinolinderivaten ausgeschlossen war, im Ganzen nur drei Möglichkeiten vor:

1. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C : C(OR)$
2. $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot CH$
3. $C_6H_5 \cdot C : N$
 $\quad \quad \quad \vee$
 $\quad \quad \quad CH \cdot COOR.$

Gegen die erste Formel spricht die Thatsache, dass die Benzoyl- α -amidopropionsäure sich ebenso verhält, wie die Hippursäure.

Die dritte Formel wird ausgeschlossen durch das Verhalten der Anhydrohippursäureester, welche beim Kochen mit wässrigen Alkalien nicht verseift werden, während sie ausserordentlich leicht Spaltung unter Wasseraufnahme erfahren, wenn man sie der Einwirkung von Salzsäure bei 70° kurze Zeit aussetzt, wobei sie in Hippursäure und Phenole zerfallen.

Auch andere Gründe sprechen gegen die Annahme der dritten Formel. Wäre diese ein Ausdruck des Verhaltens der Anhydrohippursäureester, so müsste man aus einem solchen Körper leicht unter Abspaltung von Stickstoff oder Ammoniak ein Hydrozimmtsäurederivat erhalten. Bei keinem der darauf gerichteten Versuche war es aber möglich, den Stickstoff aus der Verbindung abzuspalten, ohne dass zugleich Benzoësäure oder Benzamid erhalten werden. Demnach kann den Anhydrohippursäureestern nur die zweite Constitutionsformel zukommen.

Dafür sprechen auch Versuche, welche mit den von mir dargestellten Verbindungen weiter angestellt wurden.

Mit Rücksicht auf die im letzten Hefte der Berichte erschienene Abhandlung von Rügheimer und Küsel¹⁾ über Hippuroflavin, möchte ich in einer Richtung hin eine weitere Mittheilung über Versuche machen, welche mich längere Zeit beschäftigten und Körper betreffen, welche die nächsten Abkömmlinge der Anhydrohippursäureester darstellen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2319.

Bei der Einwirkung von freiem Chlor auf den Anhydrohippursäurephenylester findet die Aufnahme von zwei Atomen Chlor statt. Dabei entsteht ein sehr leicht veränderlicher Körper, $C_{15}H_{11}Cl_2NO_3$, welcher schon nach kurzer Zeit Salzsäure abspaltet.

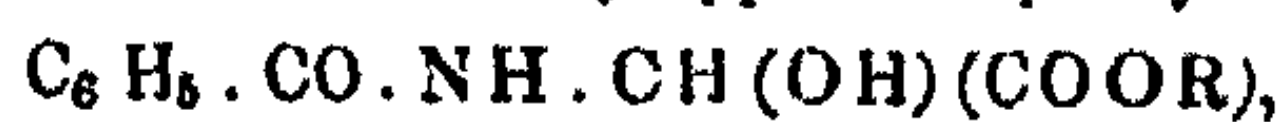
Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Anhydrohippursäureester erhält man durch Verseifen des gebildeten Chlorproductes mit Wasser einen chlorfreien Körper, welcher zwei Atome Sauerstoff und zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als die ursprüngliche Substanz.

Dieser neue Körper stellt, aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, weisse, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadelchen vom Schmp. 170° dar. Die Analyse ergab die für die Formel $C_{15}H_{13}NO_4$ stimmenden Werthe:

Ber. Procente: C 66.42, H 4.79, N 5.17.
Gef. » » 66.34, » 4.87, » 5.04.

Diese Substanz zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien leicht unter Bildung von Benzoësäure, Phenolen, Ammoniak und Oxalsäure. Die Bildung dieser letzten Säure erfolgt dabei nicht quantitativ.

Bei vorsichtiger Einwirkung von Alkalien entstehen zunächst Benzamid und Phenol und eine Säure in geringerer Menge, welche mit Phenylhydrazin eine in Wasser unlösliche Verbindung giebt und nichts anderes sein kann, als Glyoxylsäure. Es ist somit nicht fraglich, dass diese Substanz den Oxyhippursäurephenylester,



darstellt.

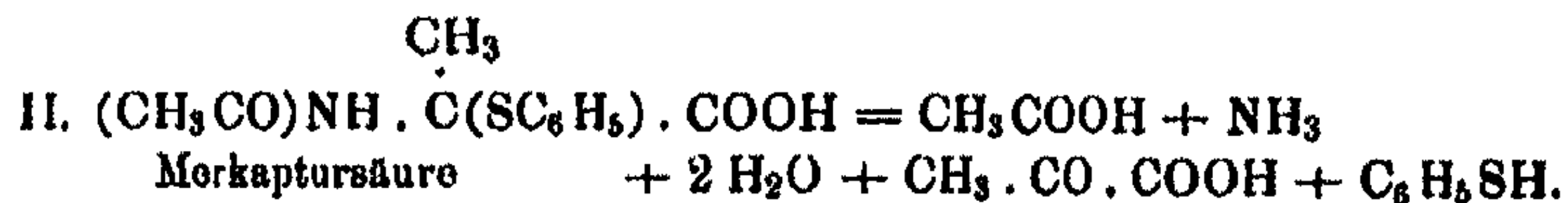
Rügheimer und Küsel berichten am Schlusse ihrer Abhandlung über Hippuroflavin auch über Versuche, welche sich auf die ersten Condensationsproducte der Hippursäure beziehen und erwähnen dabei den Oxyhippursäureäthylester. Da ich mit ähnlichen Körpern zu einem besonderen Zwecke schon seit längerer Zeit beschäftigt bin, möchte ich im Anschluss an meine frühere Publication erwähnen, dass ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baumann eine dem Oxyhippursäureester analoge Verbindung dargestellt und untersucht habe. Aus der Anhydroverbindung des Benzoylamidopropionsäurephenylesters gewinnt man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Verseifen der chlorhaltigen Substanz den α -Benzoylamido- α -oxypropionsäurephenylester, $C_{16}H_{15}NO_4$. Dieser entspricht in seinem Verhalten vollständig dem Oxyhippursäurephenylester. Er schmilzt bei 134° .

Analyse: Ber. Procente: C 67.36, H 5.26, N 4.90.
Gef. » » 67.14, » 5.19, » 4.72.

Dieser Körper zerfällt mit Alkalien ebenso leicht wie der Oxyhippursäureester in Ammoniak, Phenol, Benzoësäure und eine Säure,

welche mit Phenylhydrazin in Phenylhydrazonbrenztraubensäure übergeführt wird.

Die Spaltung des Benzoylamidoxypionsäureesters entspricht somit derjenigen der Mercaptursäuren und des Cysteins, wie aus folgender Zusammensetzung ersichtlich ist:



Man sieht, dass, wenn es gelingt, die Hydroxylgruppe des Benzoylamidopropionsäureesters durch einen Merkaptanrest oder durch eine SH-Gruppe zu ersetzen, ein einfacher Weg zur Synthese der Mercaptursäuren bzw. des Cysteins gegeben ist.

Ich bin damit beschäftigt, meine Untersuchung in dieser Richtung weiter zu führen, und hoffe, bald eingehend über ihre Ergebnisse berichten zu können.

Universitätslaboratorium, Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

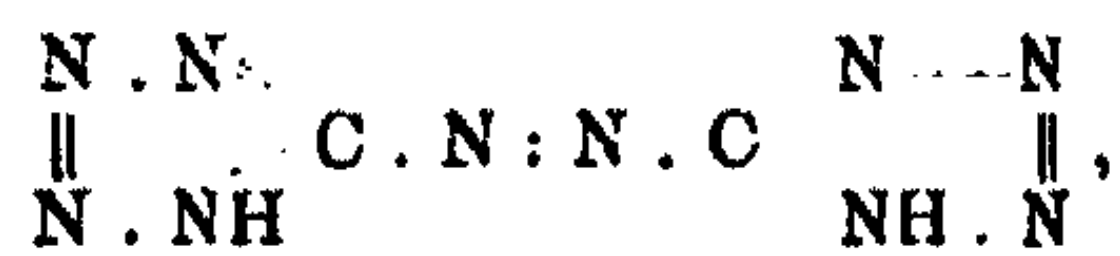
506. Johannes Thiele: Ueber Isocyanatetrabromid (Tetrabromformalazin).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften, München.]

(Eingegangen am 2. November.)

Eine im letzten Hefte der Berichte (26, 2360) enthaltene Notiz von Pulvermacher über ein polymeres Formalazin nöthigt mich zu einer kurzen Mittheilung über ein Bromderivat des einfachen Körpers.

Durch Oxydation der Amidotetrazolsäure¹⁾ in sehr stark alkalischer Lösung entstehen Salze des Azotetrazols:



welche nebst einer Anzahl Derivate an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen. Das Reductionsproduct des Azotetrazols, das Hydrazotetrazol geht bei der Behandlung mit Brom zuletzt in das Isocyanatetrabromid oder Tetrabromformalazin, $\text{Br}_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CBr}_2$, über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 54.

Isoeyantetrabromid ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Aether. Aus Eisessig krystallisirt es in grossen glänzenden Prismen, die indess aus der Flüssigkeit genommen sehr rasch matt werden. Schmelzpunkt 42° . In der Kälte riecht das Bromid nur wenig, in der Wärme besitzt es einen die Schleimhäute stark angreifenden Geruch:

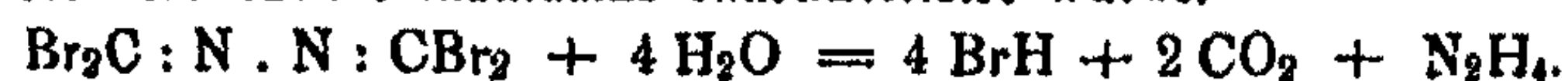
Analyse: Ber. für $C_7N_2Br_4$.

Procente: C 6.45, H 0.00, N 7.53, Br 86.02.
Gef. » » 6.58, 6.58, » 0.13, 0.11, » 7.80, 7.80, » 85.86, 86.14.

Molecular-Gewichtsbestimmung in Eisessig. Ber. 372.

Gef. 359, 380.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade geht das Tetrabromid rasch in Lösung, es entweichen Kohlensäure und Bromwasserstoff, wegen der oxydirenden Wirkung der Schwefelsäure mit Brom und Schwefligsäure gemengt; die schwefelsaure Lösung lässt auf Zusatz von Wasser viel Hydrazinsulfat fallen ¹⁾, welches durch den Schmelzpunkt 256° , seine Reductionswirkung gegen Silber, Bildung des schwer löslichen Kupfersulfatdoppelsalzes ²⁾ und des bei 93° schmelzenden Benzalazins charakterisirt wurde.



Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure greifen das Tetrabromid erst bei mehrstündigem Erhitzen auf $250-300^{\circ}$ an. Hydrazin tritt dabei nicht auf; in der schwefelsauren Lösung wird es von der Säure oxydirt, in der salzsauren in Stickstoff und Ammoniak gespalten ³⁾.

Sehr empfindlich ist das Tetrabromid gegen Alkalien. Es löst sich in ätzendem Alkali bei gelindem Erwärmen rasch auf, die Lösung enthält indess kein Hydrazin, denn sie reducirt nicht. Säuert man dagegen an und erwärmt, so lässt sich jetzt Hydrazin durch Benzaldehyd oder durch das Reductionsvermögen der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit nachweisen.

Beim Destilliren der alkalischen Lösung des Bromids geht mit den letzten Antheilen der Flüssigkeit eine Verbindung über, die wegen ihrer leichten Veränderlichkeit noch nicht analysenrein gewonnen wurde. Da sie durch Säuren in Kohlensäure und Hydrazin zerfällt, dürfte sie *i*-Cyanoxyd, $OC : N . N : CO$ oder ein Polymeres sein.

Ist bei der Zersetzung des Tetrabromids durch Alkali ein oxydirbarer Körper, z. B. Alkohol, oder die Oxydule von Eisen, Mangan,

¹⁾ Hydrazinsulfat löst sich, wie ein Gegenversuch lehrte, bei gelindem Erwärmen reichlich in concentrirter Schwefelsäure und ist in dieser Lösung gegen Brom beständig. In wässriger Lösung wird es von Brom sofort oxydirt.

²⁾ Curtius, diese Berichte 26, 410; Schrader, Inaug.-Diss. Kiel 1893, S. 21.

³⁾ Fertig gebildetes Hydrazin verhielt sich bei Controllversuchen ebenso.

Zinn, zugegen, so tritt stets ein starker Geruch nach Isonitril auf. Derselbe Geruch tritt auf, wenn das Tetrabromid in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub unter Zusatz einer Spur Chlorzink zersetzt wird, und es ist zu vermuthen, dass hier das noch unbekannte Isocyan, $C:N:N:C$, vorliegt. Die Vermuthung wird dadurch unterstützt, dass dieser riechende Körper durch Kochen, unter Zuhilfenahme eines Kohlensäurestromes ausgetrieben und durch heisse verdünnte Schwefelsäure geleitet, eine stark reducirende Lösung giebt, wie sie durch Zerfall des *i*-Cyans in Hydrazin und Ameisensäure entstehen müsste.

Vermuthlich wird man zum *i*-Cyan auch bequemer von Hydrazin und verschiedenen Derivaten derselben kommen. So sei bemerkt, dass das von Pulvermacher erwähnte Einwirkungsproduct von Brom auf polymeres Formalazin mit concentrirter Kalilauge erwärmt, einen zwar schwachen aber deutlichen Isonitrilgeruch giebt. Ich möchte die Fachgenossen bitten, mir die Versuche zur Darstellung des Isocyans für einige Zeit zu überlassen.

507. W. v. Miller und G. Rohde: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der K. T. Hochschule zu München.]
(Eingegangen am 2. November.)

Das prächtige Roth der Kermes, das in alter Zeit dem Purpur erfolgreiche Concurrenz¹⁾ machte, und das noch schönere der später (aus Amerika) importirten Cochenille lassen es leicht begreiflich erscheinen, dass, sobald die fortgeschrittene organische Chemie unseres Jahrhunderts sich an die Untersuchung des Indigo wagte, auch das kostbare Farbpigment der Cochenille auf seine Zusammensetzung geprüft wurde.

Warren de la Røe hat 1847²⁾ die erste bedeutende Untersuchung über den Cochenillefarbstoff ausgeführt, nachdem vor ihm John³⁾, Pelletier und Caventou⁴⁾ (1818), Fr. Preisser⁵⁾ und A. E. Arppe⁶⁾ Arbeiten über das gleiche Thema publicirt hatten⁷⁾. Nachdem Warren

¹⁾ W. v. Miller, »Alte und neue Farbstoffe«, Bayr. Industr.- u. Gew.-Bl. 1882, S. 82.

²⁾ Ann. d. Chem. 64, 1. ³⁾ Tableaux chimiques du regne animal.

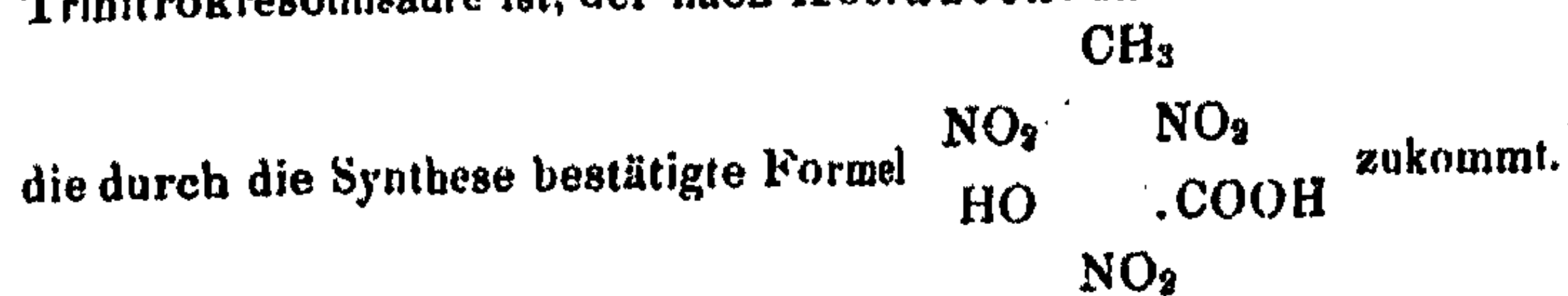
⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys., 2 sér., T. 8, S. 250 und Journ. de Pharm., 2 sér., T. 4, S. 193.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 52, 375. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 55, 101.

⁷⁾ Auch schon die Alchemisten Drebbel (1630) und Glauber haben sich mit der Untersuchung des Cochenillefarbstoffs beschäftigt.

de la Rue in Uebereinstimmung mit Arppe die völlige Unrichtigkeit der von Preisser veröffentlichten Beobachtung über die Reducirbarkeit des Cochenillefarbstoffes mittels Schwefelwasserstoffs zu einem Leukokörper dargelegt hat, beschreibt er einen Weg zur Reindarstellung der Carminsäure und giebt über letztere zahlreiche analytische Daten, die indessen erheblich von den später von Schaller¹⁾, Schützenberger²⁾ und Hlasiwetz und Grabowski³⁾ erhaltenen abweichen. Von besonderer Bedeutung ist der von Warren de la Rue geführte Nachweis, dass der Stickstoff, den frühere Autoren, wie Pelletier, in der Carminsäure angenommen hatten, kein wesentlicher Bestandtheil derselben ist, sondern auf Beimengungen zurückgeführt werden muss, die neben Wachs- und Fettarten⁴⁾ die Carminsäure in der Cochenille begleiten. Warren de la Rue konnte als eine solche Beimengung 0.4 pCt. einer farblosen, krystallisirenden Substanz isoliren, welche er geneigt ist mit dem damals von Liebig⁵⁾ aus Käsestoff dargestellten Tyrosin identisch zu halten. Der eine von uns (W. v. M.) und Schunck⁶⁾ konnten aus 7 kg Cochenille gegen 100 g (= 1.4 pCt.) dieser schön krystallisirenden Substanz isoliren, die auf Tyrosin genau stimmende Zahlen gab und die Piria'sche Reaction zeigte. (Leucin fand sich nicht.)

Für die Erkenntniss der Constitution des Farbstoffs erweist sich die von Warren de la Rue gefundene Nitrococcussäure, die er durch Oxydation der Carminsäure mit Salpetersäure erhielt, besonders wichtig, denn Liebermann und van Dorp⁷⁾ zeigten, dass diese Säure eine Trinitrokresotinsäure ist, der nach Kostanecki und Niementowski⁸⁾



NO_2

Ein scheinbarer Fortschritt in der Erkenntniss des Farbstoffs ergab sich durch die Beobachtung von Hlasiwetz und Grabowski, dass in der Carminsäure von W. de la Rue in gleicher Weise wie in den pflanzlichen Farbstoffen ein Glycosid vorliege, das sich in Zucker und einen neuen Farbstoff, das Carminroth, spalten lässt. Obwohl hierdurch der (thierische) Farbstoff der Cochenille in eine erwünschte und interessante Beziehung zu den Pflanzenfarbstoffen gebracht wurde

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 140. Jahresber. 1864, S. 410.

²⁾ Jahresber. 1858, S. 462.

¹⁰⁾ Ann. d. Chem. u. Phys. 141, 329.

³⁾ Liebermann, diese Berichte 18, 1975 u. 19, 328; ferner Raimann, Wiener Monatsh. 6, 891. Dasselbst sind auch die älteren Autoren erwähnt.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 57, 127.

⁵⁾ H. Schunck, Inauguraldissertation München 1886, S. 37.

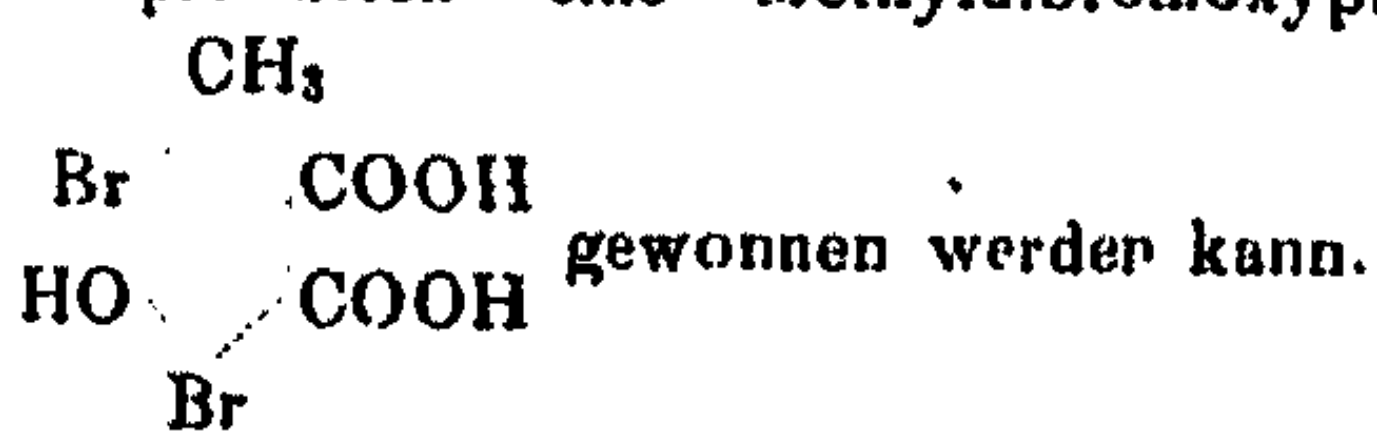
⁶⁾ Ann. d. Chem. 163, 99.

⁷⁾ Diese Berichte 18, 250.

und obwohl die genannten Forscher sowohl den Zucker wie das Carminroth analysirt haben, sind wir durch unsere Untersuchung doch zur Ueberzeugung gelangt, dass ein Carminroth nicht existirt und dass die Carminsäure de la Rue's auch nach dem Kochen mit Schwefelsäure (wodurch die Spaltung in Carminroth und Zucker bewirkt werden soll) ihre ursprüngliche Zusammensetzung beibehält. Carminsäure ist demnach kein Glucosid und die vermuthete nächste Beziehung zu den Pflanzenfarbstoffen existirt nicht. Bei der Aehnlichkeit der Carminsäure mit dem Carminroth in all ihren Eigenschaften, die man doch bei den pflanzlichen Glucosiden und ihren Spaltungsproducten nie gewahrt, war die Arbeit von Hlasiwetz und Grabowski nach dieser Richtung hin von Anfang an verdächtig und wir finden diesbezügliche Zweifel bei Will und Leymann¹⁾, namentlich aber bei Liebermann²⁾ zum Ausdruck gebracht, der bei einem Spaltungsversuch mit 30 g Carminsäure keinen Zucker erhalten konnte.

Glücklicher waren Hlasiwetz und Grabowski in Auffindung des durch Schmelzen der Carminsäure mit Kali entstehenden Coccinins. Dieses sowie das von Liebermann und v. Dorp³⁾ — neben anderen Derivaten — durch geeignete Behandlung des Carminroths dargestellte Rufococcin liefern bei der Destillation mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff⁴⁾, den Fürth⁵⁾ auch bei der Destillation des Carmins bekam. Liebermann und v. Dorp sind geneigt, diesen Kohlenwasserstoff zur Anthracenreihe zu rechnen⁶⁾; zweifellose Beweise für die Berechtigung dieser Annahme konnten dieselben aber nicht erbringen.

Unter diesen Umständen war die Nitrococcussäure bis vor einigen Jahren das einzige Derivat des Cochenillefarbstoffs, dessen Constitution sicher erkannt war und erst Will und Leymann kamen einen bedeutenden Schritt weiter. In einer ausserordentlich interessanten Arbeit⁷⁾ zeigten diese Forscher, dass es gelingt, durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von sogen. Carminroth zwei krystallisirte Bromüre zu fassen, aus denen dann weiter neben anderen Abbauprodukten eine Methylidibromoxyphtalsäure von der Formel



¹⁾ Will und Leymann, diese Berichte 18, 3180.

²⁾ Liebermann, diese Berichte 18, 1972.

³⁾ Liebermann und v. Dorp, Ann. d. Chem. 168, 105.

⁴⁾ Liebermann und v. Dorp, Ann. d. Chem. 168, 112 und Fürth, diese Berichte 16, 2171.

⁵⁾ Fürth, diese Berichte 16, 2169.

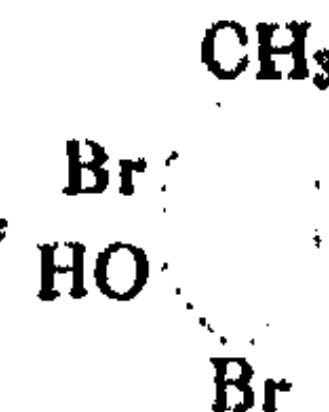
⁶⁾ Liebermann und v. Dorp, Ann. d. Chem. 168, 113.

⁷⁾ Will und Leymann, diese Berichte 18, 3180.

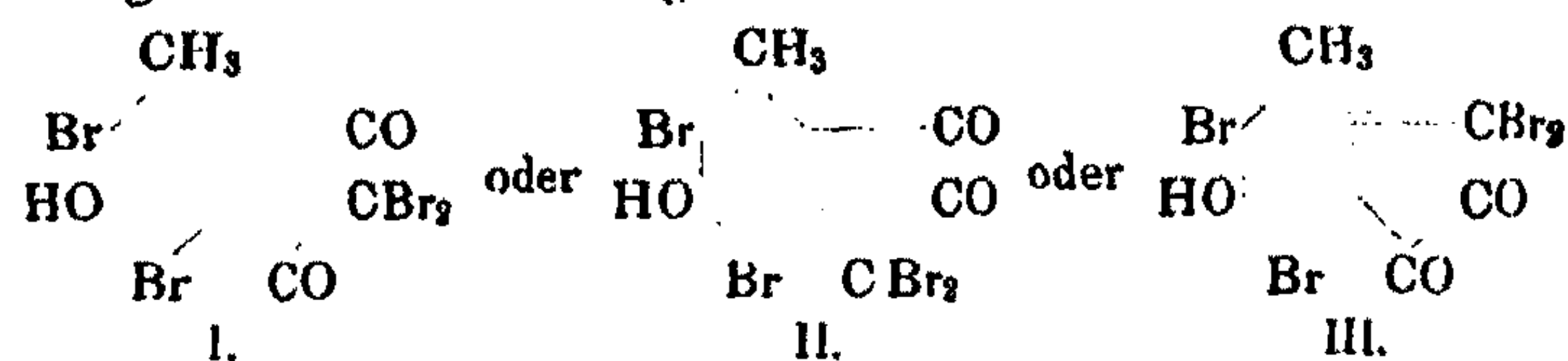
Durch diesen Abbau des Cochenillefarbstoffes zu einer Phtalsäure von bekannter Constitution war ein wesentlicher Schritt in der Erkenntnis der Carminsäure geschehen.

Um nun aber einen weiteren Einblick in die Constitution dieses Farbstoffes zu bekommen, war es nöthig, die beiden Bromüre auf ihre Zusammensetzung zu prüfen, eine Untersuchung, die wir nach Rücksprache mit Hrn. Will nun unsererseits aufgenommen haben.

Nach Will und Leymann hat eines der beiden Bromüre, das sogen. β -Bromür die Formel $C_{11}H_6Br_2O_4$ und das andere, das sogen. α -Bromür die Formel $C_{10}H_4Br_4O_3$; da nun das Carminroth nach Hlasiwetz und Grabowski die Formel $C_{11}H_{12}O_7$ aufweist, so sehen die Herren Will und Leymann in ihrem β -Bromür eine Substanz, die noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül besitzt, wie das Carminroth selbst, während das α -Bromür um ein Kohlenstoffatom ärmer erscheint. Wir untersuchten zunächst das α -Bromcarmin, weil uns das Verhalten dieses Körpers zu Kalilauge, wie es Will und Leymann beschreiben, lebhaft an das des Phenylhydrindons erinnerte, Beobachtungen, über die wir vor einiger Zeit berichtet haben¹⁾: Unsere Analysen dieses α -Bromüres führten ebenfalls zur Formel $C_{10}H_4Br_4O_3$, aber diese empirische Formel liess sich weiterhin auch recht gut als Formel eines Indonderivates betrachten.

Zieht man nämlich den Complex $C_7Br_2H_4O =$  wie er sich

in der Methyl dibromoxyphthalsäure findet, ab, so bleibt als Rest $C_3Br_2O_2$, da nun zwei von den Kohlenstoffatomen dieses Restes in Orthostellung an dem obigen Benzolkern sitzen, so kommt man nothwendig zu einer der drei folgenden Indonformeln:

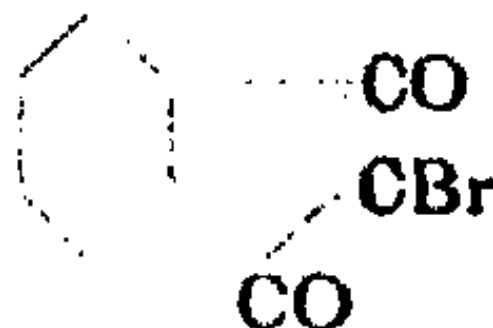
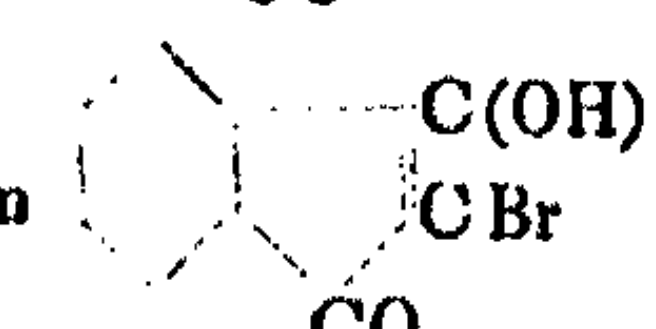


Die Methyl dibromoxyphthalsäure von Will und Leymann erlaubt leider zwischen diesen Formeln keine Entscheidung, da sie nicht direct aus dem α -Bromcarmin, sondern durch Oxydation von α -Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2095. Wenn Liebermann S. 2129 bemerkt, dass wir bei unserer Theorie der Indonbildungen die β -substituirten Hydrozimmtensäuren nicht berücksichtigt hätten, so erklärt sich das daraus, dass bis zur Zeit unserer Arbeit oben keine β -alkylsubstituirten Hydrozimmtensäuren bekannt waren.

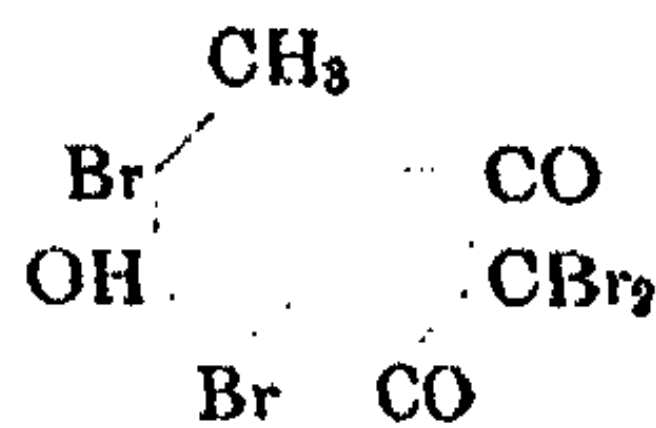
bromcarmin entsteht, das seinerseits unter Eliminierung der im Fünf-
ringe stehenden Bromatome durch Aufnahme von zwei Hydroxylen
gebildet wird¹⁾).

Immer wird daher auf diesem Wege eine Phtalsäure entstehen
können, wo auch ursprünglich die beiden Bromatome des Fünfinges
gesessen haben mögen. Etwas Anderes wäre es aber, wenn es gelänge,
das α -Bromcarmin in Methylbromoxyphthalsäure und ein gebromtes
Methanderivat zu sprengen, dann wären natürlich die Formeln II und
III ausgeschlossen. Solche Sprengungen von Indonderivaten hat nun
Zincke thatsächlich bereits ausgeführt²⁾ und er erhielt beispielsweise

durch Auflösen des Diketons  in Kalilauge neben
einer Verbindung von der Form  — Phtalsäure und

Bromoform. Der betreffende Process ist ziemlich complexer Natur³⁾.
Unter Vermittlung von Wasser zerfällt das Diketon zunächst in die er-
wähnte Bromoxylverbindung und unterbromige Säure und letztere bewirkt
dann, indem sie sich an ein zweites Molekül Diketon anlagert, die
intermediäre Bildung von Tribromacetophenoncarbonsäure, welche sofort
unter Aufnahme von Wasser in Phtalsäure und Bromoform zerfällt.

Die analoge Sprengung konnten wir nun auch beim α -Bromcarmin
beobachten, nur dass wir hier statt Kalilauge Sodalösung anwendeten.
Es entsteht hierbei Methylbromoxyphthalsäure und Bromoform und
die Constitution des α -Bromcarmins ist demnach:



Die der Bromoxylverbindung von Zincke (s. oben) entsprechende
Substanz konnten wir nicht isoliren, obwohl es keinem Zweifel unter-
liegen kann, dass dieselbe entsteht. Dagegen erhielten wir in sehr
reichlicher Menge einen purpurrothen Farbstoff, der aber wahr-
scheinlich mit der Spaltung nichts zu thun hat, sondern ähnlich
wie der von Wislicenus und Kötzle⁴⁾ aus Diketohydrinden er-
haltene Farbstoff durch Verkettung zweier Indonmoleküle zu Stande
kommt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 3183.

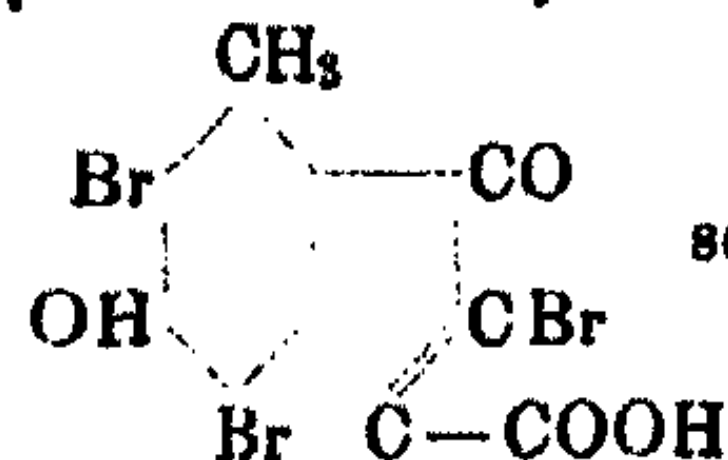
²⁾ Diese Berichte 20, 3227 und 21, 2388.

³⁾ Zincke, diese Berichte 21, 2393 und 2401.

⁴⁾ Wislicenus und Kötzle, Ann. d. Pharm. 252, 76.

Nachdem wir so die Constitution des α -Bromcarmins als eines Indonderivates festgestellt hatten, erübrigte die Untersuchung des der Carminsäure noch näher stehenden β -Bromcarmins.

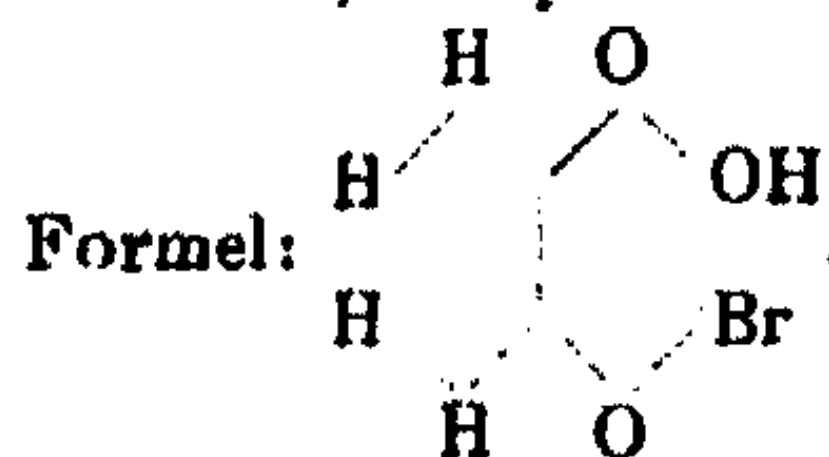
Für Letzteres haben Will und Leymann die empirische Formel $C_{11}Br_3O_4H_5$ gefunden. Auch diese Formel konnten wir bestätigen. Für die Erkenntnis der Constitution dieses Bromürs ist nun ausserordentlich wichtig, dass es uns gelang, dasselbe durch Erwärmen mit überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung unter Kohlensäureabspaltung in das α -Bromür überzuführen. Hiernach konnte das β -Bromür beispielsweise eine Indoncarbonsäure von der Formel:



sein. Unwahrscheinlich aber wurde diese An-

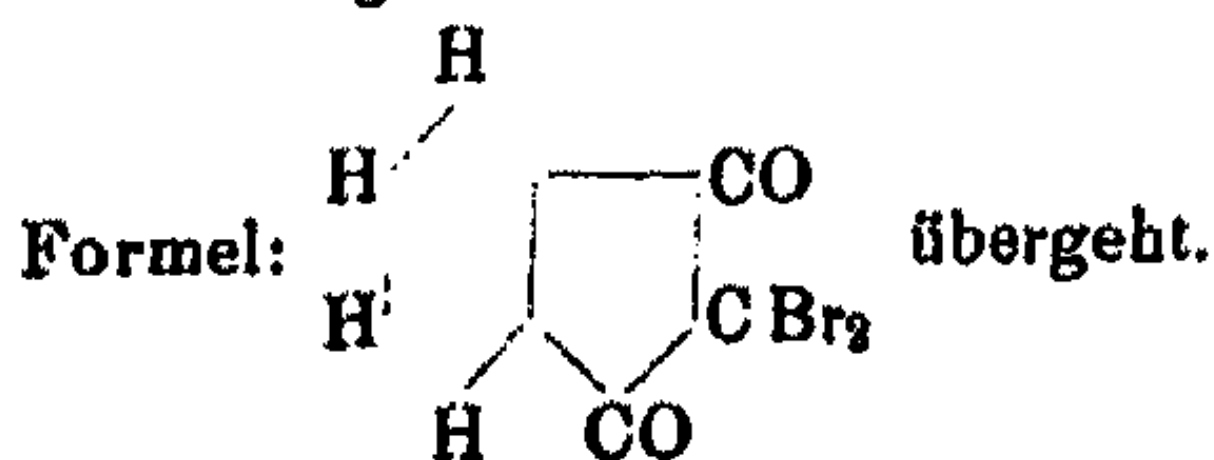
nahme, als sich zeigte, dass sich das β -Bromcarmin durch Einleiten von Salzsäuregas in seine alkoholische Lösung (resp. Suspension) nicht esterificiren lässt; wiewohl andererseits das Gelingen der Esterificirung nach dieser Methode das Bromür nicht nothwendig zu einer Carbonsäure gestempelt haben würde¹⁾.

Nach Zincke's Untersuchungen kann nun aber ein Indenderivat auch Abbauproduct eines Naphtochinonderivates sein. So zeigt Zincke²⁾ beispielsweise, dass das Bromoxynaphtochinon von der



Formel: , welches in allen äusseren Eigenschaften eine

auffallende Aehnlichkeit mit dem β -Bromcarmin hat, durch Brom und Sodalösung in das dem α -Bromür entsprechende Diketon von der



übergeht.

Der Process verläuft nach Zincke unter intermediärer

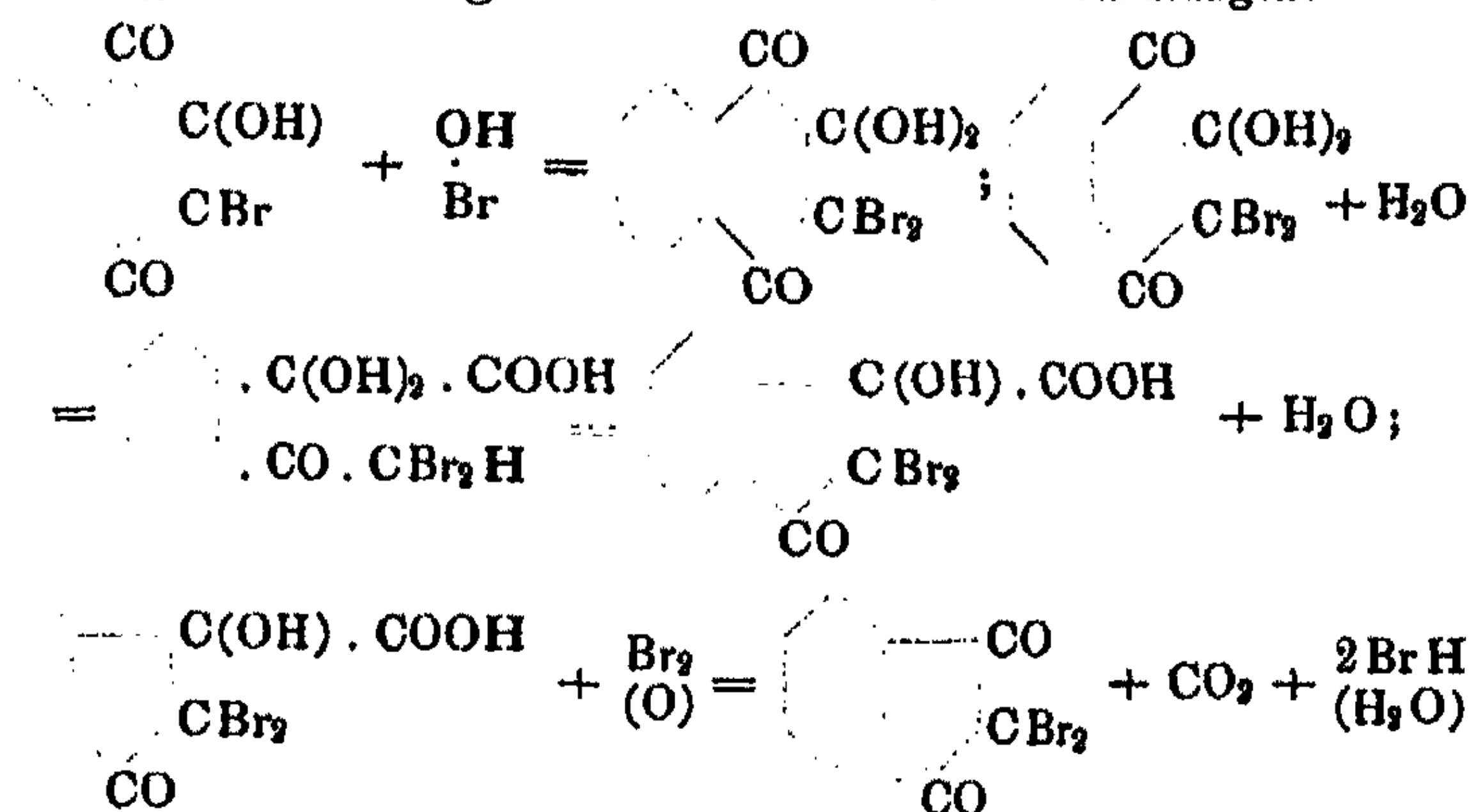
Bildung des Triketoderivates $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})_2 \\ | \\ \text{CBr}_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ und der Oxysäure

¹⁾ Zeisel und Johanny, Wiener Monatshefte 9, 866.

²⁾ Zincke, Diese Berichte 21, 2381.

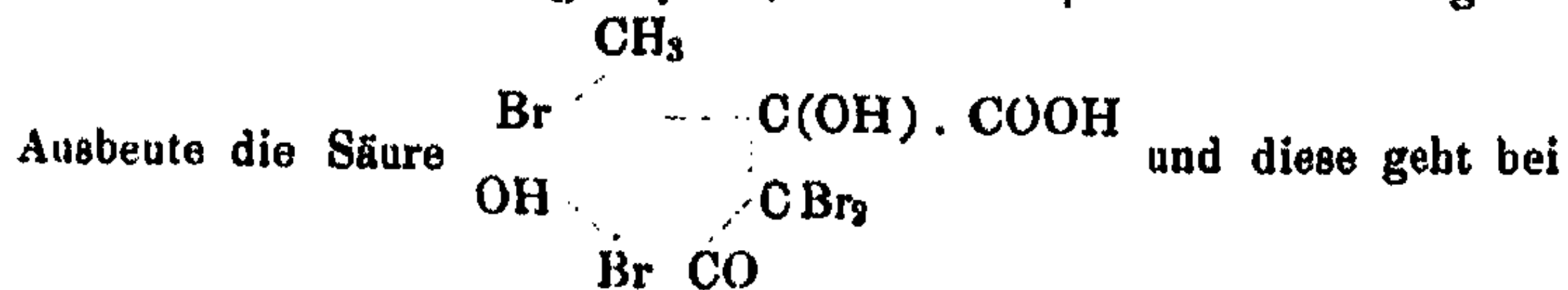
$\begin{array}{l} \text{C(OH) . COOH} \\ | \\ \text{CBr}_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, welche letztere sich isoliren lässt. Weiter-
 hin liefert diese Oxysäure bei fortgesetzter Bromirung in Sodalösung
 oder auch bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung
 das Diketon.

Folgende Gleichungen versinnlichen diese Umwandlungen:



Nach diesen Zincke'schen Untersuchungen liess sich das β -Bromcarmin auch als ein Derivat des α -Naphtochinons auffassen. Diese Annahme würde recht gut seine stark sauren Eigenschaften sowie seinen Farbstoffcharakter erklären, denn die Naphtalinsäure¹⁾, die Chlornaphtalinsäure²⁾ und das Bromoxynaphtochinon von Diehl und Merz³⁾ sind ebenfalls saure Körper von mehr oder weniger ausgeprägtem Farbstoffcharakter. Wir haben daher die Prozesse, die Zincke mit dem Bromoxynaphtochinon durchgeführt hat, auch mit dem β -Bromcarmin durchzuführen versucht.

Mit der berechneten Menge Brom (als Bromwasser angewendet) in verdünnter Sodalösung oxydirt, liefert das β -Bromcarmin in guter



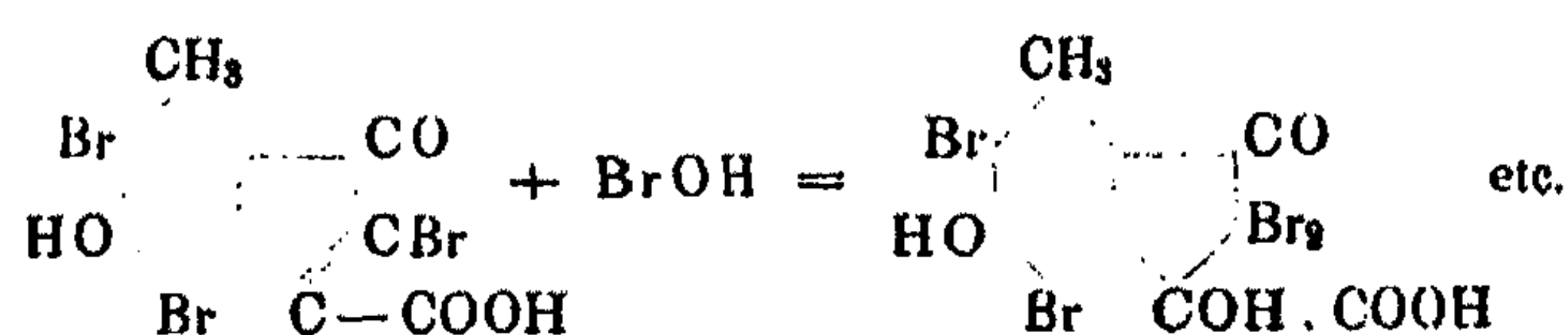
¹⁾ Martius und Griess, Ann. d. Chem. 184, 375; Graebe und Ludwig, Ann. d. Chem. 154, 321; Diehl und Merz, Diese Berichte 11, 1315; Liebermann und Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 80; Kostanecki, Diese Berichte 22, 1352.

²⁾ Laurent, Ann. d. Chem. 35, 292; P. und E. Depouilly, Zeitschr. f. Chem. 1865, 507; Zincke und Graebe, Ann. d. Chem. 149, 14.

³⁾ Diehl und Merz, Diese Berichte 11, 1066.

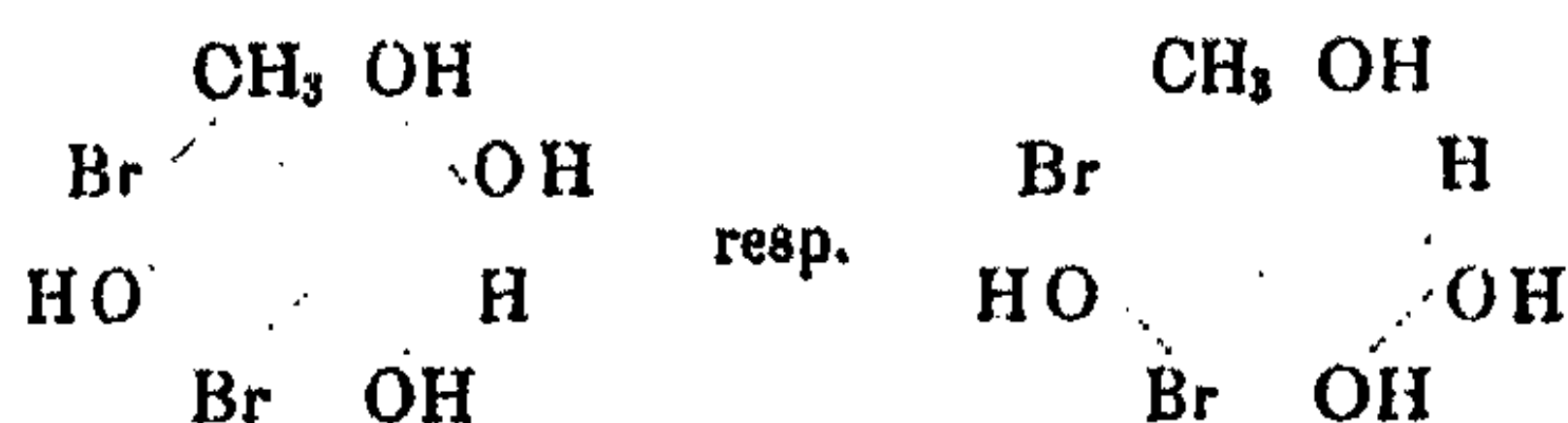
der weiteren Bromirung in Sodalösung oder auch bei der Oxydation mit Brom oder Chromsäure in essigsaurer Lösung in α -Bromcarmin über. Auch direct — ohne Zwischenproducte — konnten wir diese Ueberführung in α -Bromcarmin durch Oxydation mit überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung erreichen und die dabei sich entwickelnde Kohlensäure quantitativ bestimmen.

Obwohl uns diese den Zincke'schen Versuchen ganz analoge, schöne und recht glatte Ueberführung des β -Bromcarmins in α -Bromcarmin kaum mehr einen Zweifel an der Naphtochinonnatur des β -Bromcarmins übrig liess, so mussten wir uns doch gestehen, dass eine Judoncarbonsäure in derselben Weise in das α -Bromür übergehen konnte.

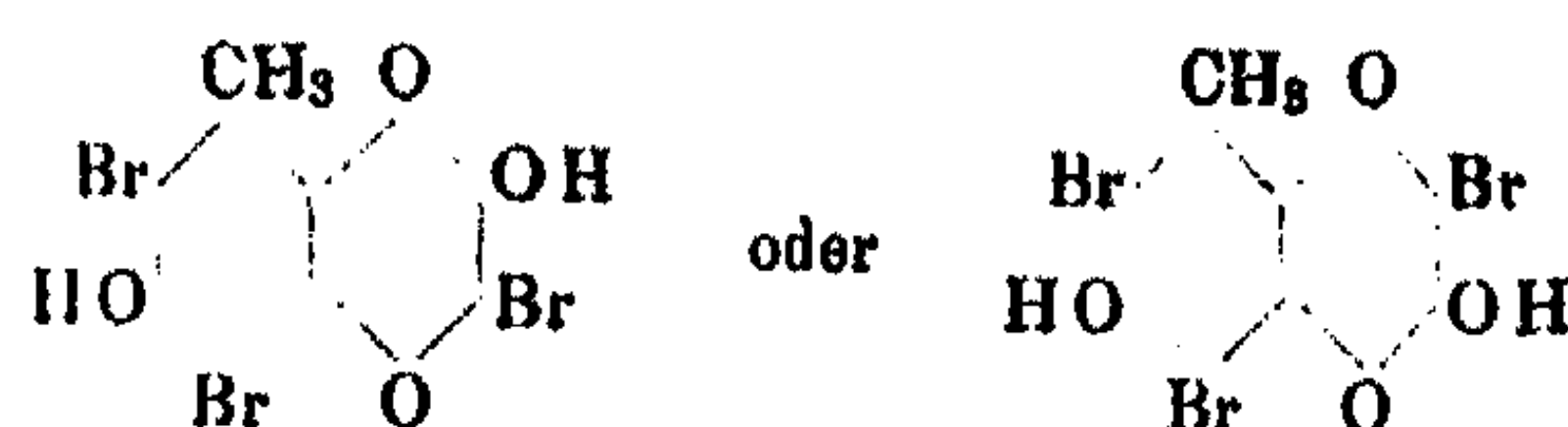


Endlich brachte ein Reduktionsversuch die Entscheidung. Ein Naphtochinon musste sich (eventuell unter Eliminirung von Brom) in ein Hydrochinon überführen lassen und die Analyse dieses Reduktionsproductes oder seiner Acetylverbindung musste jeden Zweifel beseitigen.

Reducirt man β -Bromcarmin in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so beobachtet man bei genügender Concentration des Alkalis alsbald den Eintritt eines Farbenwechsels aus dem ursprünglichen Dunkelrothgelb in Grüngelb, und diese Reduktionsflüssigkeit zeigt, wie beispielsweise das sehr nahebestehende Hydrochinon des Oxynaphtochinons (Naphtalinsäure), die Eigenschaft, unter dem Einfluss des Luftsaauerstoffs wieder die ursprüngliche rothgelbe Farbe der Lösung anzunehmen. Das Reduktionsproduct selbst konnten wir leider nicht in eine analysenreine Form bringen, dagegen gelang es leicht, aus demselben durch vollständige Acetylirung eine Acetylverbindung zu gewinnen, deren empirische Zusammensetzung für das zu Grunde liegende Reduktionsproduct die Formel:

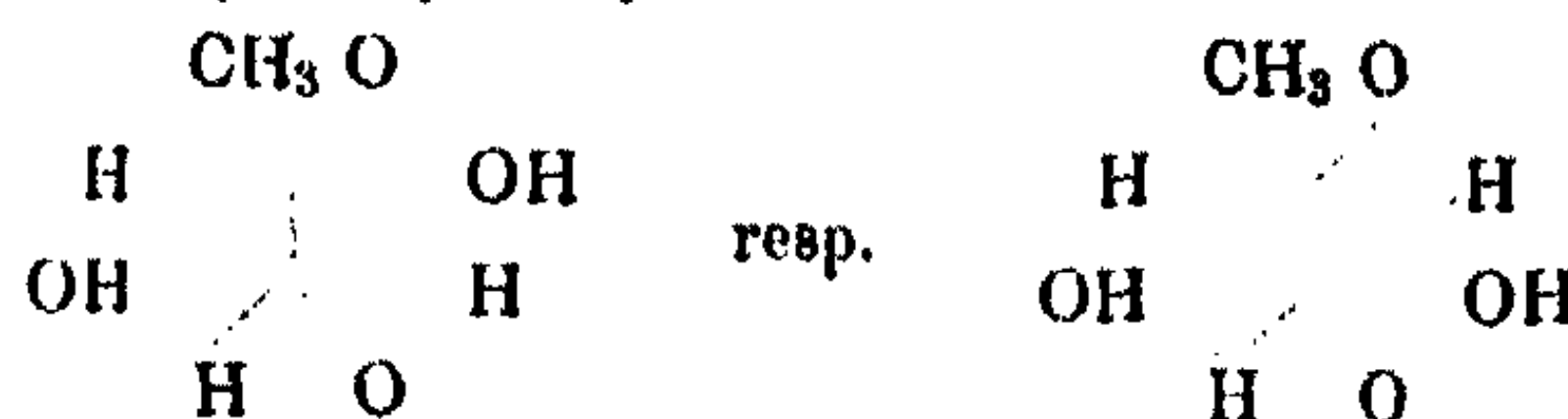


beweist. Bei der Reduction wird also gleichzeitig das Brom des Chinonkerns eliminirt. Aus diesen Thatsachen folgt mit Nothwendigkeit, dass das β -Bromür sich von einem α -Naphtochinon ableitet und einer der beiden Formeln:



entspricht.

Mit dieser Erkenntnis ist man nun aber auch berechtigt, einen Rückschluss auf die Carminsäure selbst zu ziehen und man kommt sogleich zu der Ueberzeugung, dass dieselbe nichts anderes als ein Derivat des Methylendioxy- α -naphthochinons von der Formel:



sein kann.

Diese Formel erfordert C = 64.7 pCt. und H = 3.92 pCt. und steht somit in ihrer procentischen Zusammensetzung den Zahlen nicht fern, welche Liebermann und van Dorp¹⁾ für Rufcarmin und Rufcoccin und Hlasiwetz und Grabowski²⁾ für Coccin gefunden haben.

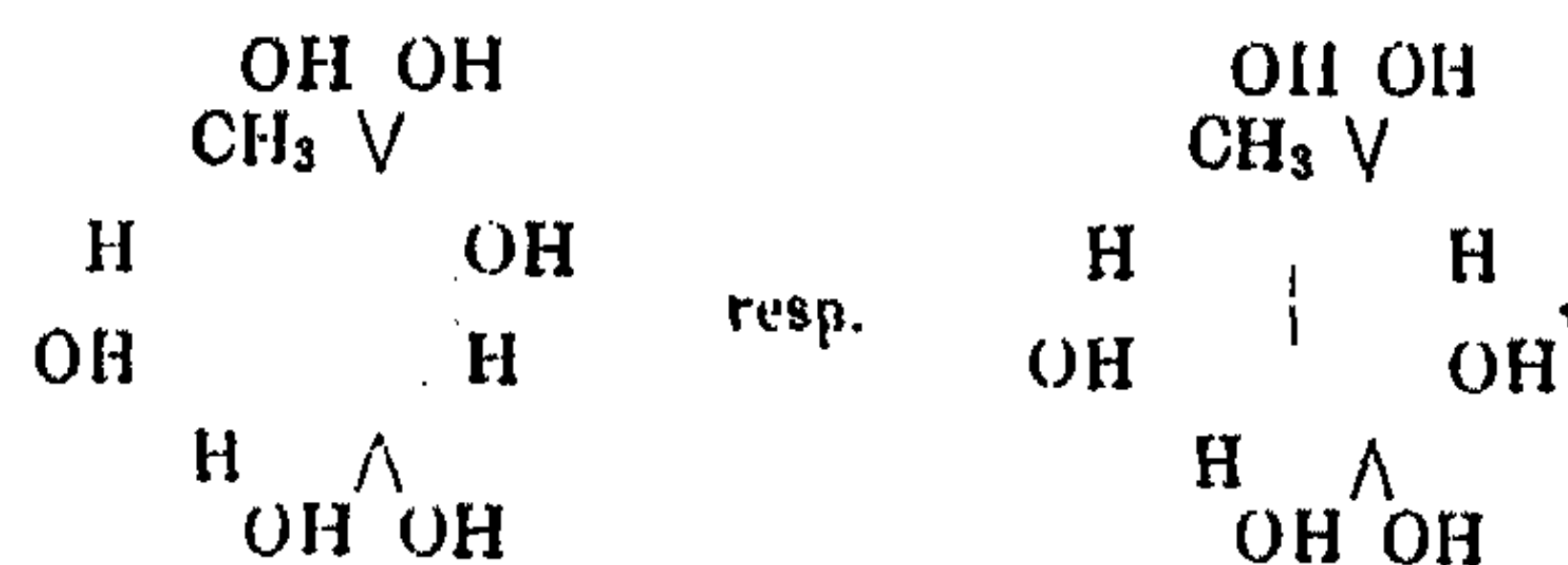
Für die Carminsäure selbst erhielten wir:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	53.87	54.2	53.59	53.79	53.76	54.27	53.88 pCt.
H	4.83	4.86	4.69	4.95	4.80	4.60	4.92 „

Warren de la Rue³⁾ für reinste Substanz:

$$\begin{array}{l}
 \text{C} = 54.17 \text{ und } 54.10, \\
 \text{H} = 4.58 \text{ und } 4.66.
 \end{array}$$

Diese Zahlen stehen unter einander in guter Uebereinstimmung, weichen aber von den Zahlen für ein Methylendioxy-naphthochinon ab. Eignet man letzterem aber 2 Mol. Hydratwasser zu, das man ähnlich wie in der Leukonsäure und dem Trichinoyl⁴⁾, sehr fest gebunden und ohne Zersetzung der Substanz nicht austreibbar annehmen müsste, so erhält man die Formel:



welche erfordert: C 55 und H 5 pCt.

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs, Ann. d. Chem. 163, 97—120.

²⁾ Ann. d. Chem. 142, 343.

³⁾ Ann. d. Chem. 64, 19.

⁴⁾ Nietzki und Benekiser, diese Berichte 19, 306.

Diese Zahlen stehen den für Carminsäure gefundenen (vergl. oben) nicht mehr fern, besonders wenn man berücksichtigt, dass die Carminsäure bis jetzt nur als amorpher Körper zu erhalten war und deshalb ihre analytischen Zahlen ein milderer als der gewöhnliche Maassstab anzulegen ist. Besser wie die analytischen Zahlen stimmt aber der ganze Charakter der Carminsäure auf obige Formel. Die Farbstoffnatur derselben ist bedingt durch die Nachbarschaft von Hydroxyl und einem Chinonsauerstoff¹⁾; der saure Charakter kommt der Carminsäure in ihrer Eigenschaft als Oxynaphtochinon zu; die Häufung der Hydroxylgruppen könnte die Wasserlöslichkeit bedingen; die Methylgruppe endlich würde den tieferen Farbenton gegenüber dem Oxynaphtochinon erklären. Leider war es uns in Folge der ungünstigen Eigenschaften der Carminsäure nicht möglich, obige noch einen hypothetischen Charakter tragende Formel durch eine Moleculargewichtsbestimmung zu controlliren, wir hoffen jedoch, durch das Studium eines von uns aufgefundenen Farbstoffs, der der Carminsäure zweifellos noch sehr nahe steht und vor Allem krystallisirt ist, weitere Einblicke in die Constitution der Carminsäure thun zu können. Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch bemerken, dass das Ruficoccin bei der Bromirung mit überschüssigem Brom in 50 pCt. Essigsäure α -Bromcarmin giebt. Hierdurch tritt dasselbe ebenfalls in eine nahe Beziehung zu Carminsäure, so dass eine nähere Untersuchung desselben für die sichere Aufklärung der Constitution der Carminsäure gleichfalls gewinnbringend werden kann. Natürlich können wir nach diesem Befund die Auffassung von Liebermann und van Dorp nicht mehr theilen, dass der Kohlenwasserstoff aus Ruficoccin²⁾, den Fürth³⁾ später auch aus Coccinin und Carmin erhielt, ein Anthracenderivat sei. Wir sind vielmehr der Ansicht, dass in demselben ein Derivat des Naphtalins, etwa ein Dimethyl- β -dinaphtyl vorliegt. Als solches könnte der Kohlenwasserstoff ebenso gut ein Chinonderivat geben wie als Anthracenderivat und auch die procentische Zusammensetzung würde nicht sehr von den von Liebermann und van Dorp gefundenen Zahlen abweichen.

Analyse: Ber. für Dimethyldinaphtyl:

	Procente: C	93.61,	H	6.38.
Gef. Liebermann und van Dorp:	»	» 94.18,	»	6.34.
Fürth:	»	» 94.48,	»	6.38.

Uebrigens ist vor Kurzem unabhängig von uns Rudolf Wegscheider⁴⁾ zu einer ganz ähnlichen Anschauung gekommen. Derselbe zeigte, dass der von Bischoff⁵⁾ durch Einwirkung von Chlor-

¹⁾ Kostanecki, diese Berichte 22, 1352.

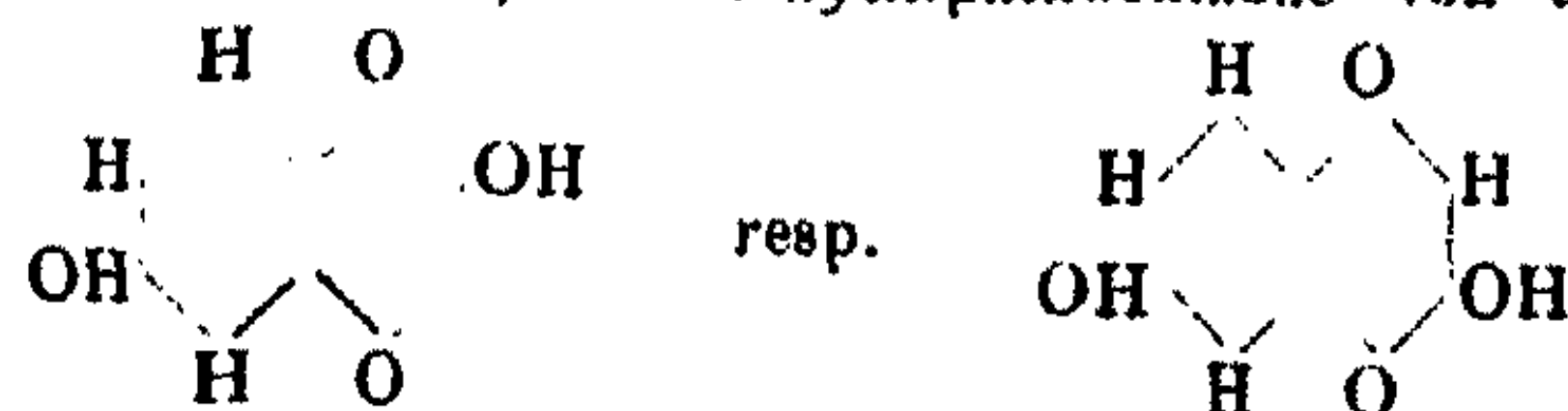
²⁾ Liebermann und van Dorp, Ann. d. Chem. 163, 112.

³⁾ Fürth, diese Berichte 16, 2171 und 2169.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 3201. ⁵⁾ Bischoff, diese Berichte 23, 1906.

methyl auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnenen Kohlenwasserstoff, den Bischoff für identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Rusiccocin hält, höchst wahrscheinlich identisch mit *t*-Dinaphthyl ist. Unsere Auffassung verlangt statt des letzteren ein Dimethyl-*t*-dinaphthyl; dieses wird aber dem Dinaphthyl in seinen physikalischen Eigenschaften so nahe stehen, dass es damit wohl verwechselt werden konnte.

Bezüglich einer späteren Synthese der Carminsäure wären schon jetzt Versuche interessant, die Dioxynaphthochinone von der Formel



darzustellen. Ersteres könnte man vom 2,6 Dioxynaphtalin ausgehend darzustellen versuchen, indem man dieses — nach Beispielen — zu-

nächst in das Chinon $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ und dieses dann — ebenfalls

nach Beispielen — durch Bromiren, nachfolgendes Kochen mit Kalilauge und Reduction etc. in das gewünschte Dioxy- α -naphtochinon überführen würde. Auch von der vorläufig allerdings noch unbekanntem

Verbindung $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{NO} \end{array}$ aus, könnte man nach Analogie der

Darstellung der Naphtalinsäure durch Gräbe und Ludwig¹⁾ bzw. Merz²⁾ zum gewünschten Körper gelangen. Ueberhaupt verdienen die Oxynaphthochinonfarbstoffe erneutes Interesse und könnten vielleicht manche der gegenwärtig bei der Darstellung von Oxyanthrachinonfarbstoffen gemachten Erfahrungen direct auf die Naphtochinone Anwendung finden.

Experimenteller Theil.

Nachweis der Identität von Carminsäure und Carminroth.

Die abweichenden Angaben über die empirische Zusammensetzung der Carminsäure und unsere Zweifel an der Existenz des von Hlasiwetz und Grabowski beschriebenen Carminroths veranlassten uns, beide Farbstoffkörper nach den für dieselben gegebenen Vorschriften

¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 303 ff. ²⁾ Merz, diese Berichte 11, 1315.

noch einmal darzustellen und einer genauen analytischen Untersuchung zu unterwerfen.

Zu diesem Zwecke wurde ein von Kahlbaum nach Hlasiwetz und Grabowski's¹⁾ Vorschrift dargestelltes sogen. Carminroth zu weiterer Reinigung wiederum an Blei gebunden, der so entstandene Lack sorgfältigst ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Aus Dreiviertel des Lacks wurde dann der Farbstoff durch Zusatz von Schwefelsäure wieder regenerirt und nach Entfernung der überschüssigen Säure mit Baryhydrat das gut getrocknete Carminroth der Reinigung nach den Angaben von Warren de la Rue²⁾ unterworfen. Das Roth wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit dem zurückbehaltenen Bleilack drei Stunden lang digerirt. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde nun mit dem sechsfachen Volumen Aether versetzt, wobei eine beträchtliche Menge einer Verunreinigung in Form eines sehr voluminösen, hellrothen Niederschlags ausfällt, das Filtrat hiervon abgedampft — erst auf dem Wasserbade, um den Aether zu verjagen und dann im Vacuum, um den Alkohol wegzubringen — und der Rückstand lange Zeit im Wasserstoffstrom zuerst bei 60° und schliesslich bei 110° getrocknet. Derselbe war völlig aschefrei und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Procente: C 53.87, 54.20, H 4.83, 4.86.

Danach hat der nach Hlasiwetz und Grabowski dargestellte Farbstoff, das sogen. Carminroth, dieselbe Zusammensetzung wie die Carminsäure von Warren de la Rue. Dies legte aber die Vermuthung nahe, dass Carminroth und Carminsäure identisch sind und eine Spaltung der Carminsäure (durch Hydrolyse) in Carminroth und Zucker, wie Hlasiwetz und Grabowski meinen, nicht vor sich geht. Wir haben den Versuch der Sicherheit halber wiederholt mit Carminroth, das wir selbst aufs Sorgfältigste dargestellt haben. Wir reinigten von Kahlbaum bezogene Carminsäure nach Warren de la Rue und konnten hierbei keine anderen Erscheinungen wahrnehmen, als wie sie auch auftreten bei der Reinigung des Carminroths nach Warren de la Rue.

Die auf gleiche Weise wie vorher getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Procente: C 53.59, 53.79, H 4.69, 4.95.

Der Aschengehalt betrug 0.3 pCt.

Mit dieser so gereinigten Carminsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Carminroth hatte, wurde nun der Versuch gemacht, die Spaltung des Carminroths einerseits und Zucker andererseits nach den Vorschriften von Hlasiwetz und Grabowski durch-

¹⁾ Hlasiwetz und Grabowski, Ann. d. Chem. 141, 329.

²⁾ Warren de la Rue, Ann. d. Chem. 64, 11.

zuführen. Zu diesem Behufe wurde sie drei Stunden lang mit zehnprocentiger Schwefelsäure in einem Verhältniss von 20 g Carminsäure auf 200 g Schwefelsäure gekocht, hierauf die Lösung etwas verdünnt und dann das zugesetzte Wasser wieder abdestillirt. Im Destillate, das sauer reagirte, liess sich Ameisensäure nachweisen, doch blieb nach dem Neutralisiren mit Soda und Abdampfen des Wassers nur eine ganz geringe Menge Salz zurück. Nachdem die Schwefelsäure mit Barythydrat entfernt war, wurde der Farbstoff mit Bleizucker ausgefällt, der Lack abfiltrirt und mit 8 Liter Wasser gewaschen, wovon die ersten 4 Liter zum Filtrat gegeben wurden. Aus dem Lack wurde die Carminsäure durch Schwefelsäure frei gemacht und dann der Reinigung nach Warren de la Rue unterworfen. Bemerkenswerth war hier die geringe Menge von Verunreinigung, die als braunrother Niederschlag beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether ausfiel.

Die Analyse des sorgfältig getrockneten Farbstoffs ergab diesmal:

Procente: C 53.76, 54.27, 53.98, H 4.80, 4.60, 4.92.

Aus diesen Analysen geht zur Genüge hervor, dass sich die Carminsäure trotz der Behandlung mit Schwefelsäure in ihrer Zusammensetzung nicht geändert hatte, dass demnach ein Carminroth im Sinne von Hlasiwetz und Grabowski nicht existirt.

Nach Feststellung dieser Thatsache war es bedeutungslos geworden, ob in den Filtraten vom Bleilack der zurückgewonnenen Carminsäure ein Zucker würde gefunden werden oder nicht, denn ein solcher könnte nunmehr nicht anders als eine Verunreinigung der Carminsäure von der Extraction der Cochenille her in Betracht kommen¹⁾, keineswegs aber Spaltungsproduct einer glucosidischen Carminsäure sein.

Der Vollständigkeit halber aber haben wir die vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreiten und darauf concentrirten Filtrate noch etwas näher untersucht. Wir fanden, dass dieselben in der Wärme Fehling'sche Lösung stark reduciren²⁾ und mit Phenylhydrazin bei 24stündigem Stehen in einer Wärme von 50° in geringer Menge einen in gelben Nadelchen krystallisirenden Körper abscheiden. Das Aussehen desselben spricht in der That dafür, dass ein Osazon vorliegt, andererseits ist aber nicht ausgeschlossen, dass darin ein Hydrazon eines aldehydischen oder ketonartigen Spaltungsproductes von zersetzten Antheilen der Carminsäure vorliegt. Die Menge desselben war zu unbedeutend, um eine Untersuchung damit vorzunehmen.

¹⁾ Vergl. auch Chem. Zeitung 1893, 92.

²⁾ S. auch Feitler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 136—141.

Prüfung der Cochenille auf Tyrosin und Leucin.
Hermann Schunck¹⁾.

Nach Waren de la Rue (s. fr.) erwähnen das Vorkommen von Tyrosin im Cochenilleextract auch Hlasiwetz und Grabowski in einer kurzen Fussnote²⁾, und stützen sich hierbei wohl auf de la Rue's Angaben. Es schien wünschenswerth, das Tyrosin nochmals zu charakterisiren, seine Identität mit dem Product aus Harn nochmals nachzuweisen und auch den Gehalt im Cochenilleextract festzustellen.

Die Verarbeitung der Cochenille geschah nach den Angaben W. de la Rue's³⁾. Aus 7 kg Cochenille konnten circa 100 g Tyrosin isolirt werden (also etwa 1.4 pCt., während W. de la Rue nur 0.4 pCt. fand). Die Substanz war frei von Leucin und gab beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle voluminöse Aggregate von Nadeln, die beim Trocknen zu einer papierähnlichen verfilzten Masse schwinden und schon äusserlich die grösste Aehnlichkeit mit Harntyrosin haben.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_3N$.

Procente: C 59.66, H 6.07, N 7.73.

Gef. » » 59.47, 59.62, » 6.20, 6.27, » 8.03.

Die Substanz giebt die Piria'sche und die Hoffmann'sche Probe.

Das Tyrosin ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung, die in der Weise gemacht wurde, dass die Substanz fein zerrieben etwa 80 Stunden bei Zimmertemperatur mit Wasser in Berührung gelassen wurde, ergab im Mittel 1:2440. Eine entsprechende Bestimmung von Erlensmeyer und Lipp ergab: 1:2490.

Die Kupferverbindung präsentirt sich in Form flacher Prismen. Eine Kupferbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$

Procente: Cu 14.95.

Gef. » » 15.01.

Das Kupfersalz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, beim Kochen der Lösung tritt Zersetzung unter Abscheidung von Kupferoxyd ein. Ebenso verhält sich Harntyrosinkupfer.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab im Mittel: 1:2540, beim Harntyrosinkupfer 1:2450.

Hofmeister's⁴⁾ abweichende Angabe, wohl auch die Städeler's über Harntyrosin erklären sich vielleicht durch verschiedene Ausführung der Versuche. Ueber die Thatsache, dass die in gut fass-

¹⁾ Dissertation, München 1886, bei F. Straub.

²⁾ Ann. d. Chem. 141, 330. ³⁾ Ann. d. Chem. 64, 36.

⁴⁾ Liebig's Ann. d. Chem. 189, 24.

barer Menge in der Cochenille vorhandene stickstoffhaltige Substanz wirklich Tyrosin ist, wird ein Zweifel nach den vorbeschriebenen Versuchen wohl nicht mehr bestehen. Dagegen blieben alle Versuche, aus den späteren Krystallisationen des Tyrosins oder aus dessen Mutterlaugen Leuciu abzuscheiden, vergeblich.

Darstellung von α - und β -Bromcarmin.

Wir verfahren hierbei im Wesentlichen nach den Angaben von Will und Leymann,¹⁾ wandten jedoch die Lösung des sogenannten Carminroths in fünfprocentiger Verdünnung an, da sich dann das α -Bromcarmin in reinerer Form abscheidet.

Das verwendete Carminroth war theils im hiesigen Laboratorium von Herrn Rampini, theils von der Firma Kahlbaum dargestellt worden. Letztere hatte zweierlei Carminroth übersandt, eines aus in Alkohol löslicher und eines aus in Alkohol unlöslicher Carminsäure. Da indessen beide Präparate in anderer Beziehung keinerlei Unterschied erkennen liessen und Carminroth und Carminsäure nach unseren Untersuchungen identisch sind, so möchten wir die Löslichkeitsunterschiede vorläufig eher auf Beimengungen als auf das Vorhandensein verschiedener Carminsäuren zurückführen.

Bei der Bromirung des Carminroths verarbeiteten wir in der Regel je 50 g in einer Portion. Zu der tiefrothgelben Lösung desselben in der zwanzigfachen Menge fünfprocentiger Essigsäure wurden portionsweise unter Umschütteln 100 g Brom gegeben und die hierdurch braungelb gewordene Flüssigkeit auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis das überschüssige Brom verjagt war. Die Einwirkung des Broms vollzieht sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bromwasserstoff. Wenn alles überschüssige Brom verjagt ist, lässt man erkalten, wobei das α -Bromcarmin sich als ein sandiger, bräunlich-gelber Niederschlag abscheidet. Man lässt die Flüssigkeit zweckmässig über Nacht stehen, um eine möglichst vollständige Abscheidung des α -Bromürs zu erzielen und filtrirt dann. Die Ausbeute an Rohproduct belief sich im Mittel auf 8 pCt. vom Gewichte des angewandten Carminroths. Man kann indess die Ausbeute erheblich steigern, wenn man das Filtrat vom α -Bromcarmin aufs Neue bromirt und so fort als sich bei längerem Stehen der erkalteten Flüssigkeit noch α -Bromür abscheidet. Auf diese Weise erhielten wir in einem Falle aus 100 g Carminroth nahe an 30 g rohes α -Bromür. Diese gute Ausbeute erfolgt aber auf Kosten des β -Bromürs und ist daher diese Steigerung der Ausbeute nicht zu empfehlen, wenn es sich um die Gewinnung von β -Bromür handelt. Das rohe α -Bromür kann durch Umkrystallisiren aus sehr viel Alkohol gereinigt werden, aber

¹⁾ Will und Leymann, diese Berichte 18, 1382.

selbst unter Anwendung von Thierkohle bleibt es in der Regel noch bräunlich gefärbt, während das aus β -Bromür dargestellte (siehe später) mattweiss ist. Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Productes liegt im Mittel bei 248—249°, bei sehr raschem Erhitzen auch einige Grade höher. Die Substanz wird dabei unter vorheriger Bräunung total zersetzt. Die Analyse des α -Bromürs ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 24.39, H 0.81.
Gef. » » 24.15, » 1.14.

Das β -Bromür wird aus dem Filtrate des α -Bromcarmins gewonnen. Giesst man das Filtrat in das mehrfache Volumen Wasser, so fällt ein sehr reichlicher, gelber, amorpher Niederschlag aus, den wir trotz wiederholter Versuche ebenso wenig wie Will und Leymann krystallisirt erhalten konnten. Wir verarbeiteten daher das Product, das nach seiner procentischen Zusammensetzung (vgl. Will und Leymann) dem β -Bromcarmin nicht ferne stehen kann und welches getrocknet etwa dem Gewichte des angewendeten Carminroths entsprach — nach der Vorschrift der obigen Autoren auf das β -Bromür. Zu dem Zwecke trägt man das abfiltrirte und abgepresste Product in etwa das dreifache Gewicht Kalilauge (1 Theil Aetzkali auf 2 Theile Wasser) ein, wobei das Product unter Würmeentwicklung und Schäumen mit tiefbraunrother Farbe theilweise in Lösung geht, während der übrige Theil sich in einen rothen, schlammigen Niederschlag verwandelt. Die Umwandlung ist begleitet von einem charakteristischen, unangenehmen Geruch, dem sich bisweilen der nach Bromoform zugesellt. Wenn die Umwandlung, die man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, beendet ist — lässt man erkalten, saugt den rothen Niederschlag, der das Kalisalz des β -Bromürs darstellt, ab und schlämmt dasselbe zur Reinigung noch einmal in Wasser auf, dann wird abermals abgesaugt und das in Wasser aufgeschlämmte resp. gelöste Salz durch verdünnte Säure zersetzt. Das β -Bromcarmin scheidet sich dann als ein gelber krümeliger Niederschlag aus, der aber noch stark verunreinigt ist. Die Menge des so erhaltenen rohen Productes beträgt nur etwa $\frac{1}{6}$ des verarbeiteten ursprünglichen Niederschlages, der im Gegensatz zu dem β -Bromcarmin in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Der Haupttheil desselben steckt noch in den Filtraten vom Kalisalz des β -Bromürs, aus denen wir noch nichts isoliren konnten. Zur Reinigung wird das Bromür zunächst mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei erhebliche Mengen dunkel gefärbter Verunreinigungen in Lösung gehen, und dann aus Aceton umkrystallisirt, dem einzigen indifferenten Lösungsmittel, in welchem das Bromür leicht oder doch ziemlich leicht löslich ist. Wenn man eine Lösung in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur bereitet und freiwillig verdunsten lässt, so scheidet sich das β -Bromür besonders schön in orangefarbenen Nadeln ab. Den Schmelzpunkt fanden wir im Mittel

bei 238°, während Will und Leymann 232° angeben. Erhitzt man sehr rasch, so findet man den Schmelzpunkt noch einige Grade höher, bis 241. Das Schmelzen erfolgt unter vorheriger Bräunung und unter totaler Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_6Br_3O_4$.

Procente: C 29.98, H 1.13, Br 54.42.

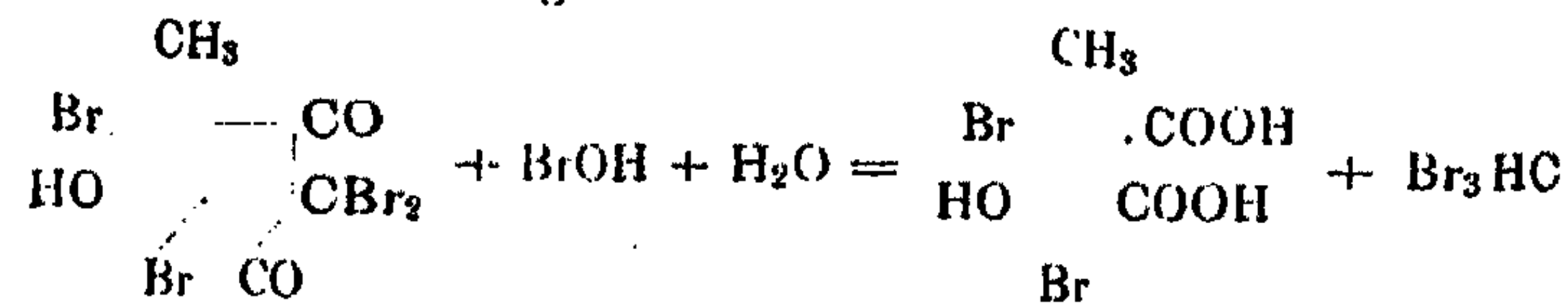
Gef. » » 29.16, » 1.28, » 51.11.

Die Ausbeute an reinem Product beträgt etwa 8--10 pCt. vom Gewicht des Carminroths. Bei der Reinigung schrumpft das Rohproduct auf die Hälfte zusammen. Die Krystallisationsrückstände verarbeitet man zweckmässig auf α -Bromcarmin, indem man dieselben nach einem später zu beschreibenden Verfahren mit Brom behandelt.

Das β -Bromcarmin gleicht im Aussehen und in seinem Verhalten in auffallender Weise dem Bromoxynaphtochinon von Diehl und Merz¹⁾, so dass die Zusammengehörigkeit beider Körper in die Augen springt. Nebenbei sei erwähnt, dass nach unseren Untersuchungen das Bromoxynaphtochinon von Diehl und Merz identisch ist mit dem Bromoxynaphtochinon, das O. Miller aus dem α -Naphtochinon darstellte. Wir liessen die beiden Körper durch Hrn. Rampini vergleichen, und es ergaben sich bei dieser Gelegenheit noch verschiedene bisher unbekannte Derivate des Bromoxynaphtochinons, über die seiner Zeit berichtet werden soll.

Spaltung des α -Bromcarmins durch Sodalösung.

Erwärmt man α -Bromcarmin mit überschüssiger Sodalösung, so löst es sich darin auf und die in den ersten Augenblicken gelb, dann braungelb gefärbte Flüssigkeit geht durch eine Reihe von Missfarben sehr rasch in Purpurroth über; gleichzeitig entweichen Ströme von Bromform. Man darf wohl annehmen, dass die Bildung des Bromforms nach der Gleichung:



verläuft. In der Hauptsache wird indess, wie schon früher erwähnt, ein purpurner Farbstoff von sauren Eigenschaften gebildet, dessen mathematische Constitution wir in der Einleitung angedeutet haben, den wir aber bisher nicht in analysirbarer Form erhalten konnten. Das Verfahren, das wir einschlugen, um die Spaltungsproducte des α -Bromcarmins zu fassen, war folgendes: In einem Kolben, der durch einen Kühler mit einer in Eis stehenden Vorlage verbunden war, wurden nicht zu kleine Mengen von α -Bromcarmin mit etwa

¹⁾ Diehl und Merz, diese Berichte 11, 1066.

der 20-fachen Menge Sodalösung (spec. Gew. 1.066) übergossen und in die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet. Dieselbe färbt sich rasch dunkelpurpurroth und gleichzeitig destillirt Bromoform in die Vorlage, wo es alsbald krystallinisch erstarrt. Sobald die Destillation des Bromoforms aufgehört hat, was sehr rasch eintritt, wird der Wasserdampfstrom unterbrochen und die Flüssigkeit im Kolben nach dem Erkalten angesäuert. Hierbei fällt der oben erwähnte purpurne Farbstoff, der in Wasser völlig unlöslich ist, in reichlicher Menge aus. Er wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, und die Filtrate und Waschwässer werden mit Aether erschöpft. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel mit Neigung zum Krystallisiren. Erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade, so wird es unter Entwicklung von Dampfbläschen allmählich fest und lässt sich nach dem Erkalten leicht zerreiben. Erwärmt man nun die zerriebene Masse mit Wasser, so geht nur der kleinste Theil derselben in Lösung, während der Haupttheil als gelbliches Pulver zurückbleibt. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet zeigt dieses Pulver einen Schmelzpunkt, der wechselnd zwischen 190 — 195° liegt. Das gelbliche Filtrat des Pulvers liefert beim Abdampfen und abermaligem Behandeln mit Wasser noch weitere Mengen hiervon. Der Körper lässt sich aus Aether, in dem er übrigens nur recht schwierig löslich ist, umkrystallisiren. Er schmilzt dann bei 196—196.5°.

Analyse: Ber. für $C_9Br_2O_4H_4$.

Procente: C 32.14, H 1.19, Br 47.62.

Gef. » » 32.44, » 1.64, » 47.6.

Diese Substanz ist nach Schmelzpunkt, Verhalten und Analyse identisch mit dem von Will und Leymann auf anderem Wege dargestellten Methyldibromoxyphthalsäureanhydrid, welches genannte Forscher durch Analysen wie durch eine Reihe von Derivaten sicher charakterisirt haben. Wir fügen an, dass sich das Anhydrid — wenn auch nicht ohne theilweise Zersetzung — sublimiren lässt, dass es bei der Fluoresceïnreaction eine eosinartige Färbung giebt, dass aber die Phenolphthaleïnreaction wie auch schon Will und Leymann beobachteten — mit normaler Färbung verläuft.

Die Substanz lässt sich zwar aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten, es passirte uns indess einmal, als wir etwas zu lange erwärmten, dass nach dem Erkalten nichts mehr auskrystallisirte, sondern beim Abdampfen der alkoholischen Lösung ein Syrup auftrat. Es mochte hier vielleicht eine Estersäure des Phthalsäurederivats entstanden sein, da ja auch die Phthalsäure selbst nach Michael¹⁾ beim Kochen mit Alkohol in ihre Estersäure übergeht. In der That gelang es uns durch eine ziemlich umständliche Behandlung des Syrups,

¹⁾ Michael, Ann. d. Chem. 1, 413.

Lösen in Soda, fractionirtes Ausfällen mit Säure, Aufnehmen mit Aether und Waschen des beim Verdunsten des letzteren zurückbleibenden und theilweise erstarrenden Rückstandes mit Benzol, eine bei 75° schmelzende Säure zu isoliren, die beim Kochen mit Wasser und Abdampfen desselben das ursprüngliche Methylidibromoxyphthalsäureanhydrid erzeugt. Es ist daher besser, dasselbe behufs Reinigung — wie oben erwähnt — aus Aether als aus Alkohol umzukrystallisiren.

Als zweites Spaltungsproduct ergab sich — wie erwähnt — Bromoform.

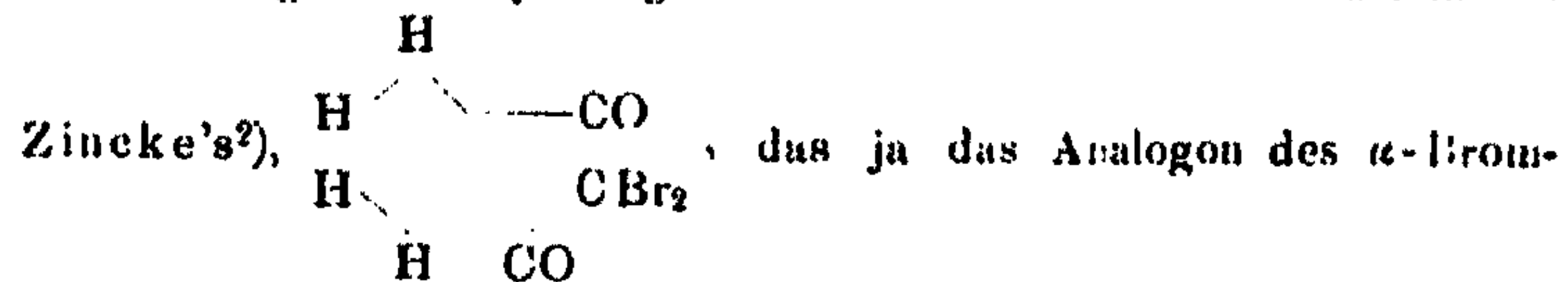
Dasselbe ist völlig rein und zeigte einen Schmelzpunkt von 7–8°. Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwolobow¹⁾ ergab 146–147° (uncorr.) bei 720 mm Barom. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: Br 94.80.

Gef. » » 94.34.

Die Quantität des gebildeten Bromoforms bestimmten wir in der Weise, dass wir das feste Bromoform sammt den (stets nur geringen) Mengen von Condensationswasser aus der Vorlage in eine gewogene Platinschale spülten, nach abermaligem Gefrieren des Bromoforms das überstehende Wasser vorsichtig abgossen und die Reste der Feuchtigkeit mit Filtrirpapier wegnahmen. Wenn man dafür Sorge getragen hat, dass das Bromoform eine möglichst zusammenhängende Masse bildet, so lässt sich das mit grosser Exactheit durchführen. Das Gewicht wird durch abermaliges Wägen der Schale bestimmt. Aus je 5 g α -Bromcarmin erhielten wir 0.3 bis 0.4 g Bromoform und etwa 0.6 g Rohanhydrid. Da auf 1 Mol. des letzteren 1 Mol. Bromoform kommt, so stimmten die erhaltenen Zahlen genügend miteinander überein.

Einen gleichen Spaltungsversuch machten wir mit dem Diketou



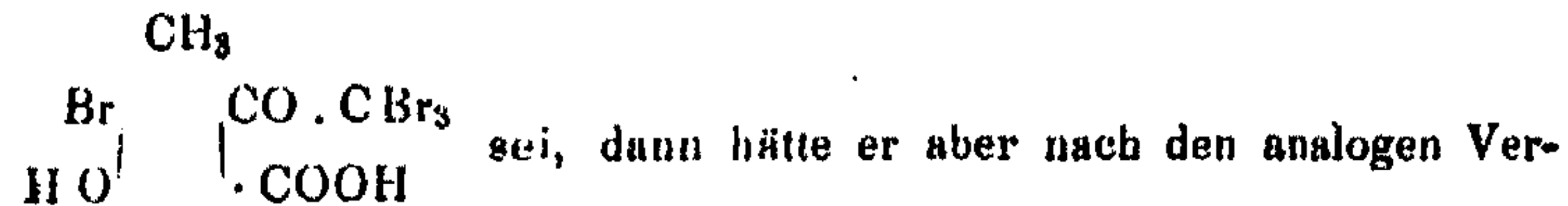
carmins darstellt. Wie zu erwarten, erhielten wir ebenfalls Phtalsäure und Bromoform, dagegen färbte sich der Kolbeninhalt rothgelb, statt purpurroth. Die Hauptreaction verlief wie oben in anderer Richtung, aber die Trennung der hier entstehenden, nicht näher untersuchten Substanzen ist weit schwieriger wie dort, da die beim Ansäuern der Sodalösung neben Phtalsäure frei werdenden Substanzen in Wasser nicht ganz unlöslich sind.

Auch in der Kälte vollzieht sich die Spaltung des α -Bromcarmins durch Sodalösung, beansprucht dann aber eine weit längere Ein-

¹⁾ Siwolobow, diese Berichte 19, 795.

²⁾ Zincke, diese Berichte 21, 2392.

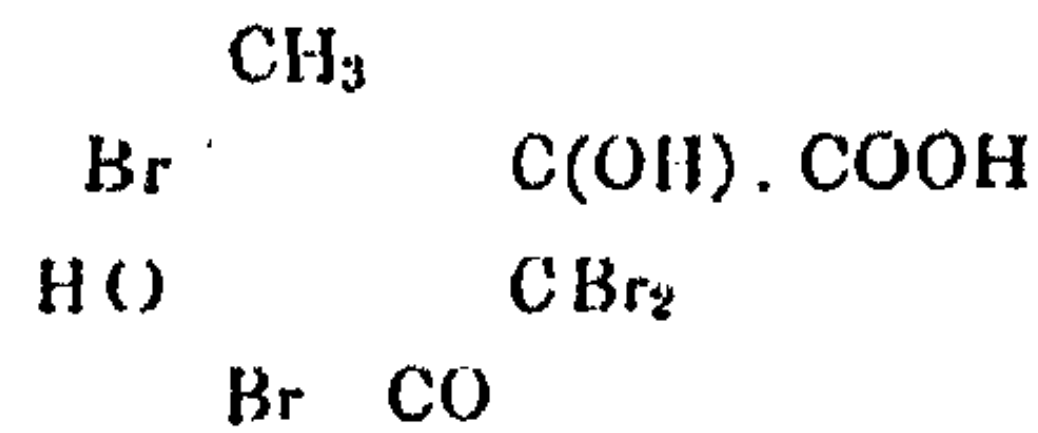
wirkung der Ingredienzien, bei grösseren Mengen mehrere Tage. Das abgespaltene Bromoform ist in diesem Falle mit anderen Körpern verunreinigt, erstarrt nicht in der eisgekühlten Vorlage, und seinem sonst angenehmen Geruch sind widerliche Gerüche beigemischt. Dagegen entsteht die Phtalsäure resp. deren Anhydrid in normaler Weise und kann wie früher isolirt werden. Aus den letzten wässrigen Filtraten der Säure konnte aber noch ein zweiter saurer Körper isolirt werden, von dem wir glaubten, dass er das zwischen α -Bromcarmin und der Phtalsäure von der Form liegende Zwischenproduct:



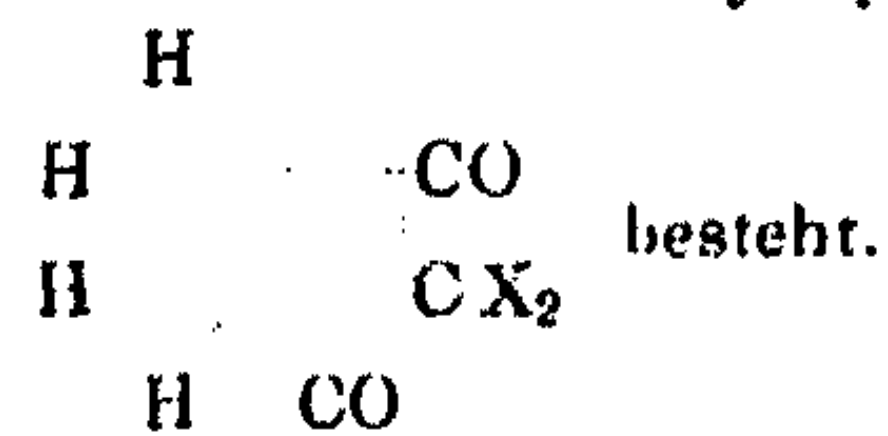
suchen Zincke's¹⁾ beim Erwärmen mit Natronlauge Bromoform und Phtalsäure geben müssen, was nicht der Fall war. Neben dem in der Hauptsache auch hier entstehenden purpurnen Farbstoffe entsteht in geringer Menge noch ein weiterer Körper -- weiss und krystallinisch -- der wahrscheinlich die Leukoverbindung des Farbstoffs ist, denn wenn man ihn in Soda löst, so erscheint eine gelbe, beim Erwärmen aber eine purpurne Färbung, ganz von der Art wie die Lösung des Farbstoffes selbst in Soda. Diesen weissen Körper erhält man im Rückstand, wenn man den obigen purpurnen Farbstoff nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und gutem Trocknen in Aceton löst. Leider entsteht er in so geringer Menge, dass seine genauere Untersuchung bisher nicht möglich war.

Ueberführung von β -Bromcarmin in α -Bromcarmin.

Die Ueberführung des β -Bromcarmins in α -Bromcarmin lässt sich sowohl direct bewerkstelligen, als auch mit Isolirung der als Zwischenproduct auftretenden Indoncarbonsäure von der Form:



sodass also hier ein vollkommener Parallelismus zu den im theoretischen Theil näher erörterten Zincke'schen Umwandlungen von Brom- und Chloroxynaphtochinon in die Indondiketone der Form



¹⁾ Zincke, diese Berichte 21, 2401.

Die directe Ueberführung des β -Bromürs in das α -Bromür gelingt am besten durch Bromirung in essigsaurer Lösung.

Zu einer Suspension von β -Bromür in 50procentiger Essigsäure wird ein Ueberschuss von Brom in ebenfalls 50procentiger Essigsäure gegeben und die Flüssigkeit erwärmt. Das β -Bromür geht hierbei ganz oder fast ganz in Lösung, gleich darauf beginnt aber die Abscheidung des α -Bromürs in Form eines mattweissen Niederschlags. Derselbe war in den von uns untersuchten Fällen nicht völlig rein, sondern enthielt sehr geringe Mengen eines gegen 148° schmelzenden Körpers, der aus Alkohol in dicken farblosen Nadeln erhalten werden konnte. Dieser Körper drückte den Schmelzpunkt des α -Bromürs herab, konnte diesem aber durch Auskochen mit Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, entzogen werden. Das α -Bromür, noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte den richtigen Schmelzpunkt und liess sich durch die Farbenreaction sowie die Bromoformabsplaltung beim Erwärmen mit Sodalösung noch weiter identificiren. Die Umwandlung erfolgt, wie es ja auch die Theorie verlangt, unter Entwicklung von Kohlensäure. Die quantitative Bestimmung derselben führten wir aus, indem wir sie nach dem Trocknen in Kalilauge auffingen, nachdem sie vorher von Brom durch rothen Phosphor und von Bromwasserstoffsäure durch salpetersaures Silber befreit worden war. Es ergaben sich 9.97 pCt. gegen 11.34 pCt. der Theorie. Die geringe Differenz zeigt, dass die Umwandlung keine ganz glatte ist, was ja auch mit den vorstehenden Beobachtungen im Einklange steht. Die Umwandlung lässt sich auch durch überschüssiges Brom in Sodalösung bewirken. Da aber das α -Bromür (s. fr.) gegen Soda empfindlich ist, so erfolgen hierbei leicht weitere Verwandlungen. Wenn man eine essigsaurer Lösung von β -Bromcarmin mit der berechneten Menge Brom behandelt, so lässt sich auch das Zwischenproduct der Umwandlung, die oben formulirte Oxysäure, fassen; hierzu empfiehlt sich aber am besten folgender Weg:

Man übergiesst reines, fein gepulvertes β -Bromcarmin mit Sodalösung (auf 1 Molekül Bromür 2 Molekül Natriumcarbonat) und verdünnt dann mit Wasser so weit, dass das Gewicht der Gesamtlösung das Hundertfache des angewendeten β -Bromürs beträgt. Sollte nicht alles Bromür gelöst sein — Lösung tief rothgelb —, so erwärmt man, kühlt nach erfolgter Lösung ab und lässt nun unter Eiskühlung tropfenweise unter stetem Umschütteln eine Lösung der theoretischen Menge Brom in Wasser (auf 1 Molekül Bromür 1 Molekül Brom) eintropfen. Jeder Tropfen des Bromwassers verursacht an der Einfüllstelle eine Gelbfärbung, die aber beim Umschütteln sofort verschwindet. Ist alles Brom eingetragen, so säuert man an und filtrirt den ausgeschiedenen gelben flockigen Niederschlag, der wesentlich aus kleinen Mengen noch unveränderten β -Bromcarmins besteht, rasch ab. Meist noch während des Filtrirens — sicher aber nach einiger Zeit — fällt

aus dem Filtrat ein weisser, aus Nadelchen bestehender Niederschlag aus, dessen Ausscheidung durch Schütteln sehr beschleunigt werden kann. Dieser Niederschlag repräsentirt eine wasserhaltige Form der Oxyäure. Der Haupttheil derselben bleibt im Filtrat gelöst und muss diesem durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden.

Die aus dem Filtrat auskrystallisirte Säure enthält 3 Mol. Wasser. Ihr Schmelzpunkt wurde bei raschem Erhitzen unter vorheriger Sinterung zu etwa 106° gefunden; desgleichen, wenn man das Capillarröhrchen mit den Schmelzproben direct in heisse Schwefelsäure eintaucht. Das Schmelzen erfolgt in beiden Fällen unter lebhaftem Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit in Folge der Wasserabspaltung. Erhitzt man jedoch sehr langsam von unten auf, so beobachtet man in der Regel in der Nähe des Schmelzpunktes nur eine geringe Sinterung und die in die wasserfreie Form übergegangene Substanz schmilzt dann unter Bräunung und Gasentwicklung gegen 208° , manchmal auch einige Grade tiefer oder höher.

Beim Trocknen im Wasserbad verliert die wasserhaltige Säure rasch die 3 Moleküle Wasser, um dann in Folge einer allmählichen Zersetzung noch weiter — wenn auch sehr langsam — an Gewicht abzunehmen. Eine Probe von 0.3660 g verlor z. B. allmählich 0.0334 g, dann 0.001 g, endlich 0.0004 g an Gewicht. Ber. für 3 Moleküle H_2O 9.12 pCt., gefunden unter Zugrundelegung des ersten Gewichtsverlustes 9.12 pCt.

Eine bei 105° entwässerte Probe ergab:

Analyse: Ber. für $C_{11}Br_4O_6H_6$.

Procento: C	24.53,	H	1.11,	Br	59.48.
Gef. »	» 24.78,	» 1.5,	» 1.35,	» 60.3.	

Die durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether erhaltene Oxyäure (s. oben), welche den Haupttheil bildet, schmilzt beträchtlich höher, als die wasserhaltige Form. In einem Falle wurde 138° gefunden, in andern Fällen tiefer liegende Schmelzpunkte. Diese Form scheint Krystalläther zu enthalten. Man erhält sie rein, wenn man sie in Aether löst und die Lösung bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Es krystallisiren dann farblose, zu Warzen vereinigte, sehr kleine, schmale Blättchen aus, die bei etwa 145° schmelzen. Auch hier macht die Bestimmung des Schmelzpunktes Schwierigkeiten, sofern bei langsamem Erhitzen die Säure öfters nicht schmilzt, sondern nur mehr oder weniger sintert. Mit Sicherheit lässt sich das Schmelzen aber beobachten, wenn man wiederum wie oben die Capillarröhren mit den Schmelzproben direct in Schwefelsäure von 145° eintaucht. Das Schmelzen erfolgt dann unter lebhaftem Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit, die aber gleich darauf wieder erstarrt und dann erst gegen 213 — 216° schmilzt. In der bei 213 — 216° schmelzenden Substanz, die leicht in grösserer Menge zu erhalten ist, wenn man

die bei 145° schmelzende Säure bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt, müssen wir die wasser- und ätherfreie Oxysäure voraussetzen, denn ganz wie die durch Entwässerung erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 208° bildet auch sie die bei 106° schmelzende wasserhaltige Form zurück, wenn man sie in verdünnter Sodalösung auflöst und die Lösung dann ansäuert. Die Differenz in den Schmelzpunkten (208° und 213—216°) sind wir geneigt, auf eine geringe Zersetzung zurückzuführen, die die wasserhaltige Form beim Trocknen durch das entweichende Wasser erfährt. Jedenfalls konnten wir feststellen, dass Kochen mit Wasser von der Oxysäure nicht vertragen wird, sondern zur Zersetzung derselben führt.

Die Oxysäure lässt sich sehr leicht in das α -Bromcarmin überführen und zwar am besten durch Brom in Essigsäure. Man suspendiert die Säure in 50procentiger Essigsäure, setzt eine Lösung von überschüssigem Brom in Essigsäure hinzu und erwärmt, bis das überschüssige Brom entwichen ist. Die Oxysäure geht hierbei unter merkbarer Kohlensäureentwicklung in Lösung, und noch ehe Alles gelöst ist oder gleich darauf erfolgt die Abscheidung des α -Bromcarmins in Form eines gelblichen Niederschlages. Die Substanz, aufangs einen Schmelzpunkt von 254° (bei raschem Erhitzen) zeigend, erniedrigt diesen beim Umkrystallisiren aus Alkohol auf 248—249° (im Mittel). Die Oxydation der Oxysäure mit Chromsäure ist ebenfalls sehr einfach. Man nimmt etwas mehr Chromsäure als der Theorie entspricht und zwar in 50procentiger Essigsäure, giebt dies Oxydationsgemisch zu einer Suspension der Oxysäure in demselben Lösungsmittel und erwärmt. Die Flüssigkeit wird rasch dunkel und die Oxysäure verschwindet allmählich. Alsbald erfolgt die Abscheidung des α -Bromcarmins in bekannter Weise als gelblicher Niederschlag, der dann weiter aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auch durch Oxydation der in Soda gelösten Säure durch Brom kann das α -Bromcarmin erhalten werden.

Beim Eintropfen von Bromwasser scheidet sich sogleich ein gelber Niederschlag ab, der vielleicht das Natronsalz des α -Bromcarmins darstellt. Säuert man nach vollständiger Zugabe des Broms an und verjagt dann letzteres — so weit es im Ueberschuss ist — durch Erwärmen, so erhält man das α -Bromcarmin selbst, das in bekannter Weise (Erwärmen mit Sodalösung) identificirt wurde.

Reduction des β -Bromcarmins in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.

Reines, fein gepulvertes β -Bromcarmin wird in der zwanzigfachen Menge Wassers suspendirt und etwas mehr als die für die Salzbildung nöthige Menge Natronlauge (22procentig) hinzugegeben. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zu erfolgter Lösung und giebt noch so

viel Natronlauge hinzu, dass die Gesamtmenge derselben das halbe Gewicht des angewendeten Wassers beträgt. Hierbei fällt — was übrigens belanglos ist — ein Theil des β -Bromürs in Form seines in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen rothen Natronsalzes aus. Zu der noch warmen Lösung setzt man nun Zinkstaub — auf 5 g Bromür etwa 10 g — und schüttelt. In kürzester Zeit findet dann unter Lösung des Natronsalzes ein Farbenwechsel aus dem tiefen Rothgelb in ein grünstichiges Gelb statt. Die so erhaltene Reductionsflüssigkeit ist sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft und wird — dieser ausgesetzt — an der Oberfläche rasch roth. Schüttelt man um, so verschwindet die Rothfärbung wieder, tritt aber beim Unterbrechen des Schüttelns wieder auf. Nachdem man die Reductionsflüssigkeit noch einige Minuten unter öftigem Umschütteln erwärmt hat, giesst man sie sammt dem überschüssigen Zinkstaub in eine zur Abstumpfung der Natronlauge ausreichende Menge verdünnter Schwefelsäure und nimmt den hierbei ausfallenden grauweissen Niederschlag mit Aether auf. Beim Abdestilliren des Letzteren hinterbleibt ein bräunliches Oel, das alsbald zu einer graugelben Masse erstarrt, die nochmals in Aether gelöst und fractionirt mit Petroläther versetzt von den gröberen Verunreinigungen, die in den ersten Parthien ausfallen, getrennt werden kann. Eine vollkommenere Reinigung gelingt anscheinend, wenn man die aus der ätherischen Lösung mittels Petroläther niedergeschlagenen, weniger stark gefärbten Fällungen in Aceton auflöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es scheidet sich dann nach einigem Stehen ein Niederschlag von wenig gefärbten flachen Nadeln aus, die unter dem Mikroskop gesehen einen durchaus einheitlichen Eindruck machen. Die für die Controlle der Reinheit so wichtige Schmelzpunktbestimmung versagt hier, da das erhaltene Product überhaupt nicht schmilzt, sondern beim Erhitzen nur schwarz wird. Beim Trocknen auf dem Wasserbade erfährt die Substanz einen Gewichtsverlust, der bei 2 Bestimmungen mit Präparaten verschiedener Darstellung ziemlich genau einem Molekül Wasser entspricht, wenn man für die wasserfreie Substanz die Formel $C_{11}Br_2O_4H_2$ zu Grunde legt. Merkwürdigerweise aber gaben die Analysen des getrockneten Productes zwar die richtigen Zahlen für den Wasserstoff, dagegen 1–2 pCt. zu viel Kohlenstoff. — Ein sicheres Resultat wurde endlich durch Acetylirung des erhaltenen Productes erreicht. Wir gingen dabei direct von dem Rohproduct aus, wie man es beim Abdestilliren der ätherischen Auszüge der angesäuerten Reductionsflüssigkeit erhält. Dasselbe wird mit dem fünffachen Gewicht frisch geschmolzenen, essigsauren Natrons und dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrids während dreier Stunden unter Rückfluss im Schwefelsäurebade erhitzt und dann das halbfüssige, halb krystallisirte dunkelbraune Reactionsproduct in das mehrfache Volumen Wasser ge-

gossen. Hierbei geht Alles bis auf die Acetylverbindung in Lösung, die als eine graue, krystallinische Masse zurückbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig oder aus Benzol wird sie schön weiss erhalten und zeigt dann den constanten Schmelzpunkt von 206°.

Analyse: Ber. für $C_{19}O_8Br_2H_{16}$.

Procente: C 42.85, H 3.00, Br 30.07.
Gef. » » 42.45, 42.8, » 3.57, 3.17, » 29.5.

Die erhaltenen Zahlen stimmen demnach mit einem völlig acetylierten Hydrochinon von der Formel



Br OH

Eine Indoncarbonsäureformel für das β -Bromür anzunehmen, gestatten diese Zahlen nicht mehr.

Die Auffassung des Reductionsproductes als ein Naphtohydrochinon stimmt auch mit seinem Verhalten an der Luft. Löst man es nämlich in Natronlauge und setzt diese Lösung der Luft aus, so geht sie aus Gelb sehr rasch in Dunkelrothgelb über und lässt nach einiger Zeit ein röthliches, krystallinisches Natronsalz fallen. Wäscht man dasselbe gut mit mässig concentrirter Natronlauge aus und zersetzt dann die wässrige Lösung mit Salzsäure, so fällt ein gelber Körper aus, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 263—265° erhalten werden konnte. Dieses Product gleicht in seinen Eigenschaften und im Verhalten dem β -Bromcarmin, nur dass es erheblich höher schmilzt. Erwärmt man es in Essigsäure mit überschüssigem Brom, so liefert es α -Bromcarmin, steht demnach in naher Beziehung zum β -Bromcarmin und kann wohl nichts Anderes sein, als das zum Reductionsproduct des β -Bromcarmins gehörige Chinon.

Die von Will und Leymann¹⁾ andeutungsweise beschriebene, vielversprechende Reduction des β -Bromcarmins mit Zinnchlorür und Alkali haben wir ebenfalls ausgeführt. Dabei soll ein der Carminsäure auffallend ähnlicher Farbstoff entstehen. Das können wir nun leider nicht bestätigen. Es tritt zwar, wie zu erwarten, Reduction ein, aber das so erhaltene Reductionsproduct bildet beim Stehen seiner ätherischen Lösung an der Luft keineswegs einen Farbstoff, der mit Alkalien eine der entsprechenden Carminsäurelösung gleichende Lösung gäbe, sondern dieselbe ist dunkelrothgelb, entsprechend der durch den Luftsauerstoff wieder oxydirten Lösung des mit Zinkstaub in alkalischer Flüssigkeit erhaltenen Hydrochinons.

¹⁾ Will und Leymann, diese Berichte 18, 3192.

Eine weitere Untersuchung der Substanz haben wir vorläufig nicht unternommen. Sie stellt sich in dem rohen Zustande, wie wir sie vorläufig in Händen hatten, in Form graugrüner Nadeln dar.

Bei vorstehender Arbeit wurden wir von Hrn. Rampini in dankenswerthester Weise unterstützt.

Berichtigung:

Jahrg. 26, Heft 14, S. 1955, Z. 9 v. o. lies: »schwache schiefe Auslöschung« statt: »schwache Auslöschung«.

Sitzung vom 13. November 1893.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. Prof. Tr. G. G. Poud aus America, der der Sitzung als Gast beiwohnt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Müller, Hermann, Berlin;
Anselm, Fritz, Manchester;
Raikow, Prof. Dr. P., Sofia;
Böhm, Karl, Mannheim;
Morris, Herbert, Manchester;
Riet, Dr. Berthault van der, Halle;
Ryn, Dr. J. J. L. van, Winschoten;
Linder, S. E., Essex;
Siegfried, B., Zofingen;
Hägerty, Fr. E. G., Preston.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Philipps, J., Weseringer- haus 189,	} Amsterdam	} (durch J. H. van't Hoff und H. Gold- schmidt);
Reinders, R. U., Jarphati- park 5,		
Stadt, E., van de, Zaandam, Holland,		
Grab, Hugo, 2 Trinity Str., Cambridge		(durch S. Ruhe- mann und M. Freund);
Rössler, Fritz, Mittelstr. 16, Berlin NW.		(durch O. Piloty und G. Pulvermacher);
Spenzer, Dr. J. G., Zürcherstr. 69,	} Chem. Inst.,	} Strassburg i/E. (durch R. Fittig und Fr. Fichter);
Perrin, Henri,		
Tesse, Theodor,		
Schuchardt, Gustav,		
Glaubitz, Hubert,		
Raillard, Alfred,		

Klöppel, Dr. Edmund, Schenkendorfstr. 8, Leipzig (durch V. Meyer und P. Jacobson);
 Lawrence, H. J., Derflingerstr. 20a, Berlin W. (durch G. Pulvermacher und M. Freund);
 Popovici, Georg, Bukarest (durch A. Kossel und M. Krüger);
 Fersteegen, Dr. Hermann, Lüdenscheid (durch F. Gaess und K. Elbs);
 Kolb, Heinrich, Klingenteichstr. 2, Heidelberg (durch P. Jannasch und K. Auwers);
 Hasse, Robert, Liebigstr. 18, Leipzig
 Schwalbe, Karl, (durch B. Rassow und K. Hagemann);
 Kluge, Fritz, Herrenbergerstr. 26, Tübingen (durch L. Gerngross, August, Langestr. 4, Meyer u. K. Senbert);
 Gradenwitz, Felix, Berlin NW.
 Sebnitzstr. 36, (durch C. Liebermann und E. Täuber).
 Hirsch, Robert, Dorotheenstr. 62,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. v. C. Hell. VI. Bd., Lfrg. 8. (Sieden—Siliciumoxydo). Braunschweig 1893.
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 58. Lfrg. (Thallium—Thiazole). Breslau 1893.
 718. Oebbeke, K. Franz v. Kobell's Tafeln zur Bestimmung der Mineralien. 13. Aufl. München 1894.
 719. Behrens, Th. H. et Léon Bourgeois: Analyse quantitative microchimique. Paris 1893.
 720. Meyer, Victor. Märztage im Kanarischen Archipel. Leipzig 1893.
 438. Reverdin, F. und H. Fulda. Tabellarische Uebersicht der Naphtalin-derivate. (2 Theile). Basel—Genf—Lyon 1894.
 439. Bladin, J. A. Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 l. v.:
 W. Will.

Mittheilungen.

508. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber Veilchenaroma.

(Eingegangen am 1. October; vorgetragen in der Sitzung vom 9. October von Hrn. Tiemann.)

Als Riechstoff ist das Veilchenaroma besonders geschätzt. Ausser den blühenden Veilchen zeigt auch die getrocknete Iriswurzel den charakteristischen Veilchengeruch. Wenn man Veilchen zwischen Wäsche streut, nimmt diese das Aroma an, welches sich darin lange Zeit unverändert hält. Ebenso kann man gepulverte Veilchenwurzeln Monate hindurch der Einwirkung der Atmosphärlinien aussetzen, ohne dass ihr Geruch sich wesentlich ändert. Dieses Verhalten macht es von vornherein wahrscheinlich, dass der Geruch in dem einen wie dem andern Falle von einer einheitlichen, schwer flüchtigen chemischen Verbindung ausgeht. Seit langer Zeit beschäftigt uns das Problem, das Veilchenaroma zu isoliren, seine chemische Natur klarzustellen und die den charakteristischen Veilchengeruch zeigende Substanz möglichst aus einfacher zusammengesetzten Verbindungen wieder aufzubauen.

Die aus diesem Anlass im Berliner Universitäts-Laboratorium vor einer Reihe von Jahren angestellten Versuche belehrten uns bald, dass die Hilfsmittel eines wissenschaftlichen Instituts nicht ausreichen, um die soeben skizzirten Aufgaben zu lösen. Sowohl in den Veilchen als auch in der Iriswurzel befinden sich nur minimale Quantitäten von dem riechenden Princip. Es ist daher ein Grossbetrieb zur Beschaffung der für die Untersuchung erforderlichen Mengen des betreffenden Riechstoffes unentbehrlich. Aus diesem Grunde und zu diesem Zwecke haben wir uns mit den Herren Haarmann & Reimer in Holzminden und de Laire & Co. in Paris vereinigt, welche die Herstellung und fabricatorische Verarbeitung der Ausgangsmaterialien übernommen und dagegen die Nutznussung der Resultate dieser Arbeit erworben haben. Die zum Schutz ihrer industriell verwerthbaren Ergebnisse entnommenen Patente sind daher Eigenthum der genannten beiden Fabriken. Unter solchen Umständen haben wir auch die Einzeluntersuchung in das wissenschaftliche Laboratorium von Haarmann & Reimer verlegen müssen.

Wir haben die Arbeit zu einem vorläufigen Abschluss gebracht und berichten im Folgenden über diejenigen Versuche, welche uns näher an das angestrebte Ziel geführt haben.

Verarbeitung der Iriswurzel.

Das Aroma der Iriswurzel lässt sich nicht durch directe Destillation im Dampfströme übertreiben. Die in grosser Menge vorhandene Stärke verkleistert dabei und verhindert oder beeinträchtigt das Verdampfen der flüchtigen Substanzen. Man muss den Riechstoff zunächst mit einem Lösungsmittel ausziehen, welches die Stärke nicht angreift. Dazu eignen sich Alkohol, Aether, Aceton und Ligroin. Von den in der Wurzel anwesenden Verbindungen löst Alkohol die gesammte Menge des Traubenzuckers, des Irisglucosids¹⁾ (Iridin) und seiner Spaltungsproducte, Irogenin, Iridinsäure u. s. f. Aceton verhält sich ähnlich. Aether und Ligroin entziehen den Riechstoff der Wurzel nicht so vollständig, nehmen aber andere darin vorhandene Körper in kleinerer Anzahl und zum Theil auch in geringerer Menge als Alkohol und Aceton auf. Aether und Ligroin werden daher zweckmässig angewendet, wenn es sich darum handelt, ungeachtet kleiner Gesamtverluste an Aroma, für die Weiterverarbeitung Extracte zu gewinnen, welche möglichst reich an Riechstoff sind.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf ein Aetherextract. Die Destillation des Aetherauszeuges im Dampfstrom bietet keine Schwierigkeiten. Das darin enthaltene Gemenge von Verbindungen wird dadurch in einen mit Wasserdämpfen nicht oder schwer flüchtigen und einen unter diesen Bedingungen flüchtigen Antheil zerlegt. Das Destillat und der Destillationsrückstand werden mit Aether ausgezogen.

a) Nicht- oder schwerflüchtige Bestandtheile des ätherischen Irisextractes.

Dieser Antheil bildet eine zähe, schmierige Masse, welche an verdünnte, ca. zweiprocentige Alkalilauge Myristinsäure, Irogenin, Iridinsäure u. s. f., abgibt. Aus dem aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschiedenen Gemenge wird die Myristinsäure durch Extraction mit Ligroin gewonnen.

Die mit verdünnter Alkalilauge erschöpfte Substanz giebt an Ligroin neutrale Ester der Myristinsäure und Oelsäure ab. Durch lange Zeit fortgesetzte Destillation im Dampfströme lässt sich daraus zuerst der Myristinsäuremethylester und sodann ein Ester der Oelsäure übertreiben. Wir kommen auf diese beiden Verbindungen später zurück. Wenn man den in Ligroin noch löslichen Rückstand von dieser Operation verseift, so erhält man Myristinsäure und einen uerquicklichen, nicht krystallisirbaren, in Ligroin unlöslichen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Alkohol von zähflüssiger Beschaffenheit, welcher später zu einem spröden Harze erstarrt, aus äthylalkoho-

¹⁾ Siehe G. de Laire und Ferd. Tiemann, diese Berichte 26, 2010.

lischer Lösung durch Methylalkohol gefällt wird und nicht weiter untersucht worden ist. Aus dieser alkoholartigen Substanz besteht allem Anschein nach auch der ziemlich erhebliche Rückstand, welcher resultirt, nachdem man den mit Wasserdämpfen nicht oder schwerflüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes mit verdünnter Alkalilauge behandelt und sodann mit Ligroin ausgezogen hat.

b) Flüchtige Bestandtheile des ätherischen Irisextractes.

Dieser Antheil enthält das wohlriechende Oel der Iriswurzel und ausserdem grosse Mengen von Myristinsäure und Myristinsäuremethylester. Oelsäure und ein Ester derselben, Oelsäurealdehyd, sowie übelriechende, vielleicht alkoholartige, nicht näher untersuchte Substanzen kommen darin in untergeordneter Menge vor. Der ätherischen Lösung dieses Gemisches werden die darin vorhandenen, freien organischen Säuren durch Schütteln mit zweiprocentiger Kalilauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschieden. Myristinsäure lässt sich durch Destillation der gefällten Säuren unter vermindertem Druck oder durch Auflösen in heissem, etwas verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten. Der Nachweis der Oelsäure in den schwerer flüchtigen Antheilen des Säuregemisches bezw. den Mutterlauge der Myristinsäure ist durch Darstellung ihres in warmem Aether löslichen Bleisalzes geführt worden.

Unterwirft man die neutralen Bestandtheile des mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheiles des ätherischen Irisextractes einer methodischen fractionirten Destillation im Dampfstrom, so sammeln sich als schwerer übergehende Oele die Ester der Myristinsäure und Oelsäure in den Rückständen immer mehr an. Wenn man aus der ätherischen Lösung dieser Ester die während der Destillation unter dem verseifenden Einfluss des Wasserdampfes gebildeten freien Säuren durch Schütteln mit verdünnter Alkalilauge entfernt, den Aether abdestillirt, das erhaltene Oel in der gleichen Menge Methylalkohols löst und die Lösung in eine Kältemischung stellt, so scheidet sich der

Myristinsäuremethylester, $C_{15}H_{27}CO_2CH_3$,

in grossen Krystallen aus, welche auf einem mit Eis gekühlten Trichter gesammelt und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol weiss erhalten werden. Die Krystalle schmelzen bereits unter 10° zu einem schwach fettartig riechenden Oel, welches unter 751 mm Druck bei 295° siedet und durch Erwärmen mit Alkalilauge äusserst leicht in Methylalkohol und reine, bei 54° schmelzende Myristinsäure zerlegt wird.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{30}O_2$.

Procente: C 74.38, H 12.39.

Gef. » 74.78, » 12.73.

Der zum Zweck der Controle synthetisch dargestellte Myristinsäuremethylester zeigte genau dieselben Eigenschaften.

Ausser dieser Verbindung, welche den Hauptbestandtheil der neutralen Oele in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes bildet, ist darin noch ein Ester der Oelsäure enthalten, welcher bei der Destillation im Dampfstrom zuletzt übergeht. Er zersetzt sich, wenn man versucht, ihn für sich allein zu destilliren und ist daher nicht in analysenreinem Zustande erhalten worden. Durch Verseifen mit Alkalilauge kann daraus unschwer Oelsäure abgeschieden werden, die durch Ueberführung in ihr in warmem Aether lösliches Bleisalz als solche charakterisirt worden ist.

Von diesem Oelsäureester, dem Oelsäurealdehyd und der oben erwähnten, nicht näher untersuchten, vielleicht alkoholartigen Substanz rührt der stechende und unangenehme Nebengeruch her, welcher den bisher in den Handel gebrachten Irispräparaten gewöhnlich noch anhaftet.

Reindarstellung des Irisaromas.

Wenn es sich darum handelt, das Irisaroma zu gewinnen, so braucht man die soeben erwähnten Ester nicht zu isoliren. Man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

Die aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes gewonnenen, neutralen Oele werden in Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem geringen Ueberschuss alkoholischer Kalilauge versetzt. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Verseifung der vorhandenen organischen Säureester im Verlauf weniger Minuten. Giesst man sodann die alkoholische Lösung alsbald in Wasser, so tritt keine Zersetzung des Irisaromas ein. Die alkalische Lösung wird sofort mit Aether erschöpft und der Aetherrückstand der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Irisaroma befindet sich unter den dabei zuerst übergehenden Verbindungen. Indem man diese Operation unter Verwerfen der schwerer flüchtigen Antheile mehrere Male wiederholt, gewinnt man ein Oel, welches zum weitaus grössten Theile aus einem Keton besteht, die charakteristischen Reactionen der Ketone zeigt, aber noch kleine Mengen von fremden, sein Aroma beeinträchtigenden Körpern enthält.

Wenn man das in sorgfältigster Weise von organischen Säuren und ihren Estern befreite Oel mit Wasser und Silberoxyd kocht, so werden Oelsäure und anscheinend auch noch andere aliphatische Säuren in geringen Quantitäten gebildet. Unter den soeben bezeichneten Bedingungen gehen nur Aldehyde leicht in die entsprechenden Säuren über. Man darf mithin aus diesem Befunde folgern, dass Spuren von Oelsäurealdehyd und möglicherweise auch von anderen Aldehyden der höheren aliphatischen Reihen dem indifferenten Oele noch anhaften. Da diese Körper die Reinigung des Irisaromas erschweren, empfiehlt es sich, sie mit Hülfe von schwachen Oxydationsmitteln in Säuren umzuwandeln und die letzteren zu entfernen, bevor

man das Oel weiter verarbeitet. Die Erkenntniss der Ketonnatur des Irisromas hat die Wege gewiesen, welche man bei der weiteren Reinigung desselben einzuschlagen hat.

Eine Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium ist von dem Irisketon ebenso wenig wie von anderen hochmolecularen Ketonen zu erhalten. Das Irisketon giebt aber ebenso leicht wie andere Ketone mit einer Reihe substituierter Ammoniake unter Wasser- austritt Condensationsproducte, von denen viele unter dem Wasser zuführenden Einfluss verdünnter Säuren in ihre Componenten zerlegt werden. Diese Verbindungen sind weniger flüchtig als die Ausgangsmaterialien, einige derselben krystallisiren, andere, wie z. B. die Condensationsproducte des Irisketons mit den Hydrazinbenzoësäuren lösen sich in Alkalilauge u. s. f. Sie können unter Verwerthung dieser Eigenschaften von anhaftenden Verunreinigungen getrennt werden.

Als substituirte Ammoniake kommen in einem solchen Falle in erster Linie immer Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Frage. Bei Einwirkung von Mineralsäuren auf die Oxime der Ketone wird meist ein Theil derselben im Sinne der bekannten Beckmannschen Reaction unter Bildung organischer Basen zerlegt; ein Substanzverlust nach dieser Richtung tritt bei Anwendung der Phenylhydrazone nicht ein.

Will man sich des Phenylhydrazins zur Reinigung des Irisketons bedienen, so verfährt man wie folgt:

Ein Gemisch aus äquimolecularen Mengen von rohem Irisketon¹⁾ und Phenylhydrazin wird einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und sodann der Destillation im Dampfströme unterworfen. Das überschüssige Phenylhydrazin und vorhandene Verunreinigungen gehen über, während das Phenylhydrazon des Irisketons im Destillirgefäss zurückbleibt. Dasselbe bildet ein braunes Oel und wird durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, welche allmählich hinzuzufügen ist, in Phenylhydrazin und Irisketon, das den Namen Iron erhalten hat, zerlegt. Wenn man die Behandlung des rohen Ketons mit schwachen Oxydationsmitteln unterlässt, so erhält man ein Iron, welches beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd noch Spuren von Oelsäure liefert, voraussichtlich also noch Oelsäurealdehyd enthält. Dieser Sachverhalt ist verständlich, da Aldehyde und Ketone sich bei dem angegebenen Reinigungsverfahren gleich verhalten.

Iron, $C_{13}H_{20}O$.

Das aus dem wässrigen Destillat durch Ausziehen mit Aether gewonnene und, wenn erforderlich, nochmals im Dampfströme rectificirte Oel wird im luftverdünnten Raume übergiesdet. Das reine Iron geht

¹⁾ Die Moleculargrösse des Irisketons ergibt sich aus den nachstehenden Versuchen.

unter 16 mm Druck bei 144° über. Es hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.939 und einen Brechungsindex n_D von 1.50113. Es löst sich kaum in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Seine Zusammensetzung entspricht der oben angeführten Formel.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O$.

Procente: C 81.25, H 10.42.

Gef. » » 81.14, 81.02, 80.98, » 10.93, 10.66, 10.72.

Bestimmung der auf Wasserstoff bezogenen Dampfdichte nach A. W. v. Hofmann:

Berechnet 96. Gefunden 99 und 98.5.

Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult in eisessigsaurer Lösung:

Berechnet 192. Gefunden 226.

Molecularrefraction:

Nach der Formel	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot d$	Unter Annahme von zwei Aethylen-
berechnet:		bindungen aus den Brechungsincere-
	60.24.	menten der Atome zusammengestellt:
		59.54.

Iron dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts, in einer 1 cm langen Schicht wurde eine Ablenkung von ca. 40° beobachtet.

Das auf gewöhnlichem Wege hergestellte Ironoxim, $C_{13}H_{20}NOH$, ist ein in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin lösliches Oel. Nach wochenlanger starker Abkühlung hatten sich daraus einmal wenige Krystalle abgeschieden. Wir haben sie benutzt, um etwas grössere Mengen des öligen Ironoxims in den krystallisirten Zustand überzuführen. Dies gelingt auf folgendem Wege: Das ölige Oxim wird in wenig niedrigsiedendem Ligroin gelöst, die Lösung stark abgekühlt und mit einigen Krystallen versetzt. Die Krystallisation erfolgt immer spärlich und sehr langsam. Das nach längerer Zeit abgeschiedene feste Oxim wird auf einem gekühlten Trichter gesammelt, mit wenig stark gekühltem Ligroin ausgewaschen und unter gleichen Bedingungen wiederholt umkrystallisirt. Man gewinnt es so in glänzenden, weissen, bei 121.5° schmelzenden Blättchen. Die Umwandlung ist indessen niemals vollständig; das ölige Ironoxim dürfte daher aus einem Gemenge mehrerer stickstoffisomerer Oxime bestehen.

Analyse des krystallisirten Ironoxims: Ber. für $C_{13}H_{21}NO$.

Procente: C 75.36, H 10.15, N 6.76.

Gef. » » 75.03, 75.02, » 10.63, 10.32, » —

Auch der Stickstoffgehalt der Verbindung ist zweimal auf wenige Zehntel Procente stimmend ermittelt worden¹⁾.

¹⁾ Anmerkung: Ich habe die Aufzeichnungen über die vor etwa fünf Jahren ausgeführten Stickstoffbestimmungen verlegt und kann daher die betreffenden Zahlen nicht anführen.
Ferd. Tiemann.

Bestimmung der Moleculargrösse des krystallisirten Ironoxims in eisessigsaurer Lösung nach Raoult:

Berechnet 207. Gefunden 239.

Das soeben beschriebene feste Ironoxim ist das erste Derivat des Irons, welches wir im krystallisirten Zustande erhalten haben. Zu jener Zeit war dasselbe für die sichere Feststellung der Ironformel von grösster Bedeutung. Die Substanz ist ausserordentlich schwer zugänglich. Schliesslich gelang es aber, davon so viel anzusammeln, dass daraus manipuirbare Mengen von Iron regenerirt werden konnten. Das so hergestellte Iron zeigte alle Eigenschaften des anderweitig sorgfältig gereinigten Irons und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Ber. für $C_{13}H_{20}O$.

Procente: C	81.25	H	10.42,
Gef. »	» 80.95, 81.20,	»	10.60, 10.62.

Das Ironoxim ist durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht in ein Nitril überzuführen und wird, wie schon bemerkt, durch stärkere Mineralsäuren im Sinne der Beckmann'schen Reaction unter Bildung einer Base zerlegt. Das eine wie das andere Verhalten lässt ersehen, dass die Substanz das Oxim eines Ketons ist.

Das Iron ist ein Methylketon. Seine Formel kann demnach in $C_{11}H_{17} \cdot CO \cdot CH_3$ zerlegt werden. Bei dem Schütteln des Irons mit einer erwärmten Lösung von Natriumhypochlorit wird das Methyl der Gruppe $CO \cdot CH_3$ als Chloroform abgespalten. Die gleichzeitig entstehende Säure $C_{11}H_{17}CO_2H$ ist immer mit einer chlorhaltigen Säure verunreinigt und bildet einen dickflüssigen Syrup. Die Calciumbestimmung in ihrem Calciumsalz hat einen nur annähernd stimmenden Werth ergeben. Die Reinigung der Säure bietet so grosse Schwierigkeiten, dass wir von der weiteren Untersuchung derselben abgesehen haben.

Das Phenylhydrazon des Irons ist bislang nur als gelbbraunes Oel erhalten worden. Einige Derivate des Phenylhydrazins, z. B. die *p*-Hydrazinbenzoësäure, geben dagegen mit Iron feste, sehr beständige Condensationsproducte.

Die behufs Ausbildung einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Irons unternommenen Versuche sind noch nicht abgeschlossen; wir gedenken, darauf später zurückzukommen. Eine annähernde Schätzung des Gehaltes der Iriswurzeln an Aroma gestatten jedoch die nach dieser Richtung bereits gemachten Beobachtungen. Im Verlauf dieser Untersuchung sind Wurzeln verarbeitet worden, welche in 100 kg nicht mehr als 8—9 g Iron enthalten können, und andere, welche in 100 kg ca. 30 g Iron enthalten müssen.

Der Geruch des reinen Irons ist scharf und im concentrirten Zustande anscheinend völlig verschieden von dem der Veilchen. Der

Veilchengeruch tritt aber in deutlichster Weise hervor, wenn man Iron in einer grossen Menge Alkohols löst und das Lösungsmittel an der Luft verdunsten lässt. Dabei entdeckt der Geruchsinn leicht noch Verunreinigungen des Irons, welche sich auf chemischem Wege nicht mehr nachweisen lassen.

Leider stumpft dieser Sinn sehr rasch ab, so dass von ein und derselben Person an einem Tage nur wenige zuverlässige Geruchsproben angestellt werden können.

Die Schwierigkeiten, welche die Industrie der Riechstoffe zu bewältigen hat, liegen namentlich darin, dass sie die Reinigung ihrer Producte, insofern dabei riechende Beimengungen in Frage kommen, über die sogenannte chemische Reinheit hinaus soweit zu treiben hat, bis auch die Riechproben befriedigende Ergebnisse liefern.

Iron, $C_{13}H_{18}$.

Das Iron spaltet ein Molekül Wasser ab und geht in einen Kohlenwasserstoff, den wir Iron nennen, über, wenn man es mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor 10–12 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt.

Man wendet auf 30 Th. Iron, 100 Th. Jodwasserstoffsäure von 1.7 Volumgewicht, 75 Th. Wasser und 2.3 Th. amorphen Phosphors an. Das Reactionsproduct wird im Dampfstrom abgeblasen und dem Destillat durch Aether entzogen. Der Rückstand von der mit Kalilauge gewaschenen ätherischen Lösung wird über Natrium im luftverdünnten Raume rectificirt. Das gebildete Iron geht unter 9 mm Druck bei $113-115^{\circ}$ über. Es ist ein farbloses, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches Oel, von 0.9402 Volumgewicht bei 20° . Der Brechungsindex n_D des Irons beträgt 1.5274. Der Kohlenwasserstoff verharzt allmählich beim Stehen an der Luft, verbrennt mit russender Flamme, entfärbt in essigsaurer Lösung Brom sofort, wird von concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen, verbindet sich aber nicht mit Pikrinsäure. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure entstehen Nitroproducte, welche den eigenartigen Moschusgeruch der monoalkylirten, mehrfach nitrirten Cymole zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}$.

Procente: C 89.65

H 10.35.

Gef. » » 88.61, 88.58, 88.94, » 10.68, 10.67, 10.64

Molecularrefraction:

Nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$
berechnet:
56.93.

Unter Annahme von zwei Aethylenbindungen aus den Brechungsincrementen der Atome zusammengestellt:
56.52.

Oxydationsproducte des Irens.

Wenn man Iron mit Oxydationsmitteln wie Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. f. behandelt, so wird das Molekül dieses Ketons unter Bildung von gesättigten aliphatischen Säuren der niedrigen Kohlenstoffreihe, unter denen sich je nach den bei der Oxydation inne gehaltenen Bedingungen wechselnde Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Isobuttersäure und wahrscheinlich auch von Isovaleriansäure befinden, weitgehend zertrümmert. Das Entstehen dieses Säuregemisches liefert keine zuverlässigen Aufschlüsse über die Constitution des Irens.

Wenn man dagegen Iren mit Chromsäure- oder Kaliumpermanganatlösung unter bestimmten Bedingungen vorsichtig oxydirt, so werden Producte erhalten, welche noch in einfachen Beziehungen zu diesem Kohlenwasserstoff stehen.

Trioxydehydroiren, C₁₃H₁₆O₃.

Behufs Umwandlung des Irens in diese Verbindung verfährt man, wie folgt:

Man löst Chromsäure in wenig Wasser, versetzt diese Lösung mit Eisessig und fügt dazu sehr allmählich und in kleinen Portionen die eisessigsäure Auflösung des Irens. Man überlässt das Gemisch mehrere Stunden sich selbst und führt sodann die Oxydation weiter, indem man die Flüssigkeit 5—10 Minuten lang auf 50—60° erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man die grüne Lösung in Wasser und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit einer Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, um daraus die vom Aether aufgenommene Essigsäure und geringe Mengen bei der Oxydation gebildeter organischer Säuren zu entfernen. Aus der so gereinigten ätherischen Lösung nimmt Kalilauge beim Schütteln wesentlich nur Trioxydehydroiren, das erste fassbare Oxydationsproduct des Irens auf, während im Aether ein, aus Iren und vielleicht auch Dehydroiren C₁₃H₁₆¹⁾ bestehendes, neutrales Oel zurückbleibt. Dasselbe wird immer wieder der gleichen Oxydation und Behandlung unterworfen und giebt dabei neue Mengen von Trioxydehydroiren. Geht man z. B. von 4 g Iren aus, so liefert noch die siebente Oxydation nicht zu vernachlässigende Mengen von dieser Verbindung.

Das Trioxydehydroiren hat, wie man sieht, schwach saure Eigenschaften. Um die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Verbindung weiter zu reinigen, löst man sie in überschüssigem Natriumcarbonat und schüttelt diese Lösung behufs Abtrennung der noch vorhandenen Verunreinigungen wiederholt mit Aether aus. Man verjagt den gelösten Aether durch Erhitzen aus

¹⁾ Siehe später.

der wässerigen sodahaltigen Flüssigkeit und übersättigt sie mit Kohlensäure, welche das Trioxydehydroiren in Freiheit setzt.

Die durch Ausäthern isolirte und aus Benzol umkrystallisirte Verbindung bildet stark lichtbrechende, bei 154 — 155° schmelzende Rhomboëder. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in siedendem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform, wird aber von kaltem Ligroin nicht aufgenommen und giebt beim Verdampfen ihrer Lösung in überschüssiger Natronlauge ein krystallisirendes Natriumsalz.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_3$.

Procente: C 70.90, H 7.27.

Gef. » » 70.81, 70.61, 70.60, » 7.31, 7.29.

Iregenondicarbonsäure, $C_{13}H_{14}O_5$,

wird erhalten, indem man Trioxydehydroiren in heisser Sodalösung aufnimmt, die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur erkalten lässt und mit soviel stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt, dass auf 1 Mol. Trioxydehydroiren 3 Atome zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs kommen. Man lässt das Gemisch unter zeitweiligem Zusatz von etwas Essigsäure 48 Stunden stehen, entfernt die letzte Spur unverbrauchten Kaliumpermanganats durch einen Tropfen Natriumbisulfidlösung, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Der Aetherrückstand wird mit Benzol behufs Entfernung kleiner Mengen unverändert gebliebenen Trioxydehydroirens gekocht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene starke Säure bildet, je nachdem sie sich schnell oder langsam ausscheidet, kurze Nadeln oder deutliche schiefe Prismen vom Schmelzpunkt 227°, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_5$.

Procente: C 62.40, H 5.60.

Gef. » » 62.32, 62.29, » 5.72, 5.74.

Die später erörterte Constitution dieser Ketondicarbonsäure erhellt aus ihrer Umwandlung in das nachstehend beschriebene weitere Oxydationsproduct des Irens.

Iregenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$

wird aus der soeben angeführten Säure und dem Trioxydehydroiren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die Auflösung des Trioxydehydroirens in Natronlauge entfärbt beim Erwärmen Chamäleonlösung schnell, bis diese auf 1 Mol. Trioxydehydroiren 6 Atome Sauerstoff abgegeben hat. Die aus der vom Manganschlamm abfiltrirten alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Verbindung wird leicht von saurem schwefligsaurem Natrium aufgenommen und geht da-

mit eine in wässriger Lösung beständige Doppelverbindung ein. Sie kann durch Ausschütteln der Bisulfidlösung mit Aether von den letzten Spuren anhaftender Verunreinigungen befreit werden. Die neue Säure wird durch dieses Verhalten als Ketonensäure gekennzeichnet. Die aus der Doppelverbindung durch überschüssige Schwefelsäure in Freiheit gesetzte und durch Ausäthern isolirte Säure scheidet sich bei längerem Stehen ihrer concentrirten, wässrigen, auf mindestens 5° abgekühlten Lösung in körnigen, krystallwasserhaltigen Prismen aus, welche das Krystallwasser bei 110° verlieren und bei 227° unter Aufbrausen und Zersetzung schmelzen.

Die Iregenontricarbonsäure löst sich leicht in Wasser von Zimmertemperatur, Alkohol wie Aether auf und ist unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit Phenylhydrazin giebt sie ein in Wasser unlösliches, amorphes Condensationsproduct.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für $C_{13}H_{12}O_7$.

Procente: C 55.72, H 4.28.

Gef. " " 55.21, " 4.43.

Von den Salzen der Iregenontricarbonsäure ist das zweibasische Baryumsalz $BaC_{13}H_{10}O_7$ leicht krystallisirt zu erhalten.

Baryumbestimmung: Ber. Procente: Ba 33.62.

Gef. " " 33.01.

Um die Anzahl der im Molekül der Säure vorhandenen Carboxyle zu bestimmen, ist ihr Trimethylester, $C_{10}H_9O(CO_2CH_3)_3$, durch Einleiten von Salzsäure in ihre methylalkoholische Lösung dargestellt worden. Derselbe wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroin in derben, bei 127 — 128° schmelzenden Krystallen gefällt, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}O_7$.

Procente: C 59.62, H 5.59.

Gef. " " 59.51, " 5.70.

Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6^1$).

Diese Säure entsteht immer als Endproduct, wenn man Iren zuerst mit schwachen und sodann mit starken Oxydationsmitteln behandelt, oder wenn man Trioxydehydroiren, Iregondicarbonsäure oder Iregenontricarbonsäure energisch oxydirt. Die zuletzt erwähnte Verbindung geht bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser in das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure über, aus welchem diese durch Auflösen desselben in Alkalilauge und Fällen der alkalischen Lösung mit Mineralsäuren unschwer gewonnen werden kann.

¹⁾ Dieser Name ist gewählt worden, um dadurch zum Ausdruck zu bringen, dass die so bezeichnete Säure ein Oxydationsproduct sowohl des Irens als auch des später beschriebenen Ionens ist.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Ioniregentricarbonsäure krystallisirt in weissen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie Alkohol und Aether, wird aber von Benzol und Ligroin nicht aufgenommen. Sie verliert gegen 150° ein Molekül Wasser und verwandelt sich in ihr Anhydrid. Die Salze der Säure krystallisiren gut. Bei der trocknen Destillation ihres dreibasischen Silbersalzes wird allem Anschein nach Isopropylbenzol abgespalten. Die Ioniregentricarbonsäure ist eine ausserordentlich beständige Verbindung. Man kann sie lange Zeit mit starken Oxydationsmitteln erhitzen, ohne dass sie zersetzt oder umgewandelt wird; sie scheidet sich aus einer erwärmten Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei dem Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus und ihr Anhydrid geht bei hoher Temperatur völlig unzersetzt über.

Analyse der freien Säure: Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 56.91, 5738, » 4.91, 4.84.

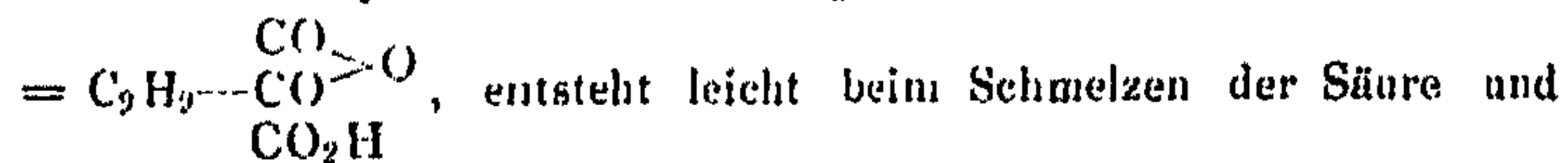
Der Trimethylester der Ioniregentricarbonsäure, $C_9H_9(CO_2CH_3)_3$, auf bekanntem Wege hergestellt, krystallisirt aus warmem Ligroin in farblosen, bei 93° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}O_6$.

Procente: C 61.23, H 6.12.

Gef. » » 61.33, » 6.29.

Das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{10}O_5$



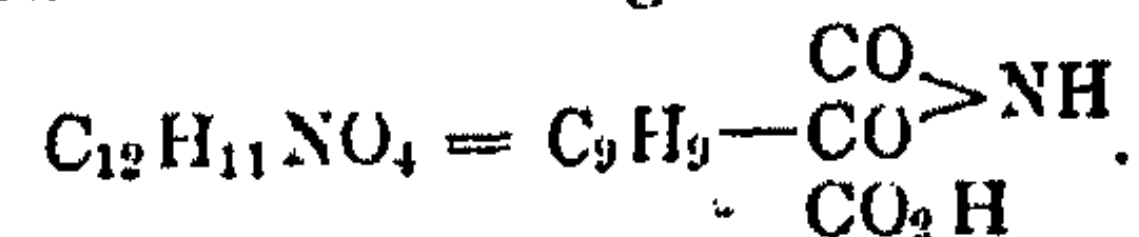
wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, in welchem die unveränderte Säure unlöslich ist, in weissen, wie schon bemerkt, bei 214° schmelzenden Blättchen gewonnen. Das Anhydrid enthält noch eine freie Carboxylgruppe und löst sich daher selbst in kalter Sodalösung unter Aufbrausen auf.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_5$.

Procente: C 61.54, H 4.27.

Gef. » » 61.54, » 4.44.

Imidsäure aus Ioniregentricarbonsäure,



Das Ammoniaksalz der Ioniregentricarbonsäure bleibt als weisse Krystallmasse zurück, wenn man die Auflösung der Säure in überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade verdampft. Wenn man das Ammoniaksalz im Kohlensäurestrom der trocknen Destillation unterwirft, so geht es in die entsprechende Imidsäure über. Das aus weissen Nadeln bestehende Sublimat wird zur Reinigung in verdünnt-

tem Ammoniak gelöst und nach dem Entfärben der Lösung durch Thierkohle mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Die so erhaltene Imidsäure bildet ein weisses, krystallinisches, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches über 300° schmilzt und, wenige Grade höher erhitzt, siedet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_4$.

Procente: C 61.80, H 4.72, N 6.01.

Gef. » » 61.72, » 4.78, » 6.18.

Silbersalz der vorstehenden Imidsäure, $C_9H_9 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagup \text{CO} \end{array} \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{Ag}$.

Dasselbe wird erhalten, indem man die Imidsäure in verdünntem Ammoniak löst, die Lösung genau mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitrat fällt. Es bildet ein weisses Pulver, welches sich am Licht nur schwach rosa färbt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}AgNO_4$.

Procente: Ag 31.76.

Gef. » » 31.66.

Dimethylhomophthalsäureimid, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \diagup \text{CO} \end{array} \text{NH}$.

Das soeben beschriebene Silbersalz geht bei der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom unter Kohlensäureabspaltung in das von S. Gabriel¹⁾ zuerst dargestellte Imid der Dimethylhomophthalsäure über. Man muss ein scharf getrocknetes Präparat zu dieser Operation anwenden, sowie schnell und stark erhitzen, da dabei sonst viel von der unveränderten Imidsäure zurückgewonnen wird. Man löst das Sublimat in Aether, nimmt den beim Verdampfen des Aethers erhaltenen Rückstand in Natronlauge auf und fällt die alkalische Lösung mit Salmiak. Das durch Ausschütteln mit Aether isolirte Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin vom Siedepunkt 60–80°²⁾ in weissen, bei 118° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester lösen. Hr. S. Gabriel, welcher den Schmelzpunkt der Verbindung etwas höher bei 119–120° angiebt, hat die Güte gehabt, uns eine von ihm bereitete Probe derselben zur Verfügung zu stellen; bei dem vorgenommenen Vergleich haben sich die beiden Dimethylhomophthalimide verschiedener Herkunft als völlig identisch erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$.

Procente: C 69.84, H 5.82, N 7.41.

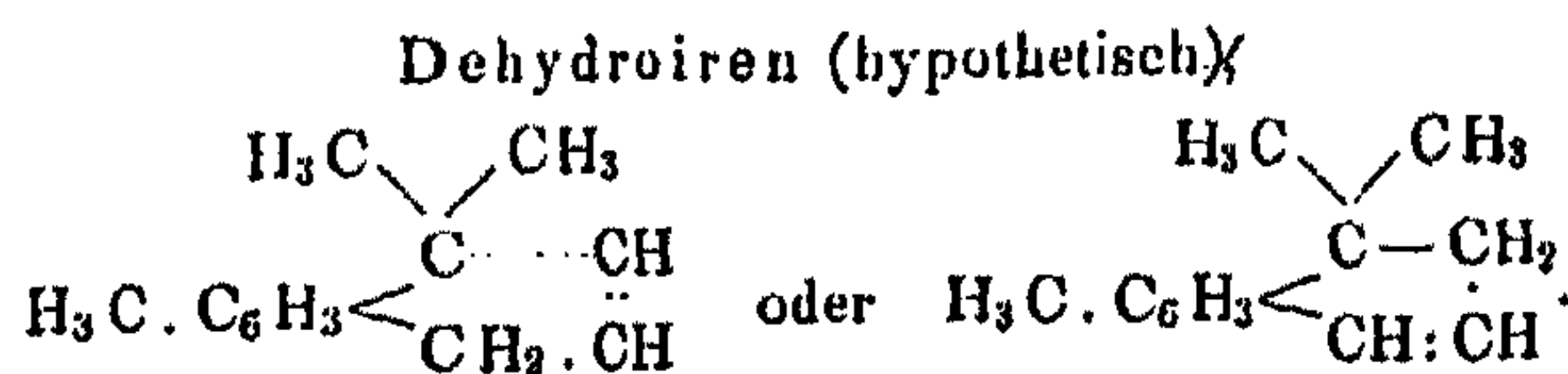
Gef. » » 69.93, » 5.83, » 7.65.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1198.

²⁾ Ein niedriger siedendes Ligroin darf man zum Umkrystallisiren des Dimethylhomophthalimids nicht anwenden, da es darin unlöslich ist.

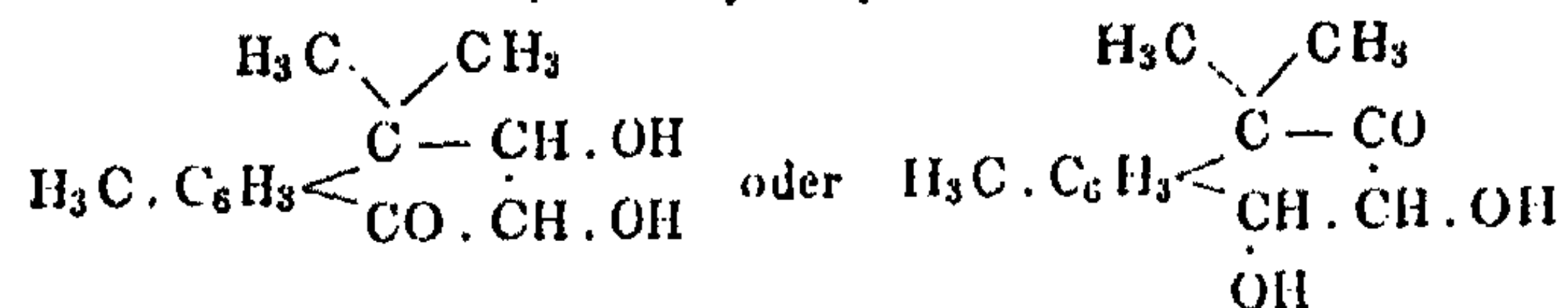
Constitution der Oxydationsproducte des Irens.

Durch den zuletzt angeführten Versuch sind die Oxydationsproducte des Irens scharf als Benzolabkömmlinge charakterisirt worden. Aus ihrer Zusammensetzung erhellt, dass sie alle Derivate eines hypothetischen, nach der Formel $C_{13}H_{16}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs, eines im Benzolkern methylirten und im ungesättigten alicyclischen Kern an ein und demselben Kohlenstoffatom dimethylirten Dihydronaphthalins sind. Für diesen Kohlenwasserstoff kommen abgesehen von der Stellung des Methyls im Benzolkern zunächst noch die beiden folgenden Formeln in Frage, da sich aus den bislaog erörterten Versuchsergebnissen keine zuverlässigen Anhaltspunkte ergeben, um daraus die Lage der Aethylenbindung in dem ungesättigten alicyclischen Ringe zu folgern.

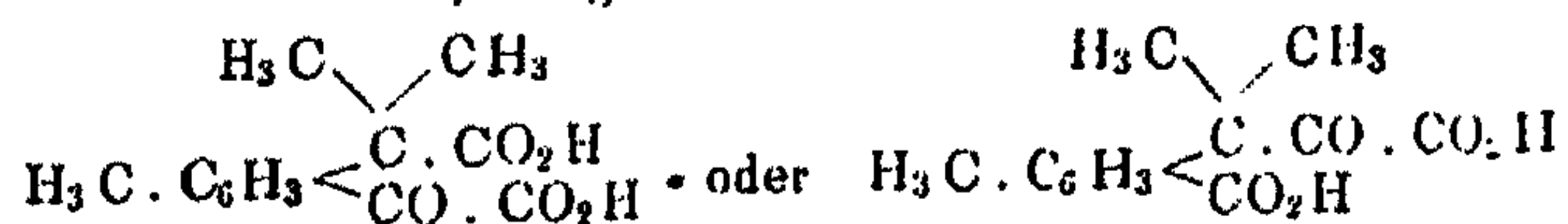


Dementsprechend sind für die drei intermediären Oxydationsproducte Trioxydehydroiren, Iregenondicarbonsäure und Iregenontricarbonsäure auch je zwei Formeln in Betracht zu ziehen, nämlich für:

1) Trioxydehydroiren,

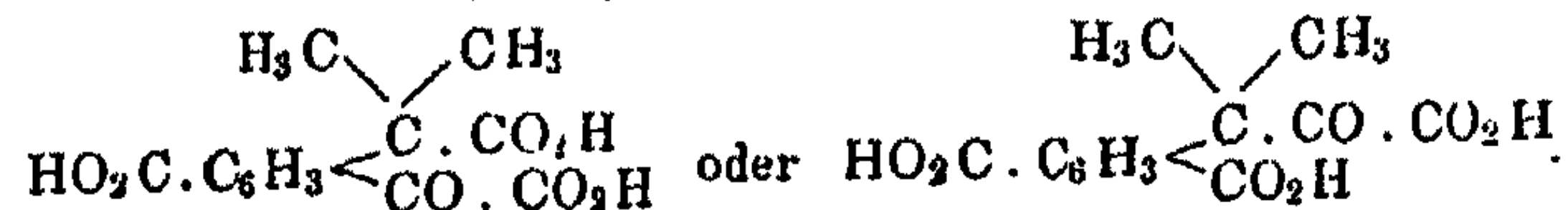


2) Iregenondicarbonsäure,



und

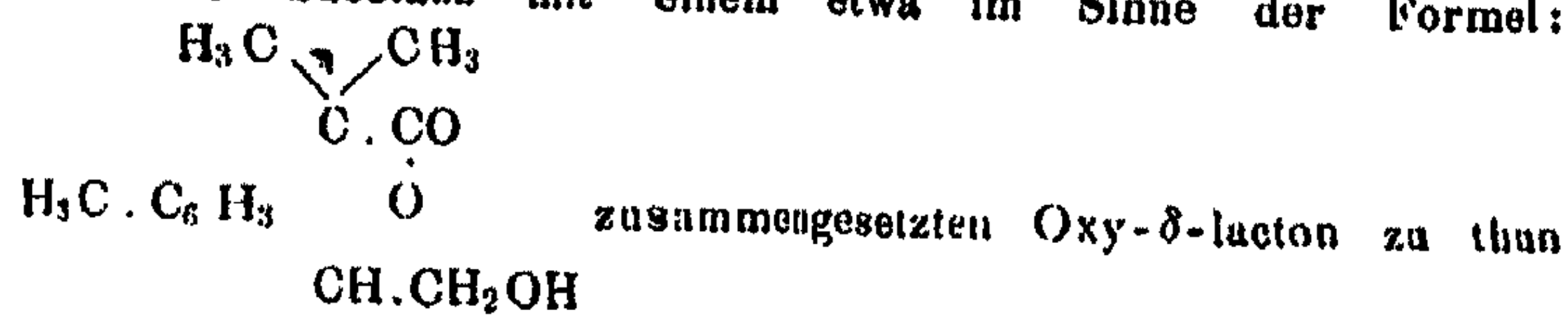
3) Iregenontricarbonsäure,



Bezüglich des Trioxydehydroirens bemerken wir noch Folgendes:

Die Bildungsweise und die Eigenschaften dieser Verbindung lassen die Annahme, sie entstehe aus Dehydroiren durch Anlagerung von zwei Hydroxylen an das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar des ungesättigten alicyclischen Ringes und durch Oxydation der darin befindlichen Methylengruppe zu einer Carbonylgruppe, als die einfachste

und wahrscheinlichste erscheinen. Zuerst hatten wir vermuthet, es in dieser Substanz mit einem etwa im Sinne der Formel:



zu haben. Wir sind von dieser Ansicht zurückgekommen, weil die unter der Einwirkung oxydirender Agentien erfolgende Bildung des Trioxydehydroirens mit einer derartigen Aufspaltung des alicyclischen Dehydroirenringes nicht ungezwungen in Einklang zu bringen ist.

Die für die übrigen Verbindungen aufgestellten Formeln bedürfen der weiteren Erläuterung nicht.

4) Ioniregentricarbonsäure

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \diagdown \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} (1) \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{H} (2) \end{array}$$
 kann nur nach der Formel $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ zusammengesetzt sein, da sie auf dem oben geschilderten, indirecten Wege unter Kohlensäureabspaltung in Dimethylhomophitalsäure umzuwandeln ist.

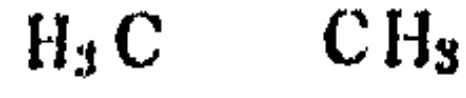
Rückschlüsse aus den vorstehenden Versuchen auf die chemische Natur von Iren und Iron.

a) Iren.

Dehydroiren leitet sich von einem dihydrierten und Iren von einem tetrahydrierten Naphtalin ab, welche beide zwei mit einander verbundene Ringe enthalten. Aus dem Abbau des Ireus ergibt sich, dass von den drei in diesem Kohlenwasserstoff vorhandenen Methylgruppen die zwei an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen dem einen und die dritte dem anderen Ringe angehören. Iren verhält sich wie ein Terpen und nicht wie ein, in dem einen Ringe tetrahydriertes Naphtalin mit fertig gebildetem Benzolkern. Es verharzt allmählich an der Luft, addirt begierig Brom und lässt sich nicht wie alkylirte Benzole glatt aboxydiren, sondern nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen in Benzolderivate überführen.

Aus diesem Verhalten folgt, dass Iren als Dehydroiren aufzufassen ist, in welchem eine der drei doppelten Bindungen seines Benzolkerns durch zwei herangetretene Wasserstoffatome zu einer einfachen Bindung aufgelöst ist. Die bisher erörterten Versuche entscheiden nicht, an welchen Kohlenstoffatomen in dem dihydrierten, ausserdem durch die alleinstehende Methylgruppe gekennzeichneten Benzolringe des Ireus die betreffenden beiden Wasserstoffatome haften. Auch die Stellung der soeben erwähnten Methylgruppe in diesem

Ringe steht nicht von vornherein fest. Zwar deutet die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Iren beobachtete Bildung aromatischer Nitroproducte, welche die Eigenschaften der nitrirten, monoalkyirten Cymole haben, darauf hin, dass die alleinstehende Methylgruppe,

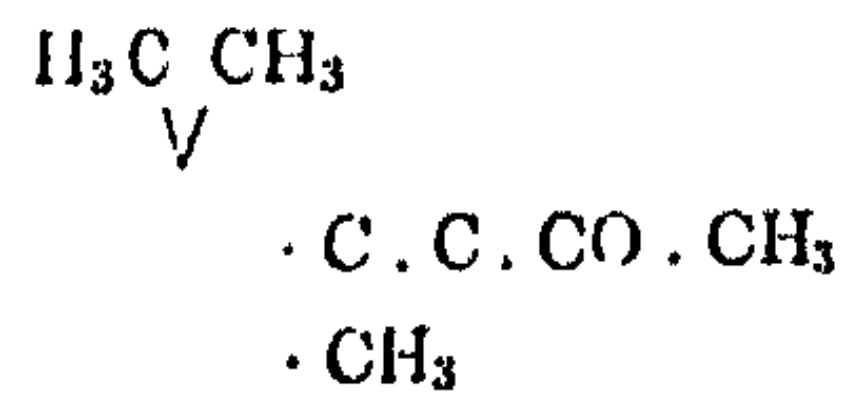


wie das Schema: H_3C es zum Ausdruck bringt, sich

in der Parabeziehung zu der Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ befindet. Mit dieser Annahme steht auch die Schwerlöslichkeit und Schwerschmelzbarkeit der Imidsäure aus Ioniregentricarbonsäure im Einklang. Mehr als Vermuthungen kann man aber auf solche Anhaltspunkte nicht gründen. Die soeben aufgeworfene Frage hätte allerdings durch den Abbau der Irenondicarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$, (siehe die für dieselbe in Frage kommenden Constitutionsformeln) zu einem Propylmethylbenzol entschieden werden können; wir haben aber von der genannten, schwer zugänglichen Säure leider noch nicht genügende Mengen zur Ausführung dieses Versuches gewonnen.

b) Iren.

Iren enthält zwei mit einander verbundene Ringe. Der eine derselben schliesst sich erst bei dem Uebergange von Iren in Iren. An der Bildung des zweiten Ireuringes ist die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ des Irens betheilig, von welcher das alleinstehende Methyl in dem dadurch charakterisirten, dihydrirten Benzolring des Irens her stammt. Der ursprüngliche Ireoring kann mithin nur derjenige im Iren befindliche Ring sein, welcher durch zwei an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Methyle gekennzeichnet ist. Die beiden für Dehydroiren in Betracht gezogenen Formeln lassen ersehen, wie dieser Ring zusammengesetzt sein kann. Wenn die oben bezüglich der Stellungsbeziehung des alleinstehenden Methyls zu der Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ im Irenmolekül geäußerte Vermuthung zutrifft, so hat man bei der weiteren Prüfung der Constitution des Irens besonders das Skelett:



in Betracht zu ziehen.

Noch ehe die Untersuchung so weit gediehen war, haben wir uns bemüht, auch auf synthetischem Wege Aufklärungen über das

Iron und seine Abkömmlinge zu erlangen. Versuche, bei denen wir von dem Citral ausgegangen sind, haben weitere Aufschlüsse gegeben.

Synthetische Versuche.

Das von der Fabrik ätherischer Oele in Firma Schimmel & Co. in Leipzig im Citronen- und Lemongrasöl aufgefunden und von F. W. Semmler zuerst durch Oxydation von Geraniol erhaltene Citral, $C_{10}H_{16}O$, ist ein, wie es scheint, in den wohlriechenden Pflanzen des Oeften vorkommender Aldehyd. F. W. Semmler hat dargethan, dass Citral unter der Einwirkung von Kaliumhydrogensulfat Wasser abspaltet und in Cymol übergeht. Er hat auf Grund dieser Umwandlung sowie des optischen Verhaltens des zugehörigen Alkohols für das Citral die Formel: $\overset{1}{CH_3} \cdot \underset{\overset{2}{CH_3}}{\underset{|}{CH}} \cdot \overset{3}{CH_2} \cdot \overset{4}{CH} : \overset{5}{CH} \cdot \overset{6}{C} : \overset{7}{CH} \cdot \overset{8}{COH}$ aufgestellt.

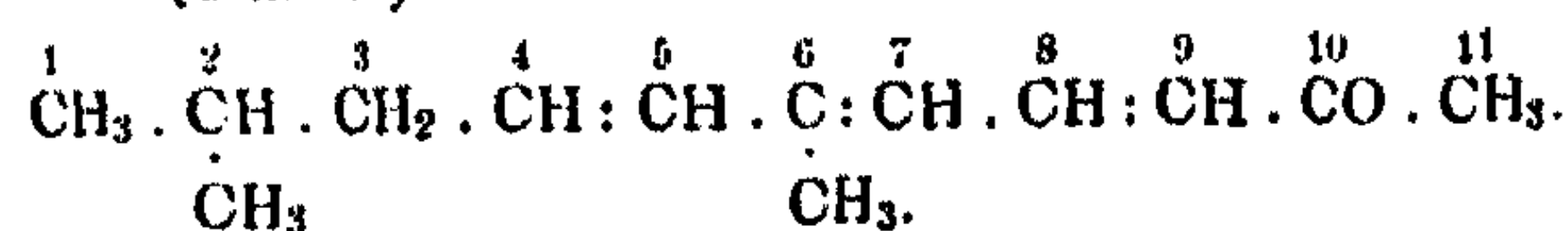
In dem wissenschaftlichen Laboratorium von Haarmann & Reimer werden seit längerer Zeit Versuche angestellt, um diese Auffassung durch die Synthese des Citrals zu kontrolliren. Dieselbe bietet besondere Schwierigkeiten dar, weil von einem Dimethyl-2.6-octadien-4.6-al-8 — so ist ein Aldehyd von der obigen Formel nach der neuen Nomenclatur zu bezeichnen — in Folge der beiden im Molekül der Substanz vorhandenen Aethylenbindungen mehrere Configurationen (maleinoide und fumaroide) möglich sind. Die synthetischen Versuche haben noch nicht den erwünschten Abschluss gefunden; man ist daher vorläufig auf das Studium der Umsetzungen und Zerlegungen des Citrals angewiesen, um weiteren Aufschluss über die chemische Constitution dieses Aldehyds zu erlangen. Noch leichter als durch Kaliumhydrogensulfat lässt sich Citral durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in *p*-Isopropylmethylbenzol umwandeln. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet scharf, wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Terephtalsäure und der bei $155-156^\circ$ schmelzenden *p*-Oxypropylbenzoesäure, $(CH_3)_2C \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, oxydirt, welche bei dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ihrerseits in Wasser und die bei $160-161^\circ$ schmelzende *p*-Propenylbenzoesäure, $CH_2 : C \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, zerfällt.

Dieser äusserst glatt erfolgende Uebergang spricht entschieden für die obige Citralformel. Sie wird ferner durch eine Reihe anderer Versuche gestützt, welche F. W. Semmler und der eine von uns angestellt haben¹⁾.

¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung von Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler.

Pseudoionon

(Dimethyl . 2 . 6 . undecrien . 4 . 6 . 8 . on 10),



Citral muss sich wie andere Aldehyde mit Aceton condensiren lassen. Es sollte dabei ein ungesättigtes Keton von der Bruttoformel des Ions entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die Condensation erfolgt, wenn man gleiche Gewichttheile von Citral und Aceton mehrere Tage mit einer alkalischen Flüssigkeit, zweckmässig mit einer gesättigten Lösung von Baryumhydrat, schüttelt. Man nimmt die Reactionsproducte in Aether auf und unterwirft den beim Abdampfen des Aethers bleibenden Rückstand unter vermindertem Druck der fractionirten Destillation, indem man die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraction gesondert auffängt. Man vertreibt daraus unangegriffenes Citral, unverändert gebliebenes Aceton und flüchtige Condensationsproducte des letzteren im mässigen Dampfstrom und fractionirt das zurückbleibende Oel nochmals *in vacuo*. Die unter 12 mm Druck bei 143—145° siedende Fraction besteht aus dem gesuchten ungesättigten Keton, welches den Namen Pseudoionon erhalten hat.

Dasselbe bildet ein wasserhelles Oel von 0.9044 Volumgewicht und einem Brechungsindex n_D von 1.5275. Es wird durch alkalische Agentien und starke Säuren bei geringen Temperatursteigerungen unter Bildung unerquicklicher Harze leicht zersetzt, hat einen eigenartigen, aber nicht sehr ausgesprochenen Geruch, verbindet sich wie die Mehrzahl der höher molecularen Ketone nicht mehr mit Natriumbisulfit, zeigt aber im Uebrigen die charakteristischen Eigenschaften der Ketone und liefert wie diese mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin etc. Condensationsproducte.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O$.

Procente: C 81.25, H 10.42.

Gef. „ „ 80.67, „ 10.50.

Molecularrefraction nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$ berechnet:	Aus den Brechungsincrementen der Atome unter Annahme von drei Aethylenbindungen zusammengestellt: 60.94.
65.3.	

Die Molecularrefraction des Pseudoionons ist wie die des Citrals und Citraloxims¹⁾ anormal hoch.

Das Phenylhydrazon und Oxim des Pseudoionons sind dickflüssige Oele, deren Eigenschaften zur weiteren Untersuchung nicht einladen.

¹⁾ Siehe ebendasselbst.

Ionon, $C_{13}H_{20}O$.

Das Pseudoionon erleidet eine eigenartige Veränderung, wenn man es mit verdünnten Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure behandelt; es geht dabei in ein isomeres, Ionon genanntes Keton von niedrigerem Siedepunkt, höherem Volumgewicht und etwas schwächerem Lichtbrechungsvermögen über. Diese Umwandlung lässt sich z. B. wie folgt bewirken:

Ein Gemisch aus 20 Th. Pseudoionon, 100 Th. Wasser, 2.5 Th. Schwefelsäure und 100 Th. Glycerin wird im Oelbade mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wird der fractionirten Destillation unterworfen. Man fängt die unter 12 mm Druck bei 125—135° übergehenden Theile gesondert auf, welche aus rohem Ionon bestehen. Dieses kann durch fortgesetztes Fractioniren *in vacuo* oder nach der unter Iron angegebenen Methode weiter gereinigt werden. Das reine Ionon siedet unter 12 mm Druck bei 126—128°, hat ein Volumgewicht von 0.9351 bei 20° und einen Brechungsindex n_D von 1.507. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Es besitzt einen frischen Blumengeruch, welcher an den Geruch der Veilchen und zugleich etwas an den der Weinblüthe erinnert und in starker Verdünnung am deutlichsten hervortritt.

Will man die Invertirung des Pseudoionons in Ionon durch stärkere Mineralsäuren bewirken, so hat man, wie sich bei der leicht eintretenden Verharzung des Ausgangsmaterials von selbst versteht, niedrigere Temperaturen zu beobachten. Unter der Einwirkung oxydirender Agentien entstehen aus Ionon alsbald gesättigte, aliphatische Säuren der niederen Kohlenstoffreihe.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.

Procente: C 81.25, H 10.42.

Gef. " " 81.14, 10.47.

Molecularrefraction nach der	Aus den Brechungsincementen
Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\mu}{d}$ berechnet:	der Atome unter Annahme von
61.1.	zwei Aethylenbindungen zusam-
	mengestellt: 59.54.

Auch in diesem Falle fällt die gefundene Zahl der theoretischen gegenüber noch etwas zu hoch aus.

Ionen, $C_{13}H_{18}$.

Ionon geht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in einen Kohlenwasserstoff über, welchen wir Ionen nennen. Die bei dieser Umwandlung innezuhaltenen Bedingungen sind genau dieselben, welche für die Darstellung von Iren aus Iron angegeben sind.

Ionen bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches Oel, welches unter 10 mm Druck bei 106—107°, also einige Grade niedriger als Iren siedet. Es hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.9338 und einen Brechungsindex n_D von 1.5244.

Es ist dem Iren sehr ähnlich, hat wie dieses die Eigenschaften eines Terpens, verharzt also bei längerem Stehen an der Luft, nimmt in essigsaurer Lösung begierig Brom auf u. s. f.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}$.

Procente: C 89.65. H 10.35.

Gef. » » 89.37, » 10.37

Molecularrefraction nach der

Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$ berechnet:

57.00.

Unter Annahme von drei Aethylenbindungen aus den Brechungsincrementen der Atome zusammengestellt: 56.52.

Trotz der weitgehenden Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften sind Iren und Ionen nicht identische, sondern structurisomere Kohlenwasserstoffe, wie der Verlauf des Abbaues von Ionen zeigt.

Oxydationsproducte des Ionens.

Wenn man Iren und Ionen vorsichtig mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Lösungen von Chromsäure oder Kaliumpermanganat behandelt, so treten anscheinend dieselben Erscheinungen ein; die nächsten Oxydationsproducte der beiden Kohlenwasserstoffe sind gleichwohl von einander verschieden.

a) Oxydation des Ionens mit Chromsäure.

25 Theile Ionen, in 500 Theilen Eisessig gelöst, werden unter sorgfältigem Kühlen mit Eis nach und nach mit der Lösung von 50 Theilen Chromsäureanhydrid in 150 Theilen Wasser und soviel Eisessig versetzt, dass eine klare Flüssigkeit entsteht. Man überlässt das Gemisch während 24 Stunden sich selbst, giesst sodann in viel Wasser und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Natriumbicarbonatlösung behandelt, welche ausser Essigsäure die neugebildeten organischen Säuren aufnimmt, und darauf mit Natronlauge geschüttelt, in welche ein minder saures Oxydationsproduct übergeht. Der alsdann noch im Aether zurückbleibende Kohlenwasserstoff (unverändertes Ionen und vielleicht auch Dehydroionen enthaltend) wird 12—15 Male, d. h. bis zur völligen Umwandlung in Verbindungen von sauren Eigenschaften, unter den nämlichen Bedingungen der gleichen Behandlung unterworfen.

Durch Ausäuern und Ausäthern der Natriumbicarbonatlösung wird ein Gemenge von drei festen Säuren gewonnen.

Aus der Natronlauge erhält man auf gleichem Wege eine einheitliche Substanz von weniger sauren Eigenschaften.

Trennung des entstandenen Säuregemenges.

Der Gehalt desselben an den einzelnen Bestandtheilen schwankt je nach den während der Oxydation innegehaltenen Bedingungen. Die Temperatur des Oxydationsgemisches und die Dauer der Einwirkung der Chromsäure sind auf das Mengenverhältniss der Producte von besonderem Einfluss. Behufs Scheidung der drei Säuren von einander stellt man durch Kochen des Gemisches mit Wasser und Calciumcarbonat eine Lösung ihrer Calciumsalze dar. Beim Eindampfen dieser Lösung krystallisirt zuerst das Calciumsalz der Ionegencarbonensäure ($C_{12}H_{14}O_4$) aus, während die Calciumsalze einer Säure von der Formel $C_{13}H_{14}O_3$, die wir Iongenogonsäure nennen, und das Calciumsalz der bereits beschriebenen Ioniregencarbonensäure $C_{12}H_{12}O_6$ in der Mutterlange zurückbleiben. Man säuert diese an, extrahirt mit Aether, nimmt den Aetherrückstand in wenig Alkohol auf, versetzt die Lösung mit viel heissem Wasser und kocht bis zur Entfernung des Alkohols. Bei dem Erkalten scheidet sich Iongenogonsäure aus, während die löslichere Ioniregencarbonensäure erst nach dem Einengen der Flüssigkeit krystallisirt.

Wir beschreiben zunächst die im Vorstehenden erwähnten beiden neuen Säuren.

Iongenogonsäure, $C_{13}H_{14}O_3$.

Die auf die soeben angegebene Weise dargestellte und durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser gereinigte Säure bildet weisse, bei 237° schmelzende Nadeln, welche sich äusserst schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform lösen. Bei energischer Oxydation liefert diese Verbindung ausschliesslich Ioniregencarbonensäure; lässt man aber auf die Lösung der Säure in Soda bei Zimmertemperatur verdünnte Chamäleonlösung wirken, so entsteht ein Gemenge aus Ioniregencarbonensäure, der hierunter angeführten Ionegencarbonensäure und der später beschriebenen Iongenontricarbonsäure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$.

Procente: C 71.56, H 6.45
Gef. » » 71.10, 71.81, » 6.44, 6.74.

Ionegencarbonensäure, $C_{12}H_{14}O_4$.

Die durch Salzsäure aus ihrem Calciumsalz abgeschiedene, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure bildet glashelle, schwer selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und siedendem Benzol lösliche Prismen. Sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei $130-131^\circ$, bei langsamem Erhitzen einige Grade niedriger und geht dabei in das Ionegencarbonensäureanhydrid, $C_{12}H_{12}O_3$, über, welches aus heissem Ligroin in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° krystallisirt.

Analyse der freien Säure: Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$.

Procente: C 64.86, H 6.31.

Gef. » 64.66, » 6.61.

Die Säure ist zweibasisch und bildet ein in Wasser schwer lösliches, gut krystallisirendes Calciumsalz. Wenn man dasselbe gemengt mit Natronkalk der trockenen Destillation unterwirft, so entsteht, wie nicht zu bezweifeln ist, *p*-Isopropylmethylbenzol (Cymol). Die davon bislang erhaltenen Mengen haben leider nicht ausgereicht, um sie durch Umwandlung in *p*-Oxypropylbenzoësäure und *p*-Propenylbenzoësäure endgültig als Cymol zu charakterisiren. Das Silbersalz der Ionegendicarbonsäure ist, frisch gefällt, in siedendem Wasser ziemlich löslich, wird aber nach dem Trocknen unlöslich. Die Reinigung des Silbersalzes durch Auswaschen wird dadurch etwas erschwert. Das der Analyse unterworfenen Silbersalz hätte vorher noch weiter gereinigt werden sollen. Die damit angestellte Silberbestimmung zeigt indessen zur Genüge, dass es im Molekül zwei Atome Silber enthält.

Ber. für $C_{12}H_{12}Ag_2O_4$. Procente: Ag 49.50.

Gef. » » 48.01.

Die Ionegendicarbonsäure geht bei der Oxydation mit Chamäleonlösung glatt in Ioniregentricarbonsäure über.

Ionegenalid, $C_{12}H_{14}O_3$.

Die unter der Einwirkung von Chromsäure aus Ionen neben dem beschriebenen Säuregemisch entstehende Verbindung von schwächer sauren Eigenschaften, welche, wie beschrieben, schliesslich in Natronlauge aufgenommen und aus dieser Lösung nach dem Ansäuern durch Ausäthern isolirt wurde, zeigt lactonartige Eigenschaften. Man reinigt sie durch nochmaliges Auflösen in Natronlauge, mehrfaches Waschen dieser Lösung mit Aether, Verjagen des Aethers aus der wässrigen Flüssigkeit, Füllen mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol.

Dabei werden durchscheinende Blättchen erhalten, welche sich leicht in Alkohol, warmem Benzol und Chloroform, aber nicht in Wasser und Ligroin lösen und bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$.

Procente: C 69.90, H 6.80.

Gef. » » 69.85, 69.85, » 6.96, 6.90.

Die Formel der Ionegendicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$ kann in $C_{10}H_{12}(CO_2H)_2$ aufgelöst werden. Der soeben beschriebene Körper erscheint seiner Formel $C_{12}H_{14}O_3$ nach als Halbaldehyd der Ionegendicarbonsäure, $C_{10}H_{12}<\begin{matrix} C(O_2H) \\ COH \end{matrix}$, zeigt aber nicht die Eigenschaften einer Verbindung, welche eine freie Carboxyl- und eine freie Aldehydgruppe enthält. Unseres Erachtens ist es nicht zweifelhaft, dass bei der Oxydation des Ionens zunächst der Halbaldehyd der Ionegendicar-

bonsäure entsteht und dass die Aldehydgruppe in ihrer Orthoform $\text{CH}(\text{OH})_2$ unter Wasserabspaltung alsbald mit der Carboxylgruppe in Wechselwirkung tritt, wie dies in analoger Weise zwischen der Oxy-methyl- und Carboxylgruppe der *o*-Oxymethylbenzoesäure bei der Bildung von Phtalid aus derselben geschieht. Wir halten die obige Verbindung für eine nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ zusammengesetzte, oxy-

phtalidartige Substanz.

Die neue Nomenclatur hat für die Lactone, welche Anhydride von Alkohol- und Carboxylgruppen sind, den Namen Olide vorgesehen, wir nennen dementsprechend die Anhydride von Orthoaldehyd- und Carboxylgruppen Alide und bezeichnen die beschriebene Substanz aus diesem Grunde als Ionegenalid. Mit der soeben erläuterten Auffassung völlig im Einklang steht, dass das Ionegenalid mit grösster Leichtigkeit zu Ionegendicarbonsäure oxydiert werden kann. Zu dem Ende versetzt man die auf 0° abgekühlte Lösung des Ionegenalids in stark verdünnter Natronlauge so lange mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung, bis die Färbung einige Zeit bestehen bleibt. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird durch Natriumbisulfit zerstört, die Lösung angesäuert, ausgeäthert und die bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Ionegendicarbonsäure durch Ueberführen in ihr Calciumsalz gereinigt.

b) Directe Oxydation des Ions mit Kaliumpermanganat, Ionegenontricarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$.

Dieselbe wird erhalten, wenn man Ionen bei gewöhnlicher Temperatur mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung schüttelt. Ihre Reinigung bietet grosse Schwierigkeiten, da gleichzeitig immer kleine Mengen von Ionegendicarbonsäure, ja selbst von Ionegentricarbonsäure entstehen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus sehr wenig warmem Wasser wird die Ionegenontricarbonsäure in körnigen, weissen Krystallaggregaten erhalten, welche sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther lösen, dagegen von Benzol, Chloroform und Ligroin nicht aufgenommen werden. Die Ionegenontricarbonsäure geht als Ketonsäure ebenso leicht wie ihre Isomere, die Ionegenontricarbonsäure, in Natriumbisulfitlösung über. Dieses Verhalten kann man aber nicht zur Reinigung der zuerst genannten Ketonsäure benutzen, da sie zu leicht zersetzlich und aus der Bisulfitlösung nicht unverändert zurückzuerhalten ist.

Die Ionegenontricarbonsäure enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche im Exsiccator langsam, aber nicht ganz vollständig fortgehen und bei 100° nicht auszutreiben sind, da dabei die Säure theilweise zersetzt wird. Bislang sind sowohl bei der Krystallwasserbestimmung als auch bei der Analyse der freien Säure nur annähernd

Werthe erhalten worden. Mit etwas besserem Erfolge ist das aus der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat gefällte Silbersalz analysirt worden:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9Ag_3O_7$.
 Procente: C 25.96, H 1.50, Ag 53.91.
 Gef. » » 25.66, » 2.06, » 54.27.

Die krystallwasserhaltige Ionenontricarbonsäure schmilzt je nach schnellem oder raschem Erhitzen bei $140-145^\circ$, wird um 150° wieder fest, sintert zwischen $199-201^\circ$, um gegen $207-208^\circ$ niederzuschmelzen. Es erhellt daraus deutlich die allmählich fortschreitende Zersetzung der Säure und der schliessliche Uebergang derselben in das Anhydrid der Ioniengentricarbonsäure. Die zuletzt genannte Säure entsteht mit quantitativen Ausbeuten, wenn man Ionenontricarbonsäure mit Chromsäuregemisch oxydirt.

Ioniengentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$.

Diese bereits beschriebene Verbindung wird als Endproduct der Oxydation auch aus dem Ionen direct erhalten, wenn man dasselbe zuerst mit schwachen und sodann mit starken Oxydationsmitteln behandelt.

Iren und Ionen sind, wie schon bemerkt, einander sehr ähnliche, isomere Kohlenwasserstoffe wie von Neuem aus der nachstehenden Zusammenstellung ihrer Eigenschaften erhellt:

	Iren	Ionen
Siedepunkt	$113-115^\circ$ unter 9 mm Druck	$106-107^\circ$ unter 10 mm Druck
Volumgewicht bei 20°	0.9402	0.9338
Brechungsindex n_D	1.5274	1.5244
Molecularrefraction aus $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot d$ berechnet	56.93	57.00
Molecular-Refraction aus den Brechungsincrementen der Atome unter Annahme von drei doppel- ten Bindungen zusammengestellt	56.52	56.52

Beide sind, wie aus der Art ihrer Aboxydation hervorgeht, Trimethylderivate eines tetracyclirten Naphthalins mit zwei combinirten Kohlenstoffatomringen. Beide enthalten, wie durch ihre Volumgewichte und Brechungsindices angezeigt wird, im Molekül drei Aethylenbindungen, welche in dem einen wie dem anderen Kohlenwasserstoff auf beide Ringsysteme vertheilt sein müssen, so zwar, dass auf das eine, welches unter Entziehung von zwei Wasserstoffatomen leicht den Benzolkern liefert, zwei doppelte Bindungen kommen, während dem anderen nur eine Aethylenbindung angehören kann. Es folgt dies

aus den terpenartigen Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe, aus ihrem Verhalten gegen Brom, Oxydationsmittel u. s. f.

Iren wie Ionen liefern unter gleichen Bedingungen bei der Einwirkung oxydierender Agentien als Endproduct Ioniregentricarbonsäure; man darf daraus folgern, dass die in beiden Kohlenwasserstoffen vor-

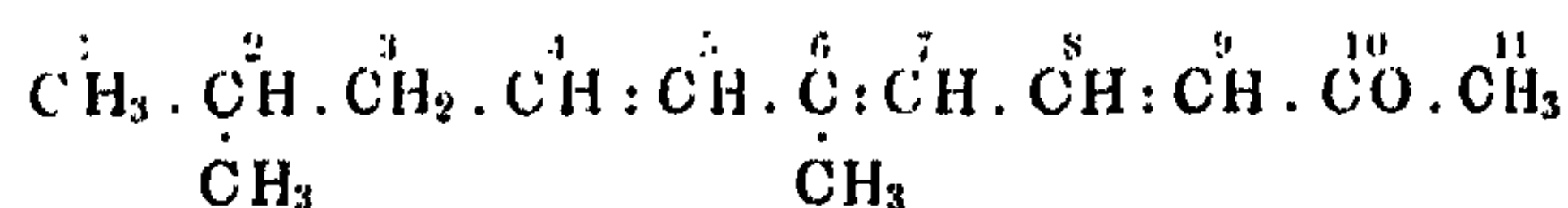


kommenden Reste: $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix}$ gleich constituirt, bzw. identisch sind. Giebt nun die synthetische Bildungsweise des Ionens über die Constitution dieses Restes, über die Stellung der doppelten Bindungen und der Methylgruppe in demselben Anschluss? Diese Fragen sind zunächst zu erörtern. Um zu einer Beantwortung derselben zu gelangen, muss die Bildungsweise des Ionens verfolgt werden.

Dasselbe entsteht durch Wasserentziehung aus Ionon und dieses unter Ringschliessung aus dem aliphatischen Pseudoionon.

Constitution des Ionons.

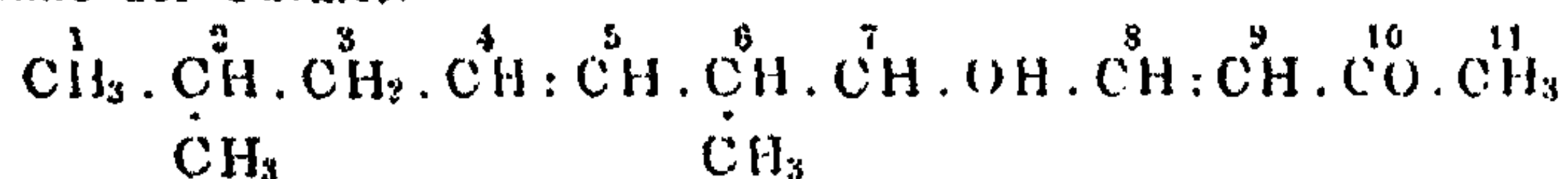
Es liegt, wie wir bereits erläutert haben, kein Grund vor, das Pseudoionon für etwas anderes als ein nach der Formel:



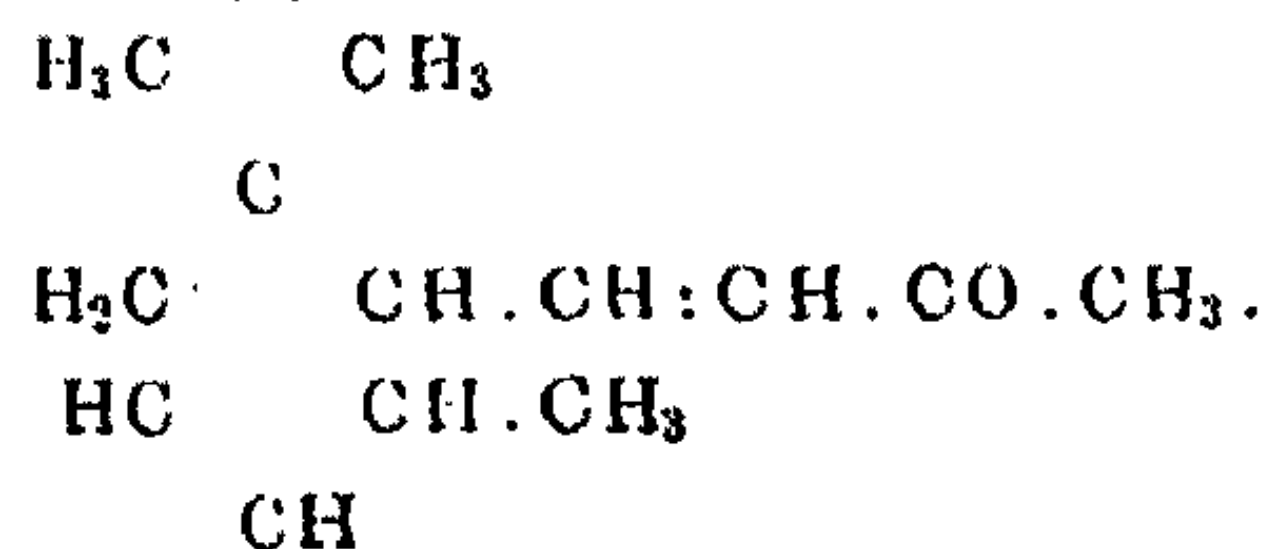
zusammengesetztes, ungesättigtes, aliphatisches Keton, für ein Dimethyl-2.6.undecatrien-4.6.8.ou.10 zu halten. Das Pseudoionon ist ein ausserordentlich schwer zu reinigendes Keton. Man kann darauf das für Iron beschriebene Reinigungsverfahren nicht anwenden, da bei der Einwirkung von Säuren auf die Condensationsproducte des Pseudoionons mit substituirten Ammoniakern (Phenylhydrazon, Oxim u. s. f.), ganz abgesehen von der dabei eintretenden beträchtlichen Verharzung unter Ringschliessung immer Bildung der entsprechenden Abkömmlinge des Ionons, bzw. Abscheidung von Ionon aus diesen stattfindet. Es ist daher nicht auffallend, dass weder die Elementaranalyse, noch die Bestimmung der Molecularrefraction des Pseudoionons völlig befriedigende Ergebnisse geliefert haben. Jedenfalls sprechen die dabei erhaltenen Zahlen nicht gegen die obige Formel des Pseudoionons, welche sich in einfachster Weise aus seiner Bildung ergibt.

Bei dem Uebergange von Pseudoionon in Ionon muss sich, indem eine doppelte in eine einfache Kohlenstoffbindung übergeht, ein sechsgliedriger Kohlenstoffatomring schliessen, da bei der unter Wasserabspaltung erfolgenden Umwandlung von Ionon in Ionen, infolge einer zweiten Ringschliessung ein Derivat eines tetrahydrirten Naphtalins, also eine Verbindung mit einem Doppelring von bekannter Kohlenstoffatomzahl entsteht. Der bei der Invertirung von Pseudoionon zu Ionon sich bildende Atomring kann nicht beide im Ionon

vorhandene Aethylenbindungen und diejenigen Atome enthalten, welche bei der Aboxydation des Ionens den aromatischen Rest der Abbauprodukte des Ionens liefern; denn in diesem Falle müssten bei vorsichtiger Aboxydation des Ionens direct Benzolderivate zu erhalten sein, was nicht der Fall ist. Das Molekül des Ionons wird vielmehr wie das des Ions bei der Einwirkung oxydirender Agentien unter Bildung von aliphatischen Säuren der niederen Kohlenstoffreihen, wie schon bemerkt, alsbald weitgehend zertrümmert. Bei der Invertirung von Pseudoionon zu Ionon muss sich demgemäss der nur eine Aethylenbindung enthaltende, auch im Ionon vorhandene Atomring bilden, welcher bei der Aboxydation der zuletzt genannten Verbindung zerfällt. Die Elemente dieses Atomringes sind aber von den Producten der Aboxydation des Ionens her genau bekannt, und es erhellt daraus die Art der Ringschliessung bei der Umwandlung von Pseudoionon in Ionon. Dieselbe erfolgt, indem unter der Einwirkung der verdünnten Säuren die in der obigen Formel des Pseudoionons mit 6 bezeichnete Aethylenbindung durch Addition von Wasser im Sinne der Formel:

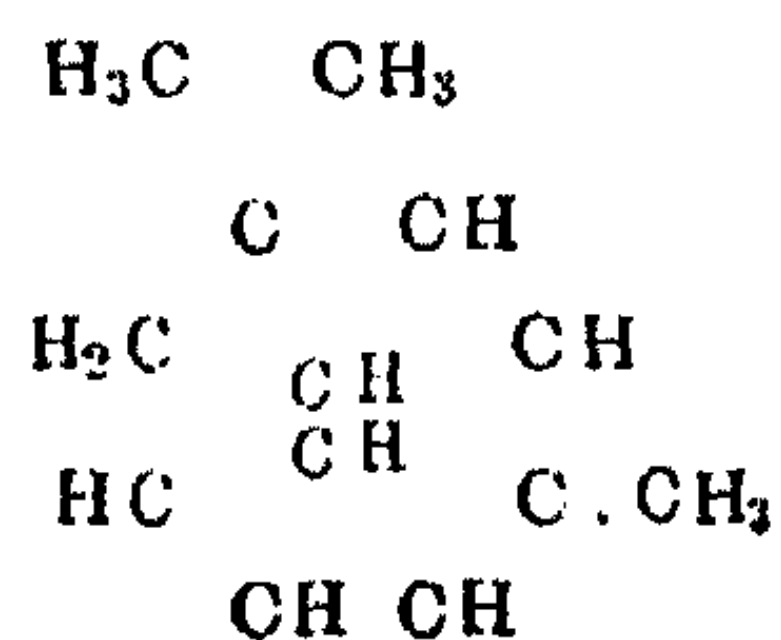


zu einer einfachen Kohlenstoffbindung gelöst wird und sodann zwischen dem zweiten und siebenten Gliede der Kette Wasserabspaltung stattfindet. Für das Ionon ergibt sich aus dieser Betrachtung die Constitutionsformel:

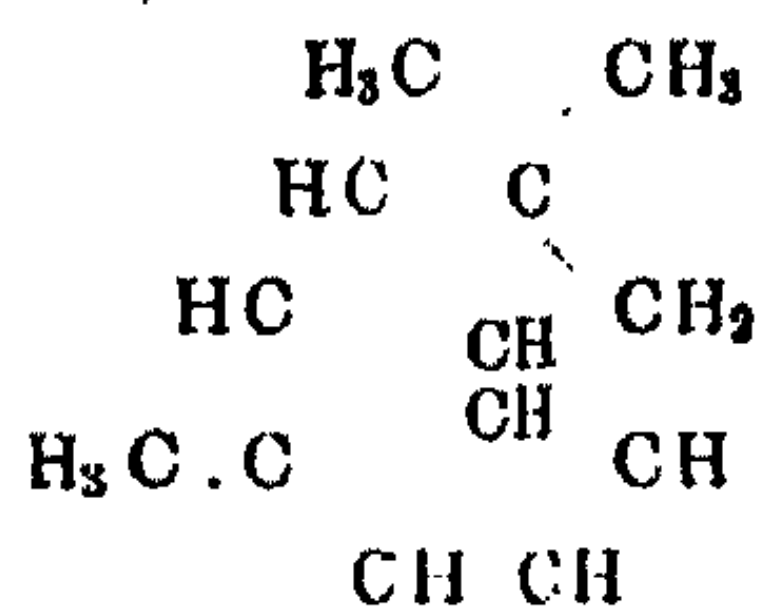


Constitution des Ionons.

Bei Zugrundelegung der soeben für das Ionon gefolgerten Formel erklärt sich der Uebergang des Ionons in Ionen in einfachster Weise. Die Wasserabspaltung findet zwischen dem am Ring alleinstehenden Methyl und dem Carbonyl der Gruppe $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ statt. Dem Ionen kommt demnach die Formel:



oder, wenn dieselbe behufs bequemerer Erläuterung seiner Oxydationsproducte umgekehrt wird, die Formel:

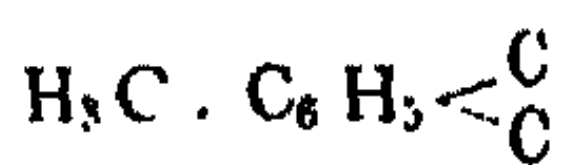


zu.

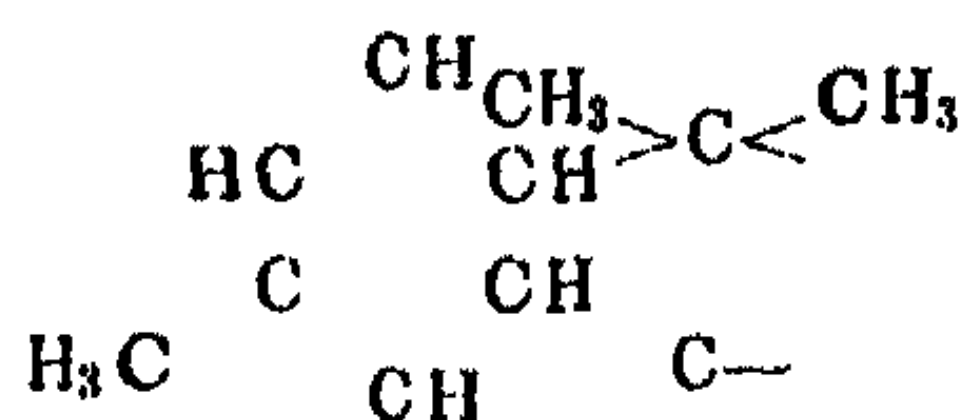
Wir haben bereits betont, dass Iren und Ionon die gleichen Reste



enthalten müssen.



Die Stellungen der doppelten Bindungen und der Methylgruppe in diesem Reste ergeben sich aus der vorstehenden Formel des Ionons; sie werden durch das Schema:

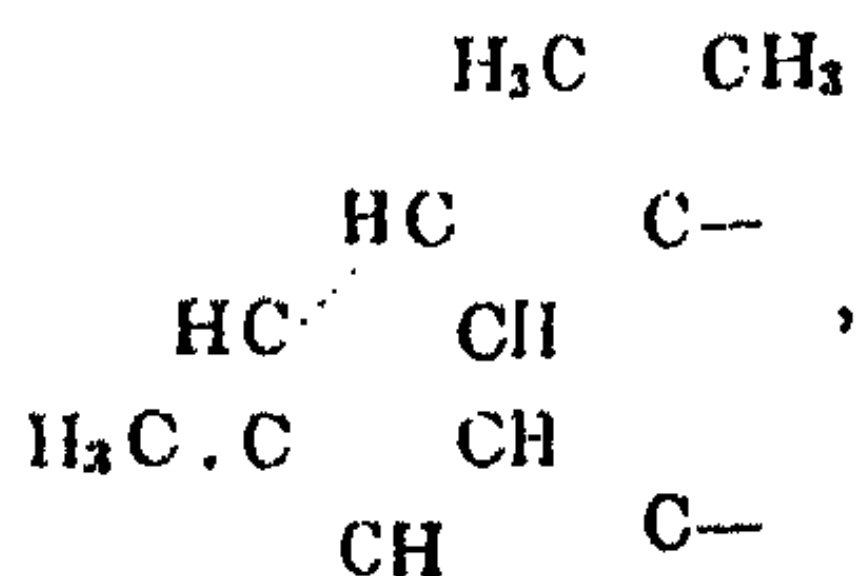


gekennzeichnet.

Man ersieht daraus, dass die Gruppen H_3C und $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ in diesem Reste, wie vermuthet wurde, in der Parabeziehung zu einander stehen. Der obige Rest, und daher auch Iren und Ionon, enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, was mit der optischen Activität des Irens im Einklang steht.

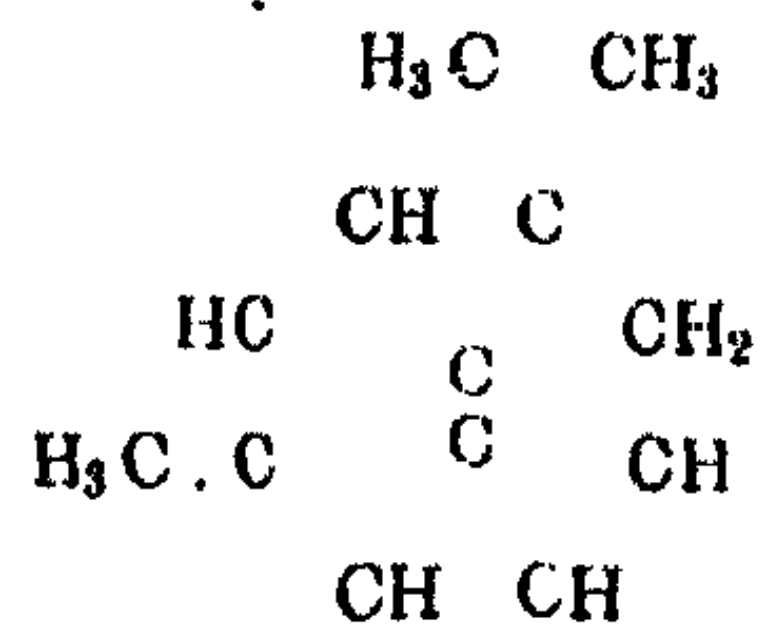
Constitution von Dehydroionon.

Ebenso wie die Oxydationsproducte des Irens sich von einem um zwei Atome Wasserstoff ärmeren, einen fertig gebildeten Benzolkern enthaltenden, hypothetischen Kohlenwasserstoff, dem Dehydroiren, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$, ableiten, sind auch die Oxydationsproducte des Ionons als Derivate eines isomeren, hypothetischen Kohlenwasserstoffs, des Dehydroionons, aufzufassen. Da die Oxydationsproducte sowohl des Irens als auch des Ionons Benzolderivate sind, ist klar, dass bei Bildung derselben dem im Iren und Ionon gleichzeitig vorhandenen Rest:



die beiden in dem Bruchstück desselben: $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}-$
an den mittleren Kohlenstoffatomen haftenden Wasserstoffatome ent-
zogen werden.

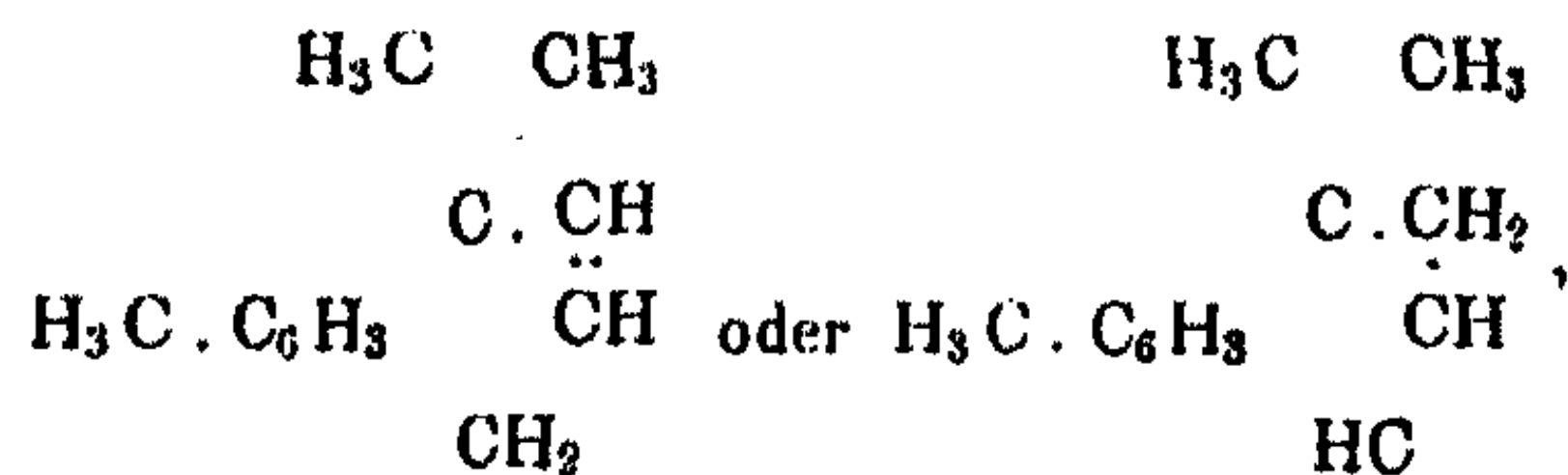
Dem hypothetischen Dehydroionen muss demnach die Formel:



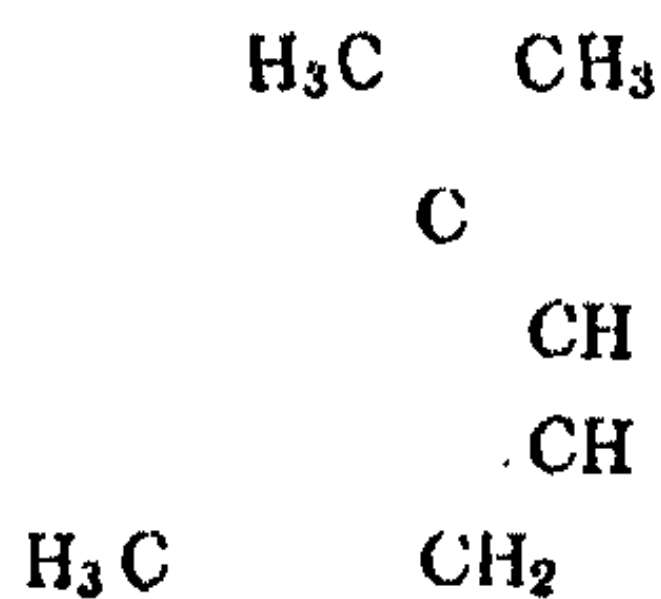
zukommen.

Constitution des hypothetischen Dehydroirens und
des Irens.

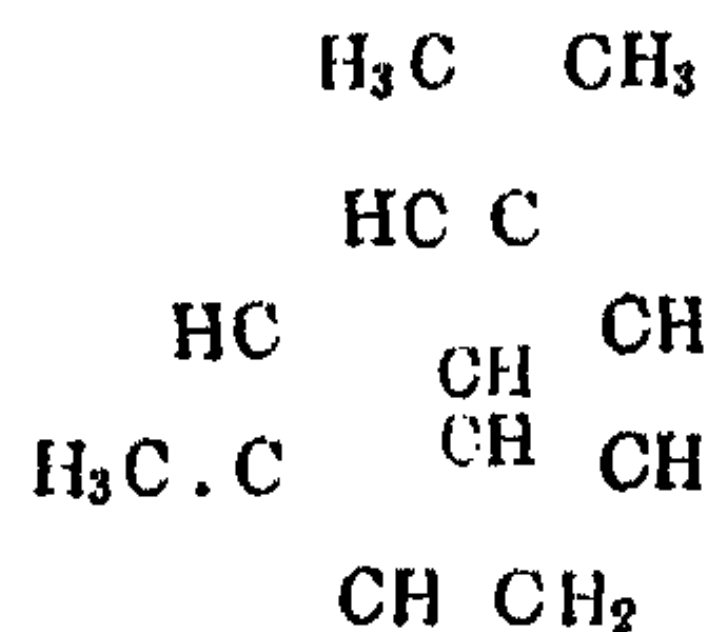
Die vorstehende Formel des Dehydroionens fällt zusammen mit
der zweiten der hierunter nochmals verzeichneten Formeln:



welche wir früher für das Dehydroiren abgeleitet haben. Es bleibt
demnach für das Dehydroiren nur die zuerst angeführte Formel übrig,
welche nach Ermittlung derstellungsbeziehung des alleinstehenden
Methyls zu der Gruppe $\text{C} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ die folgende Gestalt erhält:



Dem Iren selbst kommt demnach die Formel zu:

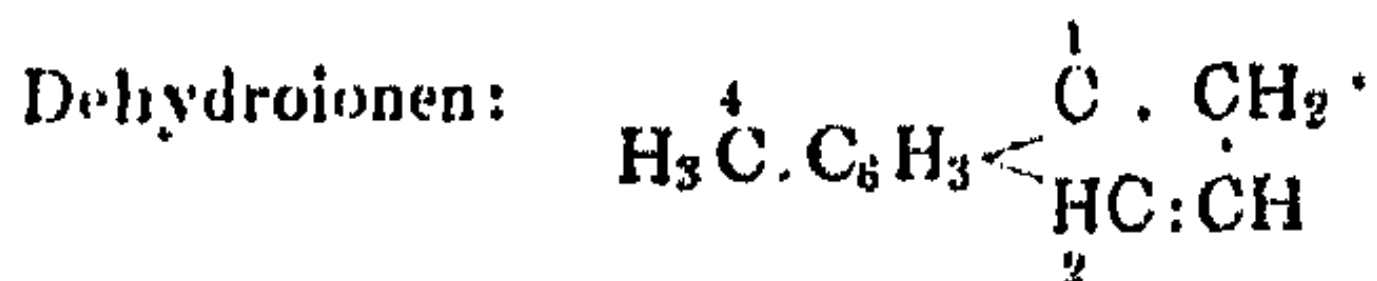


Erklären nun die beiden für das Iren und Ionen gefolgerten
Formeln, welche sich nur durch die verschiedene Lage der Aethylen-

bindung in dem an einem Kohlenstoffatom dimethylieren Ring unterscheiden, thatsächlich die Verschiedenheiten der bei der Oxydation der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe erhaltenen intermediären Oxydationsproducte? Bevor wir zur Beantwortung dieser Frage schreiten, haben wir die Zusammensetzung und chemische Natur der Abbauprodukte des Ionens weiter zu prüfen.

Constitution der Oxydationsproducte des Ionens.

Der Kohlenwasserstoff, von welchem die Abbauprodukte des Ionens sich direct ableiten, ist nicht das Ionon, sondern das hypothetische



Es ist vor auszusehen, dass der Angriff der Oxydationsmittel im ungesättigten alicyclischen Kern dieses Kohlenwasserstoffs an der doppelten Bindung erfolgen und dass die darin befindliche Methylengruppe leicht Sauerstoff aufnehmen wird. Es ist ferner von vornherein wahrscheinlich, dass die dabei entstehenden Körper zu neuen Ringschliessungen neigen werden, da ein gleiches Verhalten von S. Gabriel und seinen Schülern bei dem Studium der zu den betreffenden Verbindungen in nächster Beziehung stehenden alkylirten Homophtalsäuren vielfach beobachtet worden ist.

Ionogenogonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$,

ist eine starke einbasische Säure, welche voraussichtlich durch Wasserabspaltung aus einer zuerst gebildeten Dicarbonsäure von



der Formel:
$$\text{H}_3\overset{4}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \overset{1}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \underset{2}{\text{C}} \end{matrix}$$
 entsteht und deren Con-



stitution durch die Formel:
$$\text{H}_3\overset{4}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \overset{1}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \\ \underset{2}{\text{C}} \end{matrix}$$
 auszudrücken

ist. Bisher hat es uns an Material gefehlt, um die für die Ionogenogonsäure sich so ergebende Constitution einer eingehenden experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Ionegenontricarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$.

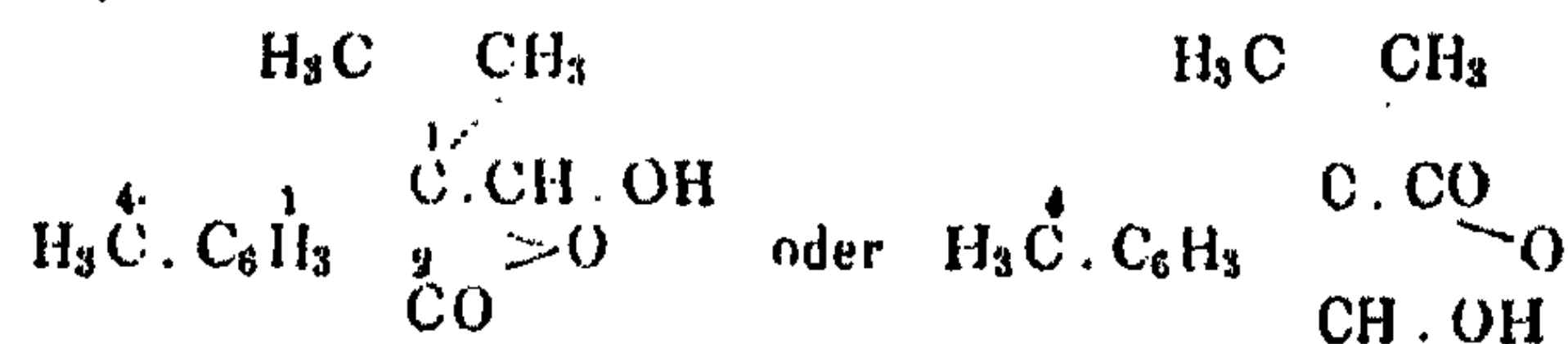


Derselben kann nur die Formel:
$$\text{HO}_2\overset{4}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \overset{1}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \underset{2}{\text{C}} \end{matrix}$$

zukommen, welche der weiteren Erläuterung nicht bedarf.

Ionegenalid, $C_{12}H_{14}O_3$.

Die Sprengung der doppelten Bindung in ungesättigten Verbindungen erfolgt oft, indem gleichzeitig eine Aldehyd- und eine Carboxylgruppe gebildet wird. Wir haben bereits erläutert, dass das Ionegenalid als ein lactonartiges Umwandlungsproduct des Ionegendicarbonsäurehalbaldehyds aufzufassen ist. Es lassen sich dafür von dem Dehydroionen die beiden Formeln:



ableiten.

Ionegendicarbonsäure, $C_{12}H_{14}O_4$.

Die Bildung dieser Säure bei mässiger Oxydation des Ionens

ist vor auszusehen; für sie kann nur die Formel:

$$\text{H}_3\overset{4}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\overset{1}{\text{C}_6\text{H}_3} < \overset{1}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\text{CO}_2\text{H}$$

in Frage kommen.

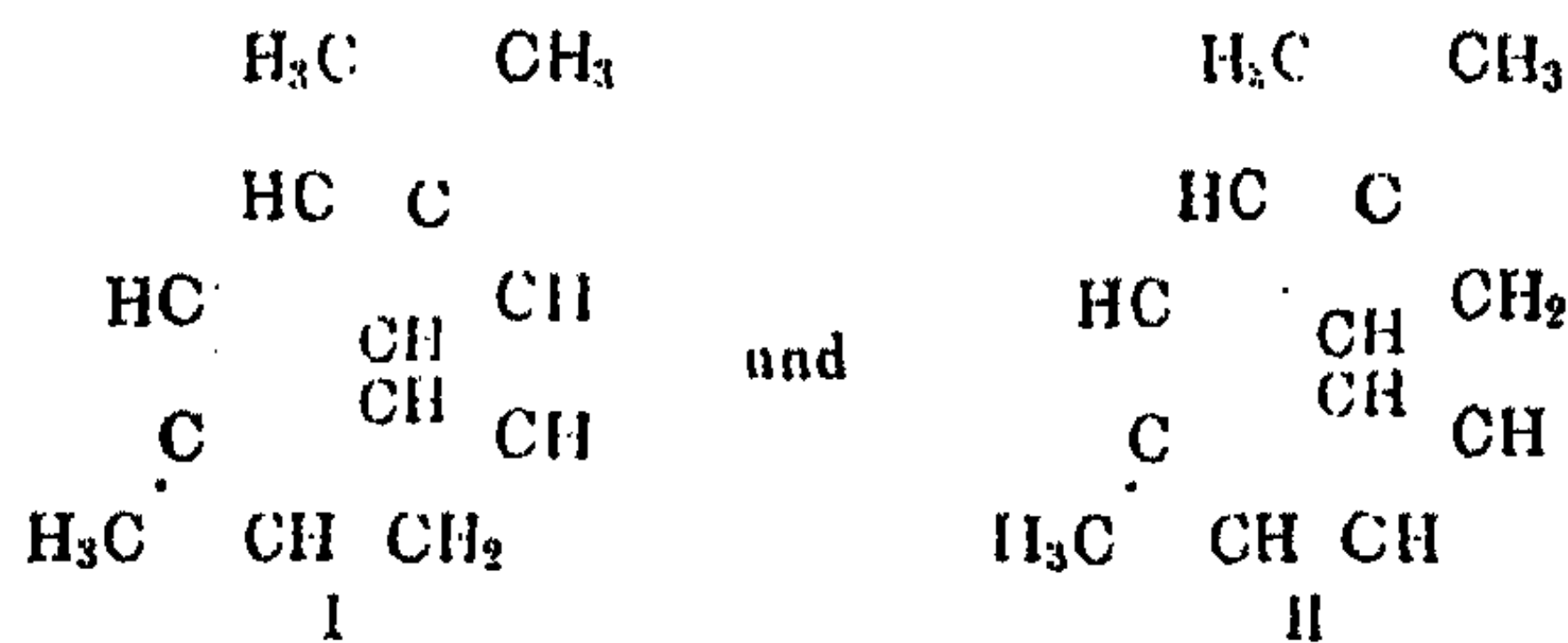
Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung haben wir bereits eingehend besprochen. Durch die Darstellung von Ioniregentricarbonsäure aus Ionen ist die früher unentschieden gelassene Stellung der dritten Carboxylgruppe im Molekül dieser Säure festgestellt worden.

sie entspricht der Formel:

$$\text{HO}_2\overset{4}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\overset{1}{\text{C}_6\text{H}_3} < \overset{1}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\text{CO}_2\text{H}$$

Wenn es sich darum handelt, bei zwei isomeren Kohlenwasserstoffen, für welche nur die beiden Formeln:



in Betracht kommen, aus der Natur ihrer Oxydationsproducte zu erschliessen, welchem die eine und welchem die andere Formel zukommt, so wird man, da nach erfolgter Benzolkernbildung die Auf-

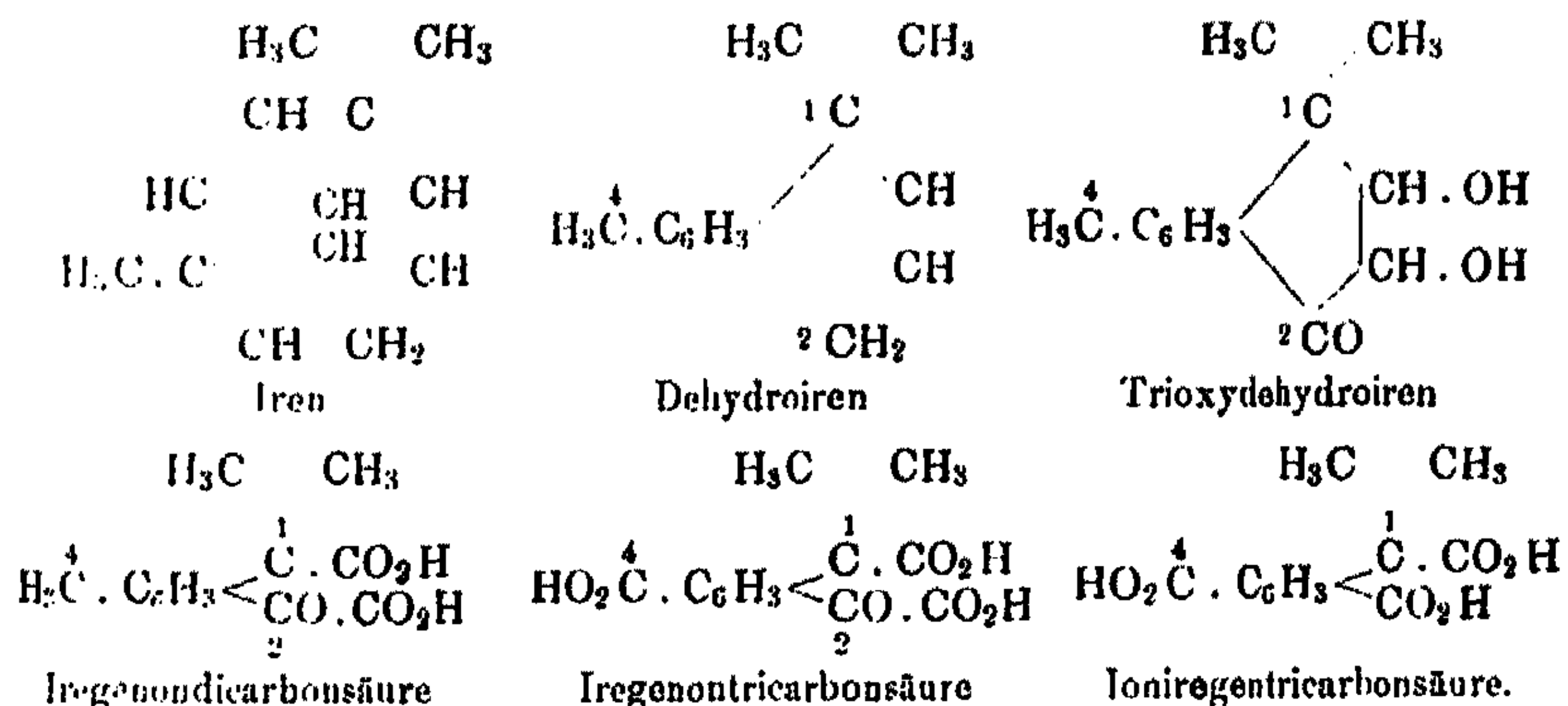
spaltung des der Oxydation unterliegenden, ungesättigten, alicyclischen Atomringes an der doppelten Bindung geschieht, nicht zögern, die erste Formel für den Kohlenwasserstoff in Anspruch zu nehmen, welcher beständige, noch 13 Kohlenstoffatome enthaltende Oxydationsproducte liefert, und die zweite Formel dem Kohlenwasserstoff zuzuschreiben, welcher bei der Oxydation leicht ein Kohlenstoffatom verliert.

Das erste Verhalten zeigt das Iren, dessen intermediäre Oxydationsproducte alle noch 13 Kohlenstoffatome enthalten, und in der zu zweit erörterten Weise wird das Iren abgebaut, welches dabei vorwiegend Verbindungen mit 12 Kohlenstoffatomen liefert. Die Irenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$, ist eine verhältnismässig beständige und die isomere Irenontricarbonsäure eine äusserst leicht zersetzliche Substanz.

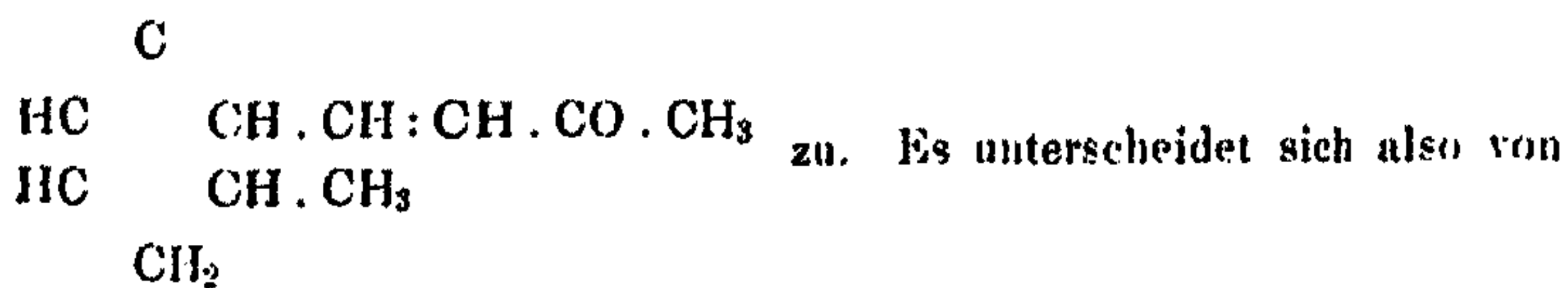
Die Frage, ob die beiden für Iren und Irenon aus der Synthese des letzteren hergeleiteten Formeln die Verschiedenheiten ihrer Oxydationsproducte erklären, ist mithin entschieden zu bejahen.

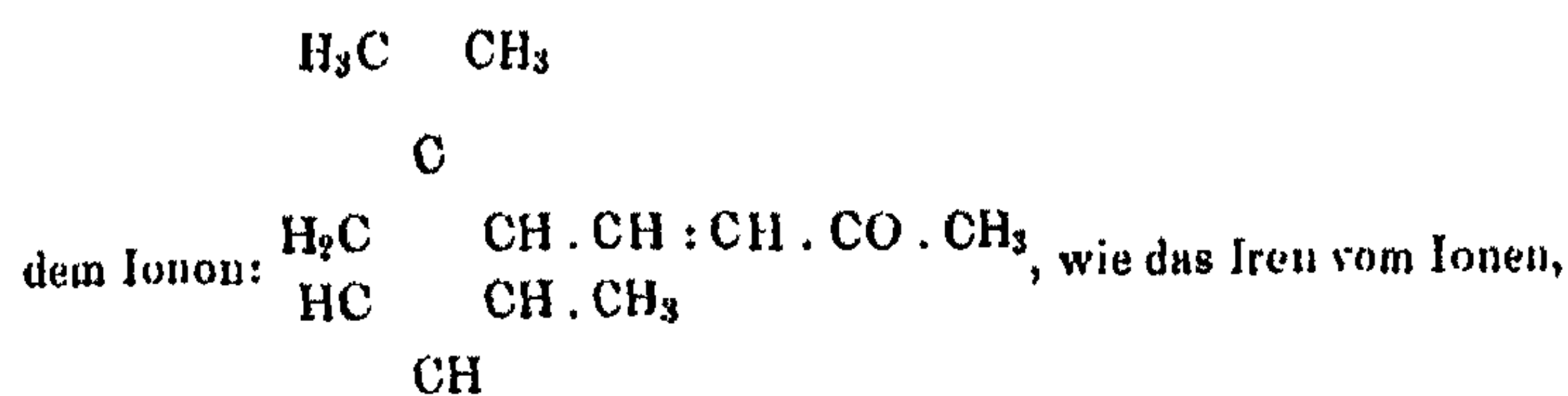
Constitution des Irens.

Von den für das Iren und seine Abkömmlinge früher abgeleiteten doppelten Formeln treffen demnach die folgenden zu:



Die alleinstehende Methylgruppe im Molekül des Irens bezeichnet die Stelle, an welcher bei dem Uebergange von Iren in Iren die Ringschliessung stattgefunden hat. Dem Iren kommt mithin die Formel:





durch die Stellung der Aethylenbindung in dem geschlossenen, an einem Kohlenstoffatom dimethylirten Atomring. Die beiden einander so ähnlichen Ketone sind daher thatsächlich structurisomer und nicht, wie wir zuerst vermuthet hatten, verschiedene stereochemische Configurationen ein und desselben Ketons.

Der Geruch des Irens und Ionons ist nahezu gleich. Iren ist sehr schwer von den letzten Spuren riechender Verunreinigungen zu befreien, und, wenn nicht absolut rein, an diesen zu erkennen. Geübte Nasen vermögen indessen die beiden Ketone auch im völlig reinen Zustande zu unterscheiden. Der Geruch des Ionons ist etwas milder und mehr an den blühender Veilchen erinnernd.

Es giebt eine Reihe von Substanzen, welche bei völlig verschiedener chemischer Constitution ähnlich riechen. Wir brauchen nur daran zu erinnern, dass Nitrobenzol, (Mirhanöl) als Surrogat des Benzaldehyds (Bittermandelöls) zum Parfümiren geringwerthiger Mandelseifen dient. Die Alkyläther des β -Naphtols¹⁾, welche nach Ananas und vielen anderen Früchten riechen sollen und sogar als Ersatzmittel des Neroliöls in Vorschlag gebracht worden sind, ähneln im Geruch dem bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Acetylchlorid, bezw. Essigsäureanhydrid auf Naphtalin entstehenden Gemisch isomerer Acetonaphtone. Das durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid gewonnene Methylheptenon (Methyl-Heptylenketon) riecht amylacetatartig u. s. f.

In den angeführten und allen analogen von uns näher geprüften Fällen sind Unterschiede im Geruch der einander ähnlich riechenden Körper leicht zu constatiren, während bei sorgfältig angestellten Riechproben sichere Unterschiede zwischen dem Geruch des in geeigneter Weise verdünnten Ionons bezw. Irens und dem Aroma der Veilchen sich nicht ergeben haben. Von den erwähnten verschiedenen Nüancen im Geruch des Ionons und Irens, welche nur von Personen mit durch Uebung geschärftem Geruchssinn wahrzunehmen sind, sehen wir dabei ab.

¹⁾ Anmerkung: Unseres Wissens ist der Methyläther des β -Naphtols zuerst von Hrn. Dr. E. Jacobsen für Parfümeriezwecke empfohlen und unter dem Namen Jara-Jara in den Handel gebracht worden. Neuerdings wird der früher als Bromelia bezeichnete Aethyläther des β -Naphtols als krystallisirtes Nerolin verkauft.

Derartig gleich riechende Verbindungen von völlig verschiedener chemischer Constitution sind uns nicht bekannt.

Iron wie Ionon enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, Iron dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts, Ionon ist optisch inactiv. Wir vermuthen daher, dass in den Veilchenblüthen ebenfalls Ionon oder Iron oder eine optisch active Modification des einen dieser beiden structurisomeren Ketone enthalten ist. Wir haben begreiflicher Weise nicht unterlassen, die experimentelle Prüfung dieser Vermuthung zu versuchen, bis jetzt aber nicht vermocht, aus den Veilchen oder den damit hergestellten Präparaten genügende Mengen des Aromas für die Entscheidung der soeben angeregten Frage zu isoliren.

Der bei dieser Arbeit eingeschlagene synthetische Weg hat, wenn auch nicht zum Iron, so doch zu einem Isomeren desselben geführt, dessen nähere Untersuchung willkommene Aufschlüsse über die bei der analytischen Durchforschung des Irons unaufgeklärt gebliebenen Punkte gegeben hat. Wir sind uns bei alledem wohl bewusst, dass die in dem vorstehenden Bericht erläuterten Resultate noch manche Lücken aufweisen und dass die Ausfüllung derselben, ebenso wie eine stetig fortschreitende Prüfung der Ansichten, zu welchen die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit geführt haben, dringend erwünscht ist. In diesem Sinne wird die Untersuchung weiter geführt. Auf sehr schnelle Erfolge ist dabei allerdings nicht zu rechnen, da die Beschaffung des für die anzustellenden Versuche erforderlichen Materials noch immer eine schwierige ist. Nachdem aber das zu erforschende Gebiet einmal erschlossen, die chemische Natur der Verbindungen, auf welche es vornehmlich ankommt, erkannt und die Wege, welche zu denselben führen, gefunden worden sind, wird es, so hoffen wir, der Industrie in nicht allzuferner Zukunft gelingen, diese Wege weiter zu ebnen und die Aufgabe des wissenschaftlichen Chemikers dadurch wesentlich zu fördern, dass sie die Substanzen, deren er bedarf, immer leichter zugänglich macht.

Aus der vorstehenden Untersuchung erhellt, dass man pflanzliche Riechstoffe nicht nur unter den Abkömmlingen der structurisomeren, hydrirten Cymole (Isopropylmethylbenzole), sondern auch unter den Derivaten von Terpenen mit anders constituirten und namentlich an einem Kohlenstoffatom dimethylirten Ringsystemen zu suchen hat und dass als Riechstoffe dieser Körperklassen nicht nur Substanzen mit zehn sondern auch Verbindungen mit einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül in Frage kommen.

Zum Schlusse haben wir, zugleich im Namen der Herren Haarmann & Reimer in Holzminden, sowie der Herren de Laire & Co. in Paris, Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher die Abkömmlinge des Ionons und die bei der Umwandlung von Ioniregenticarbonsäure in Dime-

thylhomophtalsäure entstehenden Verbindungen bearbeitet hat, für seine erfolgreiche Mitwirkung bei Ausführung dieser Untersuchung an dieser Stelle nochmals verbindlichst zu danken.

Auch Hrn. Prof. Dr. J. v. Mering in Halle a./S. gebührt Dank dafür, dass er sich der Mühe unterzogen hat, Iron und Ionon auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen. Hr. Prof. Dr. J. v. Mering hat über die Ergebnisse dieser Prüfung den folgenden Bericht erstattet:

»Grosse Kaninchen haben mehrfach 1 g Ionon in Form einer Emulsion per Schlundsonde bekommen, ohne irgend welche Störungen zu zeigen. Einem Hunde von 8 kg Körpergewicht ist sechs Tage hintereinander je 1 g Ionon, in 250 ccm Wasser suspendirt, in den Magen gebracht worden. Derselbe bot nichts Auffälliges dar. Das Thier war munter, hatte guten Appetit und normalen Stuhlgang. Im Urin war weder Eiweiss noch Zucker nachzuweisen. Der Urin färbte sich auf Zusatz von Natronlauge schön roth. Nachdem die oben angeführten Thierversuche die Ungiftigkeit des Ionons in den angewandten Gaben ergeben hatten, habe ich mehrfach — in einer Woche dreimal und dann acht Tage lang je fünf Tropfen — Ionon genommen, ohne dass mein Allgemeinbefinden irgend wie alterirt wurde.

Dass dem Ionon in Substanz, d. h. im unverdünnten Zustande, ebenso wie anderen ätherischen Oelen, local reizende Eigenschaften zukommen, versteht sich von selbst.

Auch mit dem Iron, von dem mir 5 g zur Verfügung standen, habe ich einige Versuche angestellt.

Ein Hund erhielt zweimal je 1 g¹⁾ ohne jeden Nachtheil, und ich selbst habe einige Male je drei Tropfen, ohne dass irgend welche Störung auftrat, in dünnem Brauntwein genommen.«

509. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Verbindungen der Citral-(Geranial-)reihe.

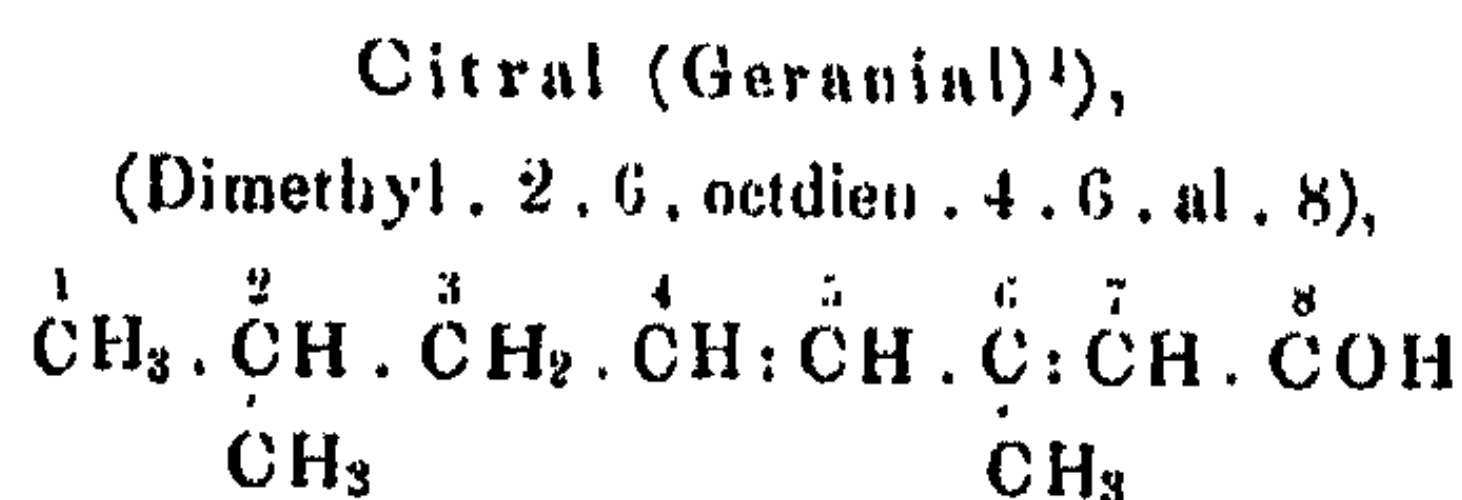
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Bei der Entwicklung der Ansichten über die chemische Constitution des Pseudoionons und seiner Derivate sind P. Krüger und der eine von uns von einer Citralformel ausgegangen, welche der andere aus der unter Wasserabspaltung erfolgenden Umsetzung von Citral in Cymol (*p*-Isopropylmethylbenzol) abgeleitet hat. Die unter geeigneten Bedingungen vorgenommene Umwandlung des Citrals in

¹⁾ Anmerkung: Bei einem Gehalt der Wurzeln von 10 bezw. 20 g in 100 kg ist das die in 10 bezw. 5 kg Wurzeln vorhandene Menge von Iron.

Cymol zählt zu den glattesten Uebergängen in der organischen Chemie, sodass die sich daraus für die erstere Verbindung ergebende Constitution zur Zeit als vollberechtigt erscheint. Da die sichere Erkenntniss der chemischen Natur des Citrals für die richtige Beurtheilung der in der vorstehenden Mittheilung abgehandelten Umsetzungen von besonderer Bedeutung ist, durfte gleichwohl nicht unterlassen werden, die betreffende Citralformel alsbald einer möglichst eingehenden weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Diesen Zweck und eine nähere Charakterisirung des noch nicht ausführlich untersuchten Citrals verfolgen die nachstehenden Versuche.



Der mit den angeführten verschiedenen Namen²⁾ bezeichnete, nach dem Vorgange der Herren Schimmel & Co. aus Citronenöl oder Lemmongrasöl isolirte, aus der leicht krystallisirenden Natriumbisulfidverbindung abgeschiedene Aldehyd ist ein nahezu farbloses, wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform etc. lösliches Oel. Bei Präparaten verschiedener Herstellung wurde der Siedepunkt wie folgt beobachtet:

Unter 12 mm Druck: bei 110—112°.	Unter 20 mm Druck: bei 117—119°.	Unter 23 mm Druck: 120—122°.
-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------

Die Volumgewichte wurden von verschiedenen Experimentatoren wie folgt gefunden:

a) 0.8972 bei 15°.	b) 0.8844 bei 22°.
--------------------	--------------------

Als Brechungsindices n_D ergaben sich:

a) 1.4931	b) 1.486116
-----------	-------------

¹⁾ Siehe Fr. W. Sommler: Diese Berichte 24, 203.

²⁾ Wir brauchen in dieser Abhandlung auch die aus den Beschlüssen des Genfer Congresses sich ergebenden rationellen Namen, einerseits um an weiteren Beispielen darzuthun, wie die Anwendung der neuen Nomenclatur sich *in praxi* gestaltet, und andererseits, weil für die beschriebenen Verbindungen, je nach ihrem Vorkommen in verschiedenen ätherischen Oelen oder je nach ihren Beziehungen zu Bestandtheilen mehrerer ätherischer Oele, verschiedene Namen in Frage kommen und rationelle Bezeichnungen in diesen Fällen besonders erwünscht sind. Die Formeln, von welchen diese Namen abgeleitet worden sind, haben sich bei allen bisher untersuchten Umsetzungen der betreffenden Körper bewährt, werden aber trotzdem mit dem Vorbehalt gegeben, dass das weitere Studium der abgehandelten Substanzen in Einzelheiten Modificationen der für sie aufgestellten Formeln nothwendig machen kann.

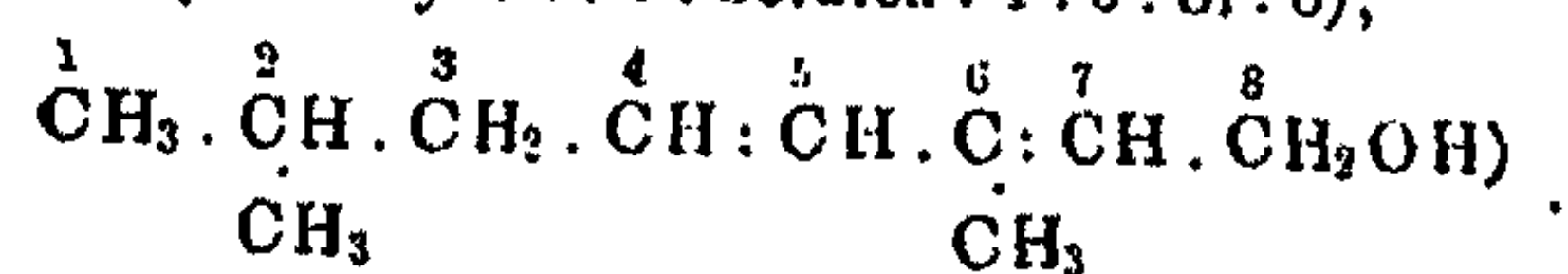
Die aus den angeführten Daten nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{p}{d}$ berechneten Molecularrefractionen des Citrals betragen 49.24 und 49.32, während aus den Brechungsincrementen der Atome unter Berücksichtigung der beiden im Molekül des Citrals vorhandenen Aethylenbindungen sich eine Molecularrefraction von 47.53 ergibt. Die ersteren Werthe sind daher erheblich zu hoch. Der eine von uns hat auf diese Abweichungen in seiner ersten Mittheilung über Citral¹⁾ bereits aufmerksam gemacht. Warum sich in diesem Falle anormale Molecularrefractionen ergeben, haben wir noch nicht aufzuklären vermocht.

Die leicht erhältliche und gut krystallisirende Doppelverbindung des Citrals mit Natriumbisulfit zeigt ein eigenartiges Verhalten. Sie geht unter Erwärmen wieder in Lösung, wenn man sie einige Zeit bei nicht allzuniedriger Temperatur mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hat, in Berührung lässt. Es entsteht dabei das noch nicht näher untersuchte Natriumsalz einer Sulfonsäure, aus welchem Citral durch die Carbonate oder Hydrate der Alkalimetalle nicht mehr abzuscheiden ist. Wie es scheint, reagiren Ketone oder Aldehyde, welche die Carbonylgruppe mit einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom verknüpft enthalten, mit Natriumbisulfit allgemeiner in dieser Weise. Auf einen analogen Fall hat neuerdings E. Loof²⁾ aufmerksam gemacht.

Das aus dem Citronenöl oder Lemmongrasöl abgeschiedene Citral ist optisch inactiv.

Geraniol,

(Dimethyl. 2. 6. octdien. 4. 6. ol. 8),



Das optisch inactive Geraniol ist der mit dem Citral correspondirende Alkohol, denn Geraniol geht einerseits bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in diesen Aldehyd über³⁾ und kann andererseits durch vorsichtige Reduction mit Natrium und Alkohol aus demselben regenerirt werden. Dass beide Prozesse nicht glatt verlaufen, braucht kaum besonders bemerkt zu werden; es bilden sich dabei ausser Citral bzw. Geraniol Producte einer weiter fortgeschrittenen Oxydation, bzw. Reduction, Harze u. s. f.

Die von dem einen von uns⁴⁾ festgestellten physikalischen Eigenschaften des Geraniols sind durch eine grössere Anzahl neuerdings

¹⁾ F. W. Semmler: Diese Berichte 24, 202.

²⁾ Siehe J. Wislicenus: Ueber Ringketone, Ann. d. Chem. 275, 377.

³⁾ F. W. Semmler: Diese Berichte 24, 201.

⁴⁾ F. W. Semmler: Diese Berichte 23, 1098.

angestellter Controllversuche bestätigt worden. Diese Eigenschaften sind die folgenden:

Das Geraniol siedet unter 17 mm Druck bei 120.5 – 122.5°, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.8894 und einen Brechungsindex n_D von 1.4766.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten berechnet

48.71.

Unter Anrechnung von zwei Aethylenbindungen aus den Brechungsincrementen zusammengestellt

48.66.

Die beiden Zahlen stimmen nahezu vollständig überein.

Optisch active Alkohole der Formel: $C_{10}H_{18}O$, welche dem inactiven Geraniol nahestehen.

Aus dem Rosenöl hat C. U. Eckart¹⁾ einen schwach linksdrehenden, Rhodinol genannten Alkohol dieser Formel abgeschieden. Der eine von uns²⁾ hat dargethan, dass dem rechtsdrehenden, aliphatischen, ungesättigten Alkohol des Corianderöls, dem Coriandrol, sowie dem linksdrehenden, aliphatischen, ungesättigten Alkohol des Linaloöls, (aus *Bursera Delpechiana*), dem Linalool, die gleiche Formel zukommt. Ph. Barbier³⁾ hat das aus dem ätherischen Oele von *Licari guianensis*⁴⁾ (Essence de *Licari Kanali*) von Morin isolirte Linalool näher untersucht, diesen Alkohol aber in seinen Publicationen Licareol genannt und dementsprechend auch seine Derivate bezeichnet.

Wir⁵⁾ haben nachgewiesen, dass Linalool und sein Essigsäureester Hauptbestandtheile des Bergamottöls sind. Wir haben ferner dargethan, dass Alkohole (Aurantiol und Lavendol) und Essigsäureester von derselben Zusammensetzung und bis auf den Geruch nahezu gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie sie Linalool und Linalylacetat zeigen, sich im Petitgrainöl und Lavendelöl vorfinden. Wir können dem heute hinzufügen, dass sich auch der linksdrehende, nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzte, ungesättigte, aliphatische Alkohol des Neroliöls (Nerolol) und sein Essigsäureester genau ebenso wie die in der soeben angezogenen Mittheilung beschriebenen Verbindungen verhalten.⁶⁾ Wir haben am Schlusse dieser Mittheilung

¹⁾ Diese Berichte 24, 4209.

²⁾ E. W. Semmler: Diese Berichte 24, 206.

³⁾ Comptes rendus 1892, 114, 674.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 25, 427 und Comptes rendus 1881, 92, 998 u. 1882, 94, 733.

⁵⁾ F. W. Semmler und Ferd. Tiemann; diese Berichte 25, 1180.

⁶⁾ Wir haben Orangenblüthenöl (Neroliöl) französischer Herkunft der fractionirten Destillation unter ca. 15 mm Druck unterworfen.

Bei 75° ging ein Terpen (etwa 20 pCt. des Rohöls) über, welches an seinem bei 105° schmelzenden Tetrabromid als Limonen erkannt wurde.

Zwischen 88–94° siedete ein nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzter, optisch links drehender Alkohol (etwa 30 pCt. des Rohöls) von

hervorgehoben, dass bei der Oxydation der betreffenden optisch activen Alkohole Aldehyde bzw. Ketone von der Formel $C_{10}H_{16}O$ entstehen, welche auffallender Weise sämmtlich den Geruch nach Citral zeigen, und dass eine sichere Unterscheidung der betreffenden Oxydationsproducte von dieser Verbindung nicht gelungen sei. Ob Linalool, Aurantiol, Lavendol und Nerolol völlig identisch sind, vermögen wir auch heute noch nicht zu entscheiden. Dazu bedarf es

0.8671 Volumgewicht bei 20° , dessen Eigenschaften mit denen des Linalools nahezu übereinstimmen und den wir bis auf Weiteres als Nerolol bezeichnen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$.

Procente: C 77.92, H 11.69.
Gef. » » 77.94, » 11.50.

Bei $97-104^{\circ}$ siedete der Essigsäureester des Nerolols (etwa 40 pCt. des Rohöls) von 0.8972 Volumgewicht bei 20° und ebenfalls ausgesprochener Linksdrehung. Derselbe zeigt deutlich einen bergamottartigen Geruch und wird durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und Nerolol zerlegt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$.

Procente: C 73.47, H 10.20.
Gef. » » 73.79, » 10.57.

Noch später, zwischen $110-120^{\circ}$ ging ein wiederum nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzter, den polarisirten Lichtstrahl kaum ablenkender (bei 100 mm Säulenlänge wurden $+0^{\circ}.4''$ beobachtet) Alkohol (ca. 3 pCt. des Rohöls) über, welcher nach unserem Dafürhalten seiner Hauptmenge nach aus Geraniol bestand.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$.

Procente: C 77.92, H 11.69.
Gef. » » 77.62, » 11.66.

Wir haben bereits vor einiger Zeit (diese Berichte 25, 1185) darauf aufmerksam gemacht, dass der Geruch des Bergamottöls nicht einfach, sondern zusammengesetzt ist, d. h. nicht von einem einzelnen, sondern von mehreren darin vorkommenden Riechstoffen herrührt. Das trifft bei vielen ätherischen Oelen und besonders auch bei dem Neroliöl zu.

Citral ist ein wesentlicher, riechender Bestandtheil des Citronenöls und Linalylacetat, ein ebenso wesentlicher, riechender Bestandtheil des Bergamottöls. Gleichwohl darf man sich nicht einbilden, durch Citral das Citronenöl oder durch Linalylacetat das Bergamottöl oder durch ein Gemisch aus 20 pCt. Limonen, 30 pCt. Nerolol, 40 pCt. Nerolylacetat und 3 pCt. Geraniol das Neroliöl ersetzen zu können. Zahlreiche praktische Versuche, welche auf unsere Veranlassung angestellt worden sind, haben in dieser Beziehung durchaus negative Resultate geliefert. Die übrigen in den betreffenden Oelen sich vorfindenden Riechstoffe — darunter sicherlich einige noch nicht aufgefunden — spielen bei den bisherigen Verwendungen dieser Oele ebenfalls eine Rolle. Trotz dieses Thatbestandes ist es unseres Erachtens nicht zweifelhaft, dass bei einer rationellen Weiterentwicklung der Parfümerie die reinen chemischen Verbindungen: Citral, Linalool, Linalylacetat, Geraniol u. s. f. ebenfalls vortheilhafte Verwendungen finden und wichtige Dienste leisten werden.

einer Reinigungsmethode für diese Alkohole, welche die minimalsten Beimengungen derselben abzutrennen gestattet. Wir haben nach dieser Richtung Versuche angestellt, auf welche wir hoffen, später zurückkommen zu können. Unsere bisherigen Erfahrungen sprechen für die Identität der zuletzt genannten Alkohole, und auch die Ergebnisse der Iron- und Iodonuntersuchung deuten darauf hin, dass der verschiedene Geruch der chemisch und physikalisch sich gleich verhaltenden Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ in geringen Beimengungen verschiedener, stark riechender Verbindungen zu suchen ist.

Mit dieser Schlussfolgerung stehen die Ergebnisse anderer Forscher ebenfalls im Einklang.

Kurze Zeit nach dem Erscheinen unserer Arbeit über Bergamott-, Petitgrain und Lavendelöl haben J. Bertram und H. Walbaum¹⁾ die Resultate einer gleichzeitig ausgeführten Untersuchung über die Bestandtheile des Bergamott- und Lavendelöls der Oeffentlichkeit übergeben. Sie sind dabei im Allgemeinen²⁾ zu denselben Resultaten wie wir gelangt und sprechen Linalool aus Bergamottöl und Lavendelöl bestimmt als identisch mit Linalool aus Linaloöl an, da die drei Alkohole verschiedener Herkunft, abgesehen von kleinen Abweichungen im Drehungsvermögen, genau dieselben Eigenschaften besitzen. Die genannten Forscher constatiren, dass bei der Oxydation des Linalools verschiedener Herkunft mit Chromsäuregemisch Citral entsteht. Wir haben diesen Versuch häufig wiederholt und sind dadurch ebenfalls überzeugt worden, dass unter den soeben angeführten Versuchsbedingungen bei der Oxydation der bislang näher untersuchten optisch activen Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ immer inactives Citral erhalten wird.

Nach den vorliegenden Erfahrungen sind unter diesen Alkoholen zur Zeit als chemische Individuen sicher zu unterscheiden: das rechtsdrehende Coriandrol, das schwach linksdrehende Rhodinol und das Linalool, dessen Drehungsvermögen je nach seiner Abstammung aus verschiedenen ätherischen Oelen Schwankungen zeigt. Wir halten es für wahrscheinlich, dass diese Schwankungen von geringen Beimengungen fremdartiger Verbindungen herrühren, deren völlige Abtrennung noch nicht gelungen ist.

Dass Coriandrol bei vorsichtiger Oxydation einen inactiven Aldehyd von allen Eigenschaften des Citrals liefert, hat Ph. Barbier³⁾

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 45, 590.

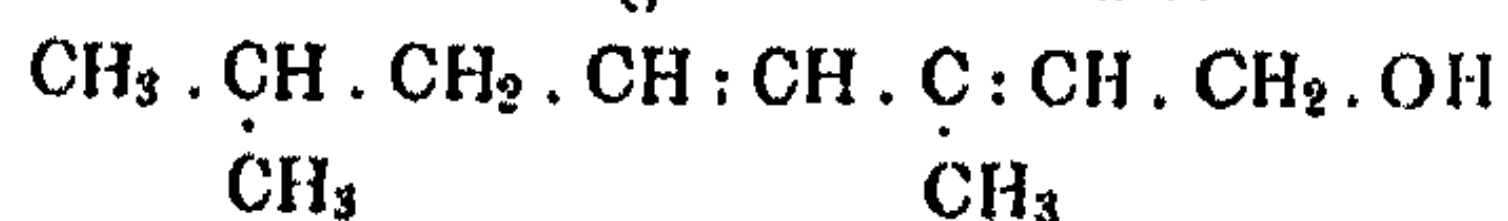
²⁾ J. Bertram und H. Walbaum haben im Lavendelöl auch kleine Mengen des Linalylesters der Buttersäure nachgewiesen und die Anwesenheit von Linalylestern der Propionsäure und Valeriansäure in diesem Oele wahrscheinlich gemacht.

³⁾ Compt. rend. 116, 1460.

dargethan. C. U. Eckart ¹⁾ nennt den bei der Oxydation von Rhodinol entstehenden Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ Rhodinal. Wir haben uns durch Versuche, welche in etwas grösserem Maassstabe durchgeführt worden sind, überzeugt, dass das Eckart'sche Rhodinal identisch mit Citral ist. ²⁾

Ph. Barbier ³⁾ hat durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid auf 150° neben einem Terpen einen von Linaloylacetat verschiedenen, damit isomeren Essigester und durch Verseifen desselben einen höher als Linalool siedenden Alkohol von noch geringer Linksdrehung, den er seines ausgesprochenen Rosengeruches wegen Licarhodol nennt, erhalten. G. Bouchardat ⁴⁾, welcher dieselbe Reaction eingehend studirt hat, erklärt das Barbier'sche Licarhodol für Geraniol. Die nach dieser Richtung von uns gemachten Beobachtungen veranlassen uns, der Ansicht Bouchardat's beizupflichten, trotzdem eine von Barbier angestrebte vergleichende Untersuchung des Geraniols und Licarhodols ⁵⁾ geringe Unterschiede zwischen den Eigenschaften der beiden Alkohole verschiedener Herkunft ergeben hat. Wenn man sich daran erinnert, dass bei analogen Reactionen fast immer das Eintreten von Gleichgewichtszuständen constatirt worden ist, welche verhindern, dass die Umwandlung eines Isomeren in ein anderes zu Ende kommt, wenn man erwägt, dass die betreffenden Alkohole bzw. ihre Essigester bislang nur auf dem Wege der fractionirten Destillation von einander zu trennen sind und dass die von Barbier constatirte geringe Linksdrehung der einzig wesentliche Unterschied zwischen Geraniol und Licarhodol ist, so wird man nicht mehr bezweifeln, dass Barbier's Licarhodol ein mit etwas Linalool verunreinigtes Geraniol ist.

Optisch active, stereochemische Configurationen lassen sich von der oben für das Geraniol aufgestellten Formel:



nicht ableiten, da darin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht vorkommt. Die Richtigkeit dieser Geraniolformel vorausgesetzt, hat

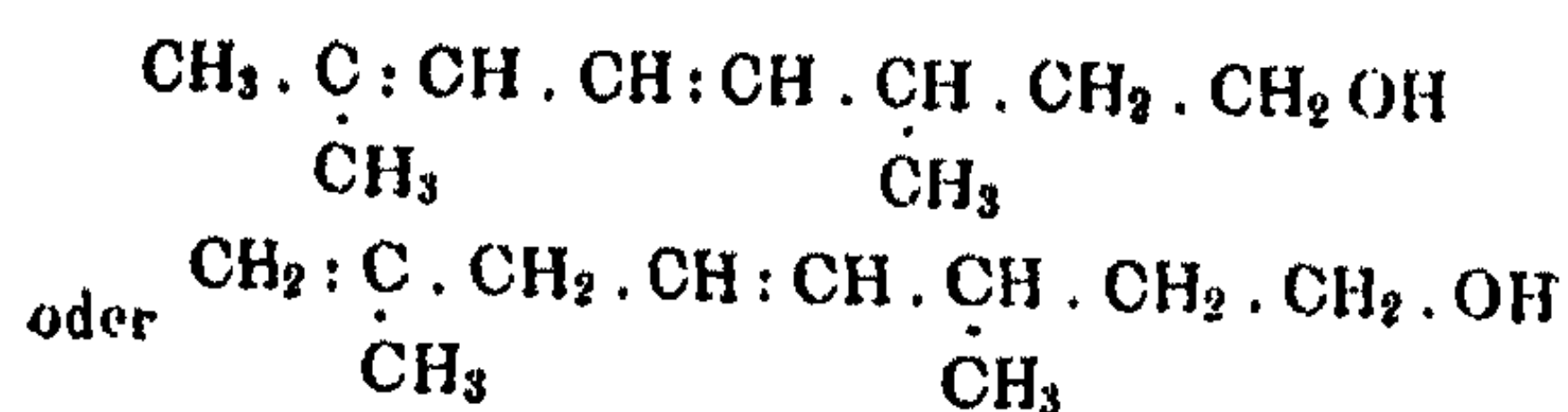
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Die Umwandlung von Rhodinol in Citral zeigt deutlich, dass Rhodinol nach der Eckart'schen Formel $C_{10}H_{16}O$ und nicht nach der von M. Markownikoff und A. Reformatsky neuerdings (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 48, 293) dafür aufgestellten Formel $C_{10}H_{20}O$ zusammengesetzt ist: denn der Uebergang eines ungesättigten, aliphatischen Alkohols in einen noch weniger gesättigten, eine Aethylenbindung mehr enthaltenden, aliphatischen Aldehyd ist unseres Wissens unter der Einwirkung von Chromsäuregemisch noch niemals beobachtet worden.

³⁾ Compt. rend. 116, 1200.

⁴⁾ Compt. rend. 116, 1253. ⁵⁾ Compt. rend. 117, 122.

man eine Verschiebung der darin vorhandenen Acetylenbindungen etwa im Sinne der Formeln:



anzustreben, wenn es sich um die Umwandlung von Geraniol in einen isomeren, in mehrere optisch active Configurationen zerlegbaren Alkohol handelt.

Auf einer Rückwärtsverschiebung der doppelten Bindungen so constituierter Alkohole in die durch die obige Geraniolformel gekennzeichnete Gleichgewichtslage kann die Umwandlung optisch activer Alkohole der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ in Geraniol beruhen.

Da die optisch activen Alkohole dieser Formel bei vorsichtiger Oxydation sämmtlich Citral liefern, so muss das Skelett von Kohlenstoffatomen, welches im Citral enthalten ist, sich auch in den Molekülen dieser Alkohole vorfinden. Aus diesen Gründen vermögen wir den von Barbier¹⁾ für die betreffenden optisch activen Alkohole vorgeschlagenen, andersgestalteten Formeln nicht zuzustimmen. Die stete Bildung des inactiven Citrals auch aus den optisch activen Alkoholen scheint eine Neigung der doppelten Bindungen zur Wanderung nach dem mit Sauerstoff beladenen, elektronegativen Ende des Moleküls anzudeuten, wie sie von R. Fittig und seinen Schülern bei dem Studium der ungesättigten Säuren mehrfach beobachtet worden ist.

Auf die durch Wasser entziehende Agentien aus den Alkoholen der Formeln $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ entstehenden Terpene sind wir absichtlich nicht eingegangen, da die Constitution der letzteren noch nicht so sicher ermittelt ist, um von ihnen bei Versuchen zur Aufklärung der Constitution der damit zusammenhängenden Verbindungen mit offener Kette ausgehen zu können.

Wir haben die vorstehenden Erläuterungen für nothwendig gehalten, um die Beziehungen der von uns untersuchten Verbindungen der Citralreihe zu den bis jetzt bekannten Alkoholen von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ möglichst klar hervortreten zu lassen und um ihre Bildung aus diesen Alkoholen verständlich zu machen.

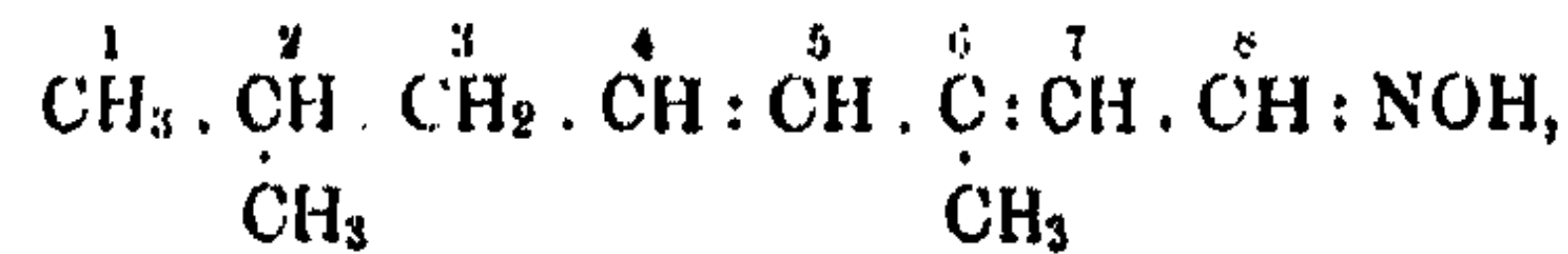
Von den nachstehend beschriebenen Substanzen sind mehrere schon bekannt. So ist die Rhodinolsäure Eckart's identisch mit Geraniumsäure. Barbier hat das aus Linalool dargestellte Citral²⁾ bereits in Citraloxim, dieses in das Nitril der Geraniumsäure und das letztere in Geraniumsäure selbst umgewandelt.

¹⁾ Compt. rend. 116, 1063 und 1201: 117. 122 und 178.

²⁾ Compt. rend. 116, 883.

Wir haben die leichte Zugänglichkeit des Citrals dazu benutzt, von den betreffenden Verbindungen grössere Mengen zu bereiten und sie durch neue Umwandlungen weiter zu charakterisiren.

Citralexim (Dimethyl . 2 . 6 . octdien . 4 . 6 . oxim . 8),



bildet sich sofort und unter starker Erwärmung beim Eintragen von Citral in die alkoholische, mit Soda versetzte Lösung der äquivalenten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat.

Das daraus isolirte Oxim ist ein gelbes Oel, welches unter 12 mm Druck bei 143—145° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.9386 und einen Brechungsindex n_D von 1.51433 hat.

Molecularrefraktion:

Aus den beobachteten Daten
berechnet:
53.59.

Unter Anrechnung von zwei Aethylen-
bindungen aus den Brechungsincres-
menten zusammengestellt:
51.77.

Wie bei dem Citral ergeben sich auch bei dem Citralexim aus den beobachteten Daten noch zu hohe Werthe für die Molecularrefraction.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO$.

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.39.

Gef. » » 71.51, 71.72, » 10.32, 10.27, » 8.56, 8.82.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck spaltet sich aus dem Citralexim Wasser ab, indem einerseits das zugehörige Nitril, andererseits eine Base gebildet wird, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Das Phenylhydrazon des Citrals, $C_{10}H_{16}:N_2HC_6H_5$, bildet sich unter Wasserabspaltung bei dem Zusammenbringen von Citral und Phenylhydrazin. Es ist ein rothes Oel, welches sich beim Erhitzen selbst *in vacuo* unter Ammoniakentwicklung zersetzt und daher nicht destillirt werden kann. Aus diesem Grunde haben wir damit eine Elementaranalyse nicht angestellt. Mit substituirten Phenylhydrazinen werden wahrscheinlich krystallisirte Hydrazone zu erhalten sein, deren Darstellung wir zu versuchen gedenken, da sie sich möglicherweise zur quantitativen Bestimmung des Citrals eignen werden.

Das Anilid des Citrals, $C_{10}H_{16}N.C_6H_5$, bildet sich leicht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Citral und Anilin im Oelbade auf ca. 150°. Es ist ein gelbes, unter 20 mm Druck um 200° siedendes Oel.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}N$.

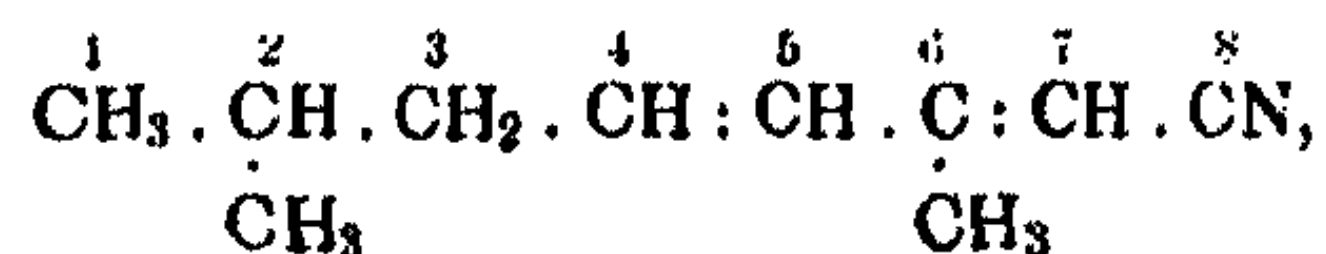
Procente: C 84.58, H 9.25, N 6.16.

Gef. » » 84.37, -- » 6.29.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Citral erfolgt ebenfalls unter Wasserabspaltung, wie man leicht beobachten kann, wenn man sorgfältig getrocknetes, gasförmiges Ammoniak in die Lösung des Citrals in absolutem Aether leitet. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Oel zersetzt sich bei der Destillation *in vacuo* unter Bildung einer basischen, noch nicht näher untersuchten Verbindung.

Die Zusammensetzung des sich aus Citral und Ammoniak zuerst bildenden Condensationsproductes hat daher nicht ermittelt werden können.

Das Nitril der Geraniumsäure (Dimethyl. 2.6. octdien. 4.6. nitril. 8),



erhält man mit nahezu quantitativen Ausbeuten, wenn man ein Gemenge aus 1 Theil Citraloxim und 2,5 Theilen Essigsäureanhydrid etwa 30 Minuten am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die gebildete Essigsäure sowie das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt und den Rückstand *in vacuo* übersiedet. Es ist eine farblose, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Flüssigkeit, welche unter 10 mm Druck bei 110° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.8709 hat und deren Brechungsindex n_D 1.4759 beträgt.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten
berechnet:
48.2

Unter Annahme von zwei Aethylen-
bindungen aus den Brechungs-
incrementen zusammengestellt:
47.5.

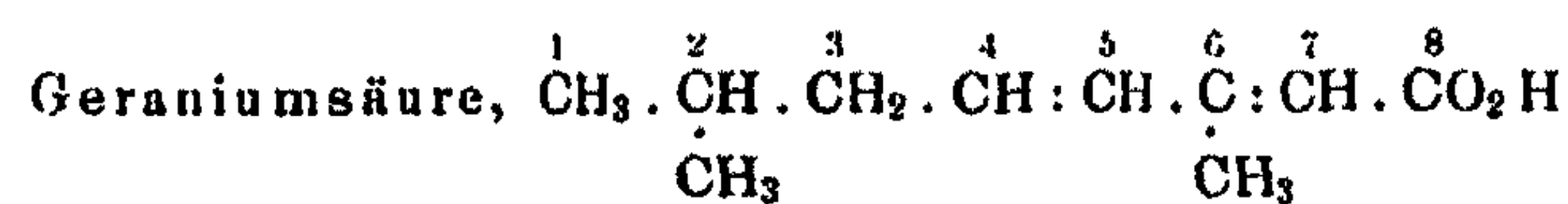
Der gefundene Werth ist bei dieser Verbindung nur wenig höher als die theoretische Zahl, während bei dem Citral selbst und seinem Oxim, wie bereits bemerkt, die aus den beobachteten Daten für die Molecularrefraction sich ergebenden Werthe um mehrere Einheiten zu hoch ausgefallen sind.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N$.

Procente: C 80.54, H 10.07, N 9.39.

Gef. » » 80.51, » 10.15, » 9.46.

Das obige Nitril wird durch Digeriren mit alkoholischer Hydroxylaminlösung in ein öliges Amidoxim übergeführt.



(Dimethyl. 2.6. octdien. 4.6. säure. 8).

Die Geraniumsäure hat der eine von uns¹⁾ zuerst durch Erhitzen von Citral mit Wasser und Silberoxyd dargestellt. Dieses Verfahren

¹⁾ Fr. W. Semmler, diese Berichte 24, 203.

ist unbequem und zur Bereitung grösserer Mengen von Geraniumsäure nicht geeignet. Weit bequemer, aber ebenfalls nicht mit quantitativen Ausbeuten lässt sich die Geraniumsäure aus ihrem Nitril erhalten, indem man dasselbe bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Man verjagt den Alkohol im Dampfstrom, wobei erhebliche Mengen von stickstofffreien Oelen, auf welche wir später zurückkommen, mit in das Destillat übergehen. Die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit wird behufs Entfernung harziger Nebenproducte ausgeäthert, sodann angesäuert und nochmals mit Aether ausgezogen, welcher die gebildete Geraniumsäure aufnimmt.

Diese ist ein farbloses, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliches Oel, welches den Geruch der höheren Fettsäuren besitzt, unter 13 mm Druck bei 153° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.964 und einen Brechungsindex n_D von 1.4797 hat.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten
berechnet:

49.47

Unter Anrechnung von zwei Aethylen-
bindungen aus den Brechungs-
incrementen zusammengestellt:

49.35

Die beiden Zahlen stimmen, wie ersichtlich, fast vollständig überein.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$.

Procente: C 71.43, H 9.52.

Gef. » » 71.45, » 9.61.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich die Geraniumsäure unter Kohlensäureabspaltung und Bildung des später beschriebenen Kohlenwasserstoffes in Geraniolen (Dimethyl. 2.6. heptdien. 4.6).

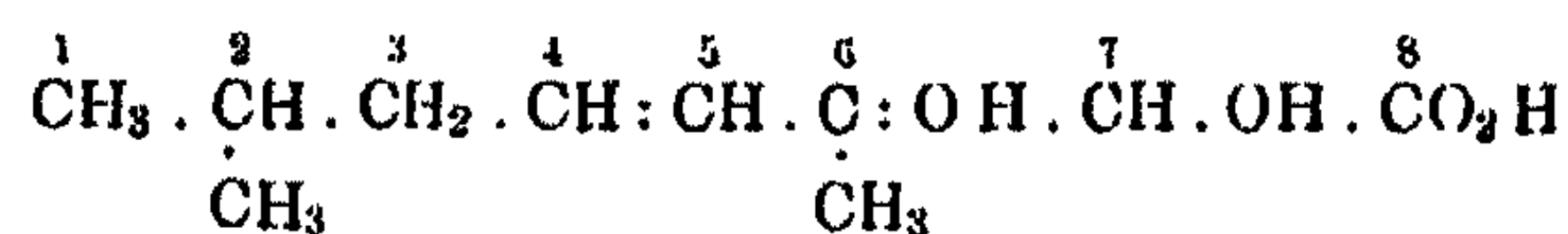
Oxydation des Citrals.

Es ist vorauszusehen, dass ein ungesättigter Aldehyd von der Zusammensetzung des Citrals selbst bei gelinder Oxydation nicht ausschliesslich oder auch nur vorwiegend die zugehörige Säure, sondern alsbald Verbindungen, die noch weiter mit Sauerstoff beladen oder durch theilweisen Abbau des Ausgangsmaterials entstanden sind, liefern wird. Wenn es sich um die Controlle der Citralformel handelt, so sind dabei alle Producte von Interesse, welche nicht von einer weitgehenden Zertrümmerung des Citralmoleküls in Säuren der niederen Kohlenstoffreihe herkommen.

Wenn man Citral (80 g) in Eiswasser vertheilt und die Emulsion unter häufigem Umschütteln einem auf 0° abgekühlten Gemisch aus 2 Litern Wasser, 2 kg Eis, 300 g Kaliumbichromat und 400 g conc. Schwefelsäure allmählich hinzufügt, so wird die Chromsäure trotz der niederen Temperatur in wenigen Stunden reducirt. Man extrahirt mit

Aether und schüttelt das Aetherextract mit Soda behufs Abtrennung der darin befindlichen organischen Säuren. Das dabei im Aether zurückbleibende indifferente Oel enthält neben höher siedenden Antheilen als Hauptbestandtheil das von Wallach¹⁾ zuerst durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid gewonnene Methylheptylenketon, $C_8H_{14}O$. Die neue Nomenclatur gestattet eine äusserst scharfe Bezeichnung dieser Verbindung; aus diesem Grunde haben wir sie im Folgenden Methylheptenon genannt.

Die aus der Sodalösung nach dem Ansäuern durch Ausäthern gewonnene Substanz besteht aus einem in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen, sauren Syrup, ist frei von Isobuttersäure und Isovaleriansäure, und auch Geraniumsäure dürfte darin nur in geringen Mengen vorhanden sein. Weder die Säure noch irgend ein Salz derselben konnten bislang im krystallisirten Zustande gewonnen werden. Wenn man die Säure aber der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man mindestens 30 pCt. vom Gewicht derselben an reinem Methylheptenon. Wir glauben daher mit der Annahme nicht fehl zu gehen, dass der saure, unkrystallisirbare Syrup seiner Hauptmasse nach aus einer nach der Formel:



zusammengesetzten, substituirten Glycerinsäure, der Dimethyl. 2.6-octen. 4. diol. 6.7. säure. 8 besteht, welche in der durch die Punctirung angedeuteten Weise bei der trockenen Destillation in Methylheptenon und Glycolsäure bezw. Formaldehyd und Ameisensäure zerfällt.

Genau dieselben Oxydationsproducte werden erhalten, wenn man die Oxydation des Citrals mit Chromsäure unter 0° in eisessigsaurer Lösung bewirkt.

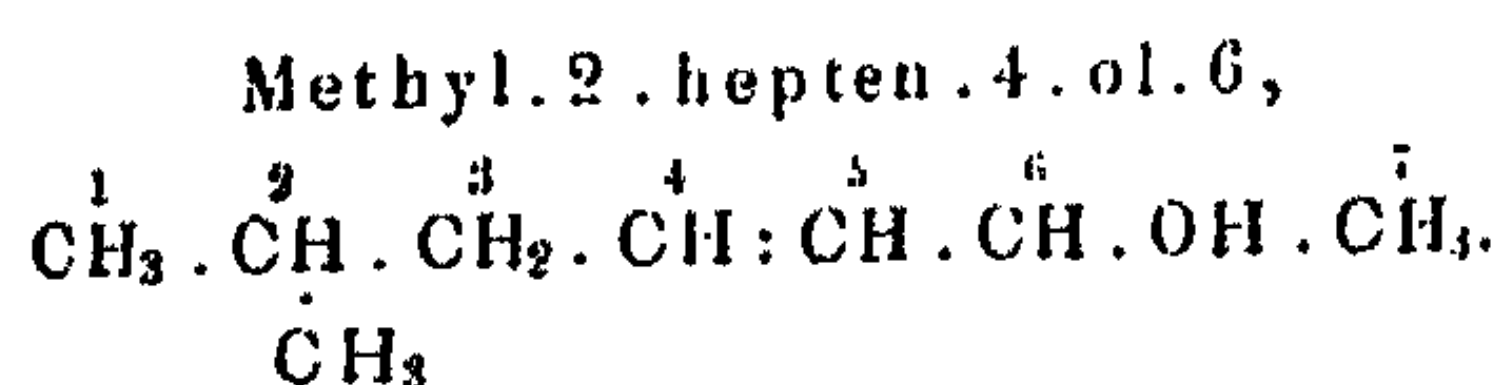
Oxydation des Geraniols.

Wenn man Geraniol bei etwas erhöhter Temperatur mit Chromsäuregemisch oxydirt, entsteht, wie schon bemerkt, der zugehörige Aldehyd, das Citral. Die Bildung desselben unter diesen Umständen ist leicht verständlich. Die im Geraniol fertig gebildete Gruppe CH_2OH unterliegt zuerst der Oxydation. Der dabei gebildete Aldehyd wird von unangegriffenem Geraniol aufgenommen und dadurch trotz seiner leichten Zersetzlichkeit vor weiteren Umwandlungen geschützt. Geraniol und Citral sind beide mit Wasserdämpfen flüchtig, und aus dem in das Destillat übergegangenen Gemisch kann der Aldehyd durch Ueberführen in die krystallisirende Doppelverbindung mit Natriumbisulfit unschwer isolirt werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 333.

Die Oxydation des Citrals zu Geraniumsäure scheint schwerer als die des Geraniols zu Citral zu erfolgen. Die dabei entstehende Geraniumsäure wird, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugen haben, sofort weiter oxydirt, wenn überschüssige oxydirende Agentien zugegen sind. Die Geraniumsäure ist ihrer geringen Flüchtigkeit wegen durch Destillation nicht abzutrennen und um so schwerer zu isoliren, als ihr nächstes Oxydationsproduct, die oben erwähnte substituirte Glycerinsäure, ebenfalls saure Eigenschaften hat. Man versteht daher leicht, dass es bislang nicht gelungen ist, Geraniumsäure unter den Producten der durch Chromsäuregemisch bewirkten Oxydation des Geraniols aufzufinden.

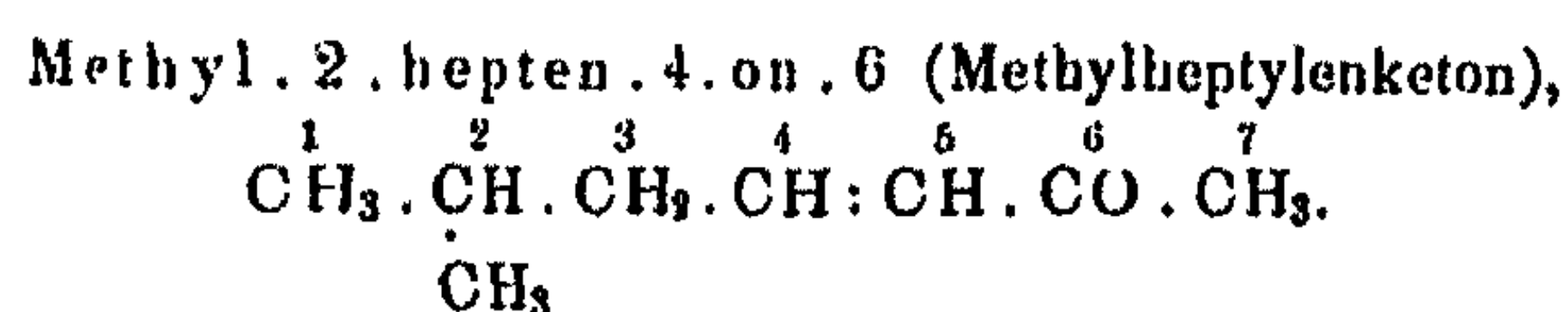
Wenn man aber zu der Oxydation Bedingungen wählt, welche einerseits eine völlige Umwandlung des Geraniols gestatten und andererseits eine weitgehende Zerspaltung des Geraniolmoleküls ausschliessen, wenn man also z. B. genau ebenso wie bei der vorstehend beschriebenen, bei niedriger Temperatur bewirkten Oxydation des Citrals verfährt, so entstehen als Hauptproducte auch in diesem Falle dieselben Verbindungen, nämlich die syrupöse Säure, welche wahrscheinlich eine substituirte Glycerinsäure ist, neben Methylheptenon, welches in grösseren Mengen durch trockene Destillation des sauren Syrups zu gewinnen ist.



Wir haben oben erwähnt, dass bei dem Verseifen des Geraniumsäurenitrils keineswegs quantitative Ausbeuten an Geraniumsäure erhalten werden, sondern dass daneben sich immer beträchtliche Mengen von indifferenten, mit Wasserdampf flüchtigen Oelen bilden. Diese Oele enthalten gewöhnlich erhebliche Mengen von Methylheptenon, wie wir uns durch Abscheiden der krystallisirten Bisulfitdoppelverbindung dieses Ketons u. s. w. überzeugt haben. Ausserdem befindet sich darin auch eine alkoholartige Verbindung. Die indifferenten Oele bestehen fast ausschliesslich aus der letzteren, wenn man zu der Verseifung sehr concentrirtes alkoholisches Kaliumhydrat anwendet. Um den gebildeten Alkohol zu isoliren, hat man in diesem Falle nur nöthig, die alkoholische, alkalische Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen, mit Aether auszuziehen, den Aether abzudestilliren und das zurückbleibende Oel unter gewöhnlichem Luftdruck überzusieden. Es hat einen eigenthümlichen, etwas an Linalool erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 175°, sein Volumgewicht wurde bei 20° zu 0,8545 gefunden und sein Brechungsindex n_D beträgt 1,4505.

Molecularrefraction:	
Aus den beobachteten Daten berechnet:	Unter Anrechnung von einer Aethylenbindung aus den Brechungs- incrementen zusammengestellt:
40.40	40.05
Analyse: Ber. für C ₈ H ₁₆ O.	
Procente: C 74.98, H 12.52.	
Gef. » » 75.30, » 12.54.	

Dieser bereits vor einiger Zeit von uns dargestellte Alkohol ist identisch mit dem Alkohol, welchen O. Wallach durch Reduction von Methylheptenon (Methyl-Heptylenketon) mit Alkohol und Natrium erhalten und neuerdings¹⁾ beschrieben hat.



Wenn man das obige Methylheptenol bei Zimmertemperatur mit der zur Oxydation von zwei Wasserstoffatomen gerade ausreichenden Menge von Chromsäuregemisch schüttelt, so geht es glatt in Methylheptenon über, welches wie schon bemerkt, in grösserer Menge neben Methylheptenol entsteht, wenn man das Nitril der Geraniumsäure mit einer weniger concentrirten alkoholischen Kalilauge verseift. Das von uns untersuchte Methylheptenon zeigt alle Eigenschaften, welche Wallach von dem aus Cineolsäureanhydrid gewonnenen Methylheptylenketon angiebt. Es ist eine amylnacetatartig riechende Flüssigkeit, welche bei 173—174° siedet, bei 20° ein Volumgewicht von 0.8602 und einen Brechungsindex n_D von 1.4445 hat. Methylheptenon vereinigt sich mit Natriumbisulfid zu einer gut krystallisirenden Doppelverbindung, wenn man die beiden Substanzen längere Zeit in Berührung lässt. Die Bisulfid Doppelverbindung des Methylheptenons verhält sich insofern ebenso wie die des Citrals, als auch sie bei dem Erwärmen mit überschüssigem Natriumbisulfid ein in Wasser leicht lösliches, durch Soda nicht mehr zerlegbares Umwandlungsproduct liefert.

Molecularrefraction:	
Aus den beobachteten Daten berechnet:	Unter Anrechnung einer Aethylenbindung aus den Brechungs- incrementen zusammengestellt:
38.94	38.72
Analyse: Berechnet für C ₈ H ₁₄ O.	
Procente: C 76.19, H 11.11.	
Gefunden » » 75.75, » 11.56.	

Wir sind diesem Methylheptenon bei unserer Untersuchung fünf Male begegnet. Wir haben es erhalten:

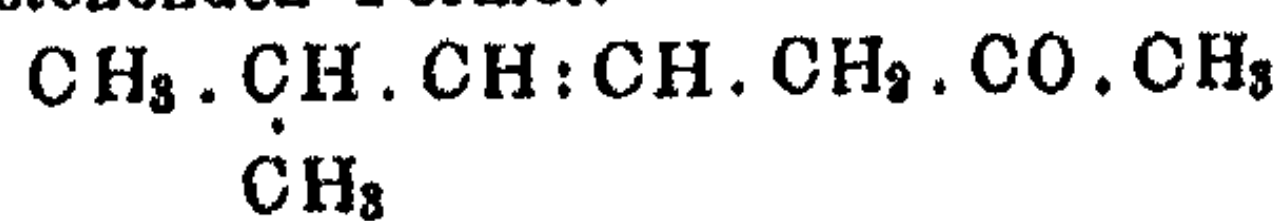
¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 171.

- 1) als directes Oxydationsproduct des Geraniols,
- 2) als directes Oxydationsproduct des Citrals,
- 3) bei der trockenen Destillation der syrupösen Säure, welche wahrscheinlich ihrer Hauptmasse nach aus der Dimethyl . 2,6 . octen-4 . diol . 6,7 . säure . 8 besteht,
- 4) als directes Zersetzungsproduct des Nitrils der Geraniumsäure und
- 5) als Oxydationsproduct des bei dem Verseifen dieses Nitrils sich ebenfalls bildenden Methylheptenols.

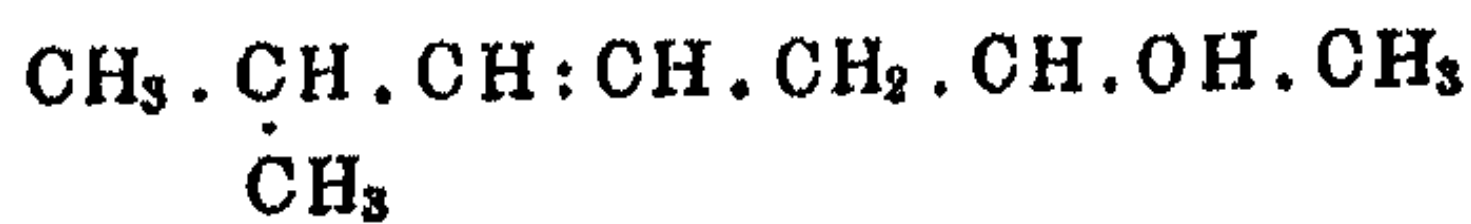
Das obige Methylheptenon gehört daher zweifellos zu den ersten Abbauprodukten aller Körper der Geranial- (Citrals-) reihe. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Nitril der Geraniumsäure wird der Rest $\begin{array}{c} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ unter Eliminiren von 2 Kohlen-

stoffatomen in $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ umgewandelt. Wir constatiren heute diese Thatsache, ohne auf die einzelnen Phasen des eigenartigen Processes, welche wir durch weitere Versuche zu ermitteln hoffen, einzugehen. Schon jetzt aber erscheint es wahrscheinlich, dass das neben Methylheptenon aufgefundene Methylheptenol erst unter der Einwirkung stark reducirender, bei dieser Zersetzung ebenfalls gebildeter Substanzen, vielleicht von Formaldehyd, auf Methylheptenon entstanden und also ein secundäres und nicht ein primäres Zersetzungsproduct ist.

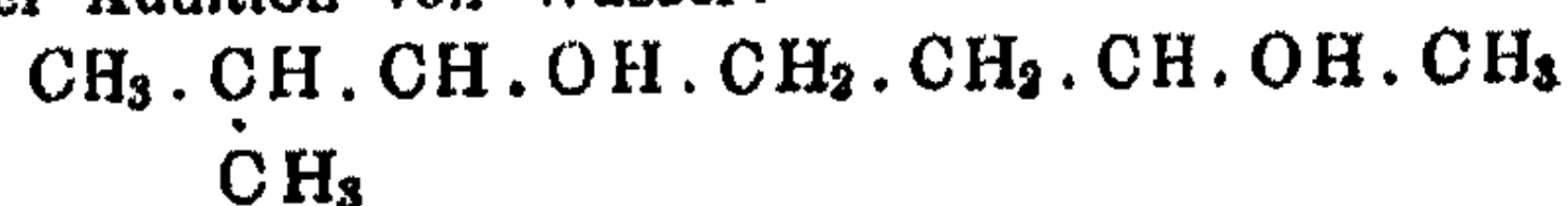
O. Wallach ¹⁾ gelangt auf Grund seiner Versuche für das Methylheptenon (Methyl-Heptylenketon) zu derselben Formel wie wir, lässt aber die Lage der doppelten Bindung im Molekül des ungesättigten Ketons noch unentschieden und neigt nach Constatirung des bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgenden Ueberganges von Methylheptenol in ein gesättigtes cyclisches Oxyd dazu, sie im Sinne der nachstehenden Formel:



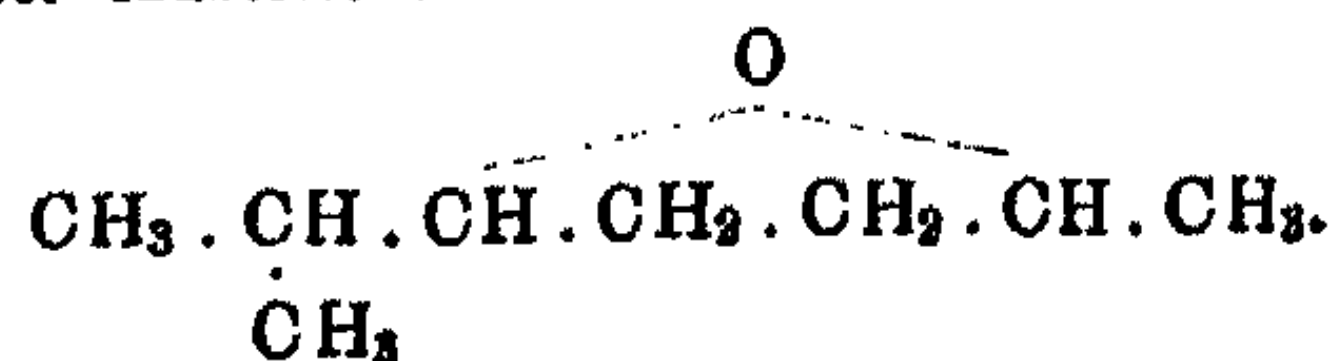
anzunehmen, indem er die soeben erwähnte Umwandlung, wie folgt, deutet:



gibt unter Addition von Wasser:

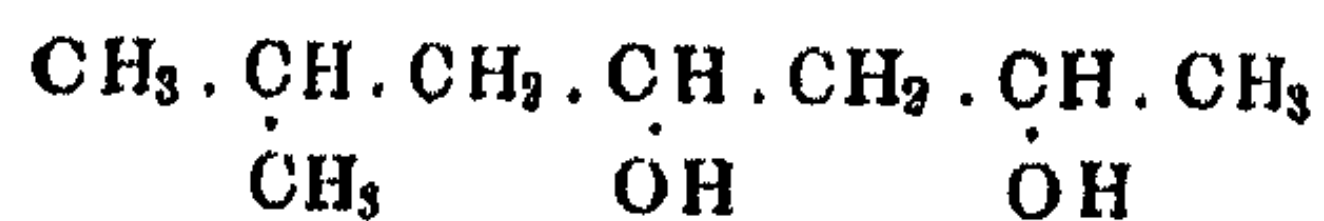


und dieses unter Austritt von Wasser:



¹⁾ loc. cit.

Auch nach unserer Ansicht kommt diese Formel für das betreffende gesättigte Oxyd zuerst in Frage; allein die bezüglich der Bildung von Glycolanhydriden vorliegenden spärlichen Erfahrungen gestatten noch kein abschliessendes Urtheil darüber, ob der sich von einem Methylheptenol unserer Formel ableitende zweiatomige Alkohol



zur Anhydridbildung überhaupt nicht befähigt ist.

Schliesslich hat man bei dem Arbeiten mit ungesättigten Verbindungen dieser Art stets mit der Möglichkeit zu rechnen, dass unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien in Folge wiederholter Anlagerung und Abspaltung von Wasser Verschiebungen der doppelten Bindungen eintreten.

Unter diesen Umständen bleibt nichts übrig, als sorgfältig zu prüfen, für welche von den beiden möglichen Formeln des Methylheptenons die Mehrzahl seiner Umwandlungen, bezw. die Mehrzahl der Umwandlungen seiner Derivate spricht.

Wir haben bereits erwähnt, dass alle Verbindungen der Citral- (Geranial-) reihe den zweiwerthigen Rest des Methylheptenons, C_8H_{14} , enthalten. Unseres Erachtens lassen sich die bei dem Studium dieser Verbindungen bislang erhaltenen Resultate am einfachsten deuten, wenn

man den obigen Rest nach der Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} =$

constituirt annimmt und dementsprechend dem Methylheptenon die

Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zuertheilt; wir werden

gleichwohl nicht unterlassen, die Zulässigkeit dieser Formel auch unsererseits weiter experimentell zu prüfen.

Einwirkung von Brom und Natronlauge auf
Methyl. 2. hepten. 4. on. 6 (Methylheptenon) Tri-
bromheptanonol, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O} \cdot (\text{OH})$.

Ein sehr charakteristisches, gut krystallisirendes Derivat des obigen Methylheptenons wird erhalten, wenn man 1 Mol. desselben allmählich einer gut gekühlten Lösung von 3 Mol. Brom in 2 Mol. Natronlauge hinzusetzt. Beim Schütteln scheidet sich alsbald am Boden des Gefässes eine schwere Oelschicht ab, die nach einiger Zeit zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Die ätherische Lösung derselben wird behufs Entfernung des anhaftenden freien Broms mit Natronlauge geschüttelt, worauf man den Aether verdunsten lässt und den Rückstand unter Zusatz von Thierkohle aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt. Man erhält dabei concentrisch angeord-

nete, schneeweisse Krystalle, welche bei 98—99° schmelzen und sich bei längerem Liegen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen.

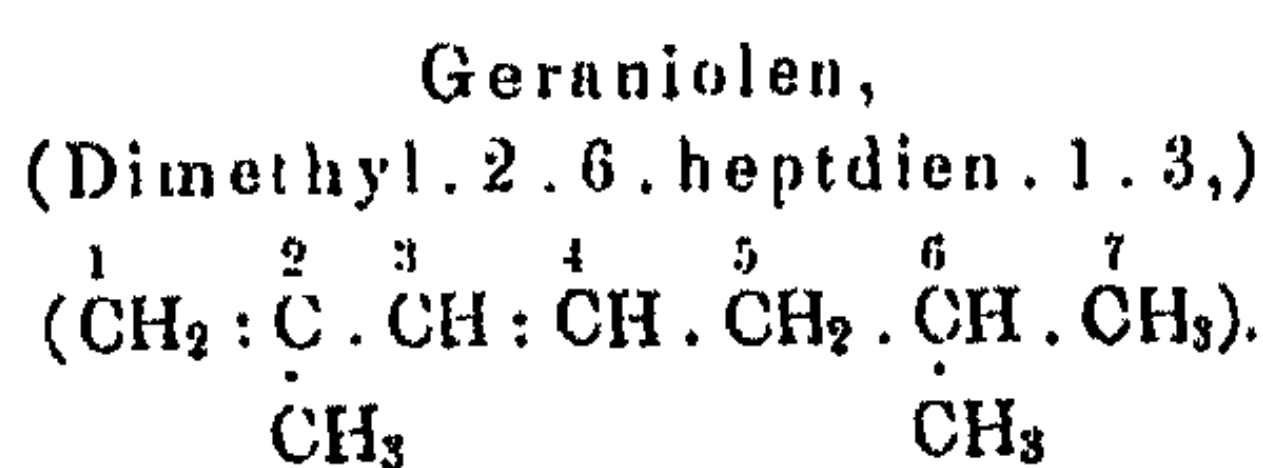
Analyse: Ber. für $C_9H_{13}Br_2O_2$.

Procente: C 25.19, H 3.41, Br 62.99.

Gef. » 25.31, 25.69, » 3.37, 3.44, » 62.84, 62.88.

Die Analyse lässt ersehen, dass diese Verbindung aus dem Methylheptenon durch Austausch von 2 Wasserstoffatomen gegen 2 Bromatome und Anlagern der Elemente der unterbromigen Säure entstanden ist.

Behufs weiteren Identitätsnachweises der Methylheptenone verschiedener Herkunft ist sie sowohl aus dem von Cineolsäureanhydrid abstammenden, als auch aus dem aus Geraniumsäurenitril erhaltenen Methylheptenon dargestellt worden.



Geraniumsäure zerfällt, wie schon bemerkt wurde, in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{16} , wenn man sie unter Atmosphärendruck der trockenen Destillation unterwirft. Der durch wiederholtes Destilliren über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoff bildet ein wasserhelles, bei 142—143° siedendes Oel von 0.757 Volumgewicht bei 20°, dessen Brechungsindex n_D 1.4368 beträgt.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten berechnet:	Aus den Brechungsincrementen unter Anrechnung von zwei Aethylenbindungen zusammengestellt:
42.90	43.04

Analyse: Ber. für C_9H_{16} .

Procente: C 87.09, H 12.91.

Gef. » » 86.61, » 12.80.

Das aus der Geraniumsäure abgespaltene Dimethylheptdien nimmt in Tetrachlorkohlenstofflösung 4 Atome Brom auf. Die Färbung des in diesem Verhältniss hinzugefügten Broms verschwindet vollständig bei längerem Stehen. Das bei dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs zurückbleibende Oel wird zum Zweck der Reinigung in niedrig siedendem Ligroin aufgenommen und nach dem Verjagen des Lösungsmittels über concentrirter Schwefelsäure getrocknet:

Brombestimmung: Ber. für $C_9H_{16}Br_4$.

Procente: 72.07.

Gef. » 71.42.

Das beschriebene Dimethylheptdien geht mithin unter der Einwirkung von Brom in ein tetrabromirtes Dimethylheptan, voraussicht-

lich Dimethyl . 2 . 6 . tetrabrom . 1 . 2 . 3 . 4 . heptan, über; auch dadurch wird die Anwesenheit von zwei Aethylenbindungen in dem obigen Dimethylheptdien constatirt.

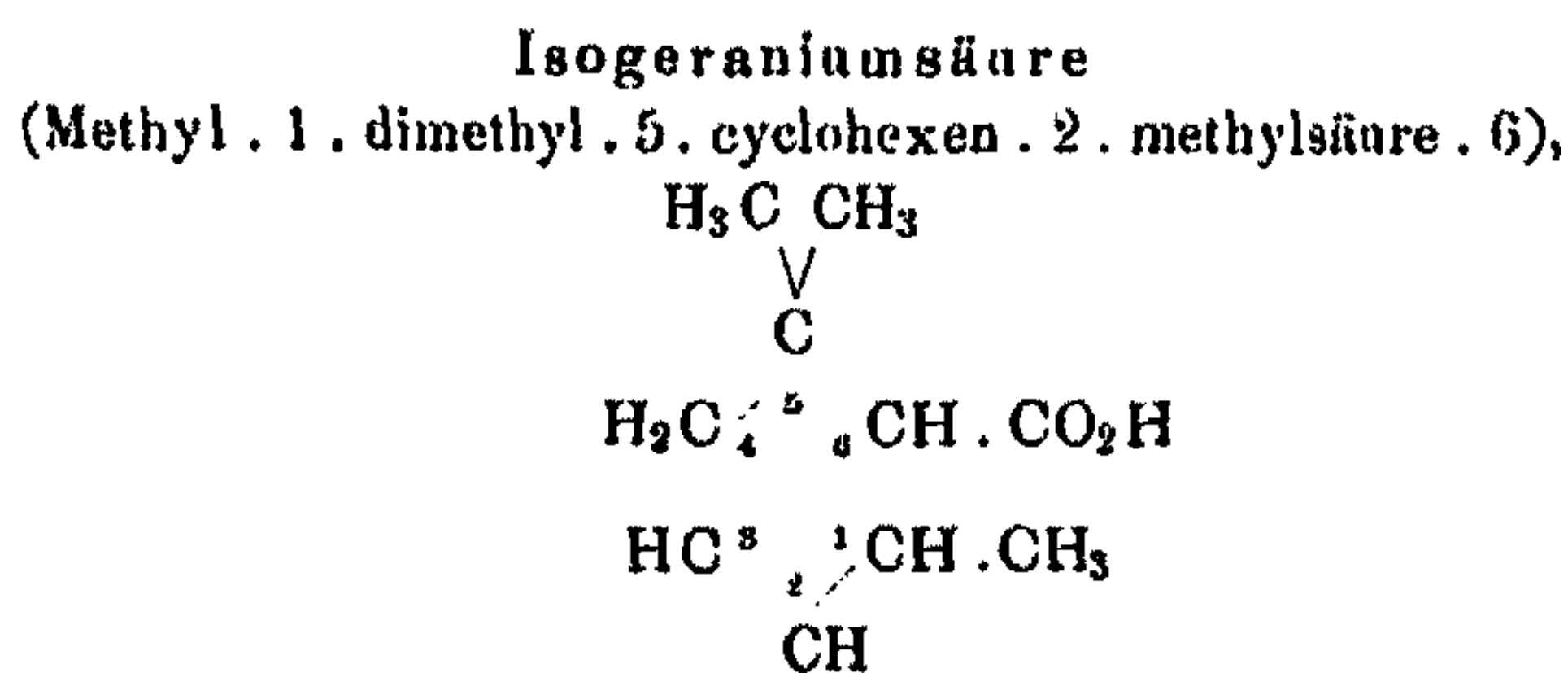
Umwandlung von Gliedern der Citral(Gerania)reihe
in cyclische Verbindungen.

Das Pseudoionon, ein aliphatischer Abkömmling des Citrals, geht unter der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren in Ionon über, ein Keton, welches eine geschlossene Atomkette enthält. Die Umwandlung des Ionons in den Kohlenwasserstoff Ionon, welcher einen Doppelring enthält, sowie die Oxydationsproducte des Ionons haben einen klaren Einblick in die Art der zuerst erfolgenden Ringschliessung gestattet.

Wir haben nicht unterlassen, experimentell zu prüfen, ob die bei der Umwandlung von Pseudoionon in Ionon eintretende Ringschliessung unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen bei den Gliedern der Citralreihe allgemein erfolgt.

Aus den nachstehenden Versuchen, welche wir als Beispiele anführen, ist ersichtlich, dass die Ringschliessung bei dem Uebergang des aliphatischen Pseudoionons in das cyclische Ionon in der Citralreihe keineswegs allein dasteht, sondern dass die Glieder dieser Reihe durch verdünnte Mineralsäuren allgemeiner in cyclische Verbindungen der gedachten Art umzuwandeln sind. Je nach der chemischen Natur des umzuwandelnden Gliedes der Citralreihe hat man bei diesem Process, wie sich von selbst versteht, im Einzelnen etwas von einander abweichende Bedingungen zu beobachten.

Die für die folgenden Verbindungen in Betracht gezogenen Constitutionsformeln ergeben sich aus der Zusammensetzung des im Ionon enthaltenen Atomringes.



wird erhalten, indem man die ölige Geraniumsäure bei niedriger Temperatur mit 65—70 procentiger Schwefelsäure schüttelt. Die Geraniumsäure erstarrt dabei allmählich. Das Reactionsproduct wird der mit Wasser noch weiter verdünnten schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit durch Aether entzogen. Aus Wasser oder Ligroin umkrystallisirt, bildet die so erhaltene Isogeraniumsäure weisse, bei 103.5° schmelzende Nadeln, welche schwer selbst von heissem Wasser, leicht von Alkohol und Aether aufgenommen werden. Der Destillation *in vacuo* unterworfen,

siedet sie unter 11 mm Druck bei 138°. Auch unter gewöhnlichem Luftdruck ist sie unzersetzt destillierbar.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$.

Procente: C 71.43, H 9.52.

Gef. » » 70.97, » 9.37.

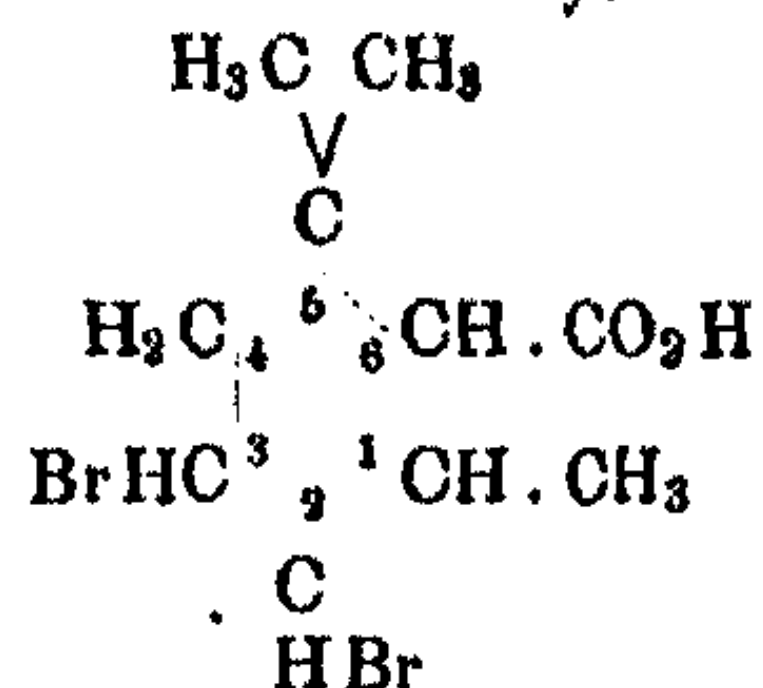
Analyse des Silbersalzes: Ber. für $C_{10}H_{16}AgO_2$.

Procente: C 43.63, H 5.45, Ag 39.27.

Gef. » » 43.65, » 5.48, » 39.37.

Isogeraniumsäuredibromid

(Methyl . 1 . dimethyl . 5 . dibrom . 2 . 3 . cyclohexanmethylsäure . 6),



entsteht, wenn man zu der Auflösung von 1 Mol. Isogeraniumsäure in wasserfreiem Chloroform 1 Mol. Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, fügt. Die Lösung entfärbt sich nur langsam. Der bei dem Abdunsten des Chloroforms im luftverdünnten Raume bleibende, ölige Rückstand erstarrt allmählich beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure. Der Krystallbrei wird durch Pressen zwischen Filtrirpapier von den anhaftenden öligen Verunreinigungen getrennt und die abgepresste Masse aus siedendem Ligroin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Ligroinlösung mit Eis scheidet sich das gebildete Dibromadditionsproduct der Isogeraniumsäure in weissen, bei 121° schmelzenden Krystallen aus.

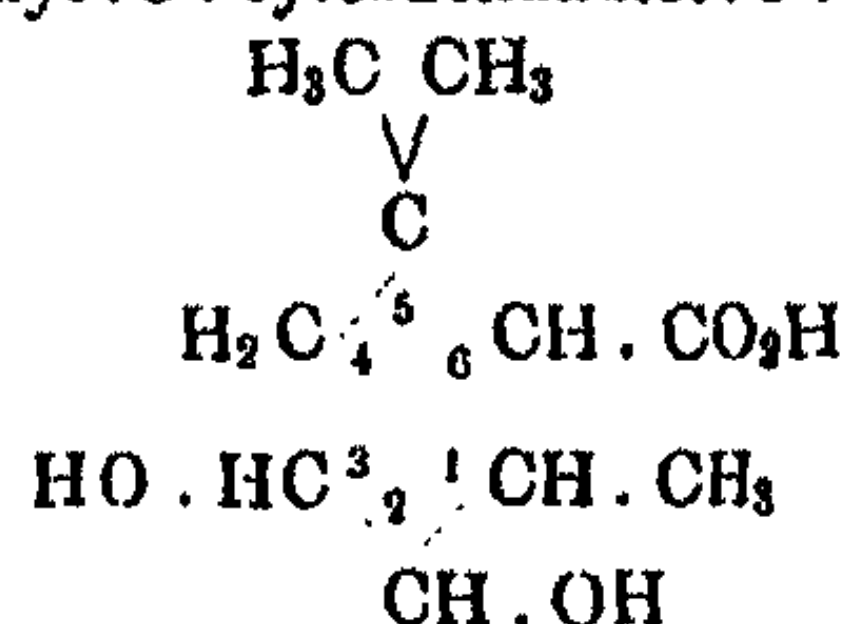
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2O_2$.

Procente: Br 48.78.

Gef. » » 48.19.

Dihydroxyderivat der Dihydroisogeraniumsäure

(Methyl . 1 . dimethyl . 5 . cyclohexandiol . 2 . 3 . methylsäure . 6),



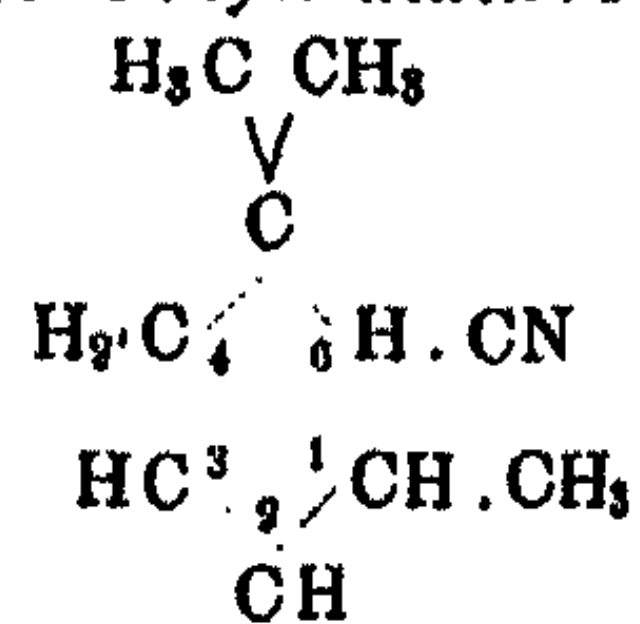
bildet sich, wenn man der Auflösung von Isogeraniumsäure in Sodalösung unter Eiskühlung so viel Kaliumpermanganatlösung hinzufügt, dass davon an je 1 Mol. vorhandener Isogeraniumsäure 1 Atom Sauerstoff abgegeben werden kann. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert.

Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein allmählich krystallinisch erstarrender, öliger Rückstand, welcher sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, kaum in Benzol und Ligroin löst. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gewinnt man die neue Dioxysäure in wohlausgebildeten, bei 195—196° schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$.

Procente: C 59.40, H 8.91.
Gef. " " 59.38, " 8.57.

Nitril der Isogeraniumsäure
(Methyl. 1. dimethyl. 5. cyclohexen. 2. methylnitril. 6),



Wenn man das Nitril der Geraniumsäure in gleicher Weise mit 70 procentiger Schwefelsäure behandelt, wie dies oben für die Umwandlung von Geraniumsäure in Isogeraniumsäure angegeben ist, so geht dasselbe in ein isomeres Nitril cyclischer Constitution über. Dasselbe siedet unter 11 mm Druck bei 87—88°, hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.9208 und einen Brechungsindex n_D von 1.4734.

Molecularrefraction:

Berechnet aus den beobachteten Daten:	45.43	Unter Anrechnung von einer Aethylenbindung aus den Brechungsincrementen zusammengestellt:	45.53.
---------------------------------------	-------	---	--------

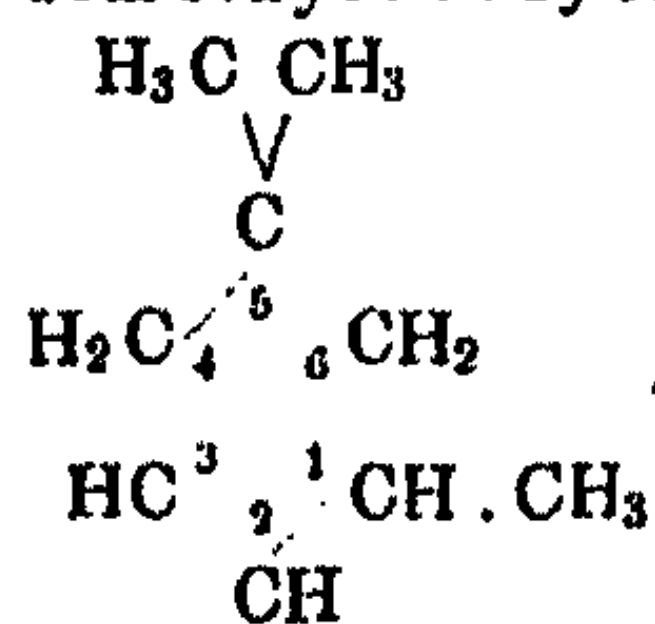
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N$.

Procente: C 80.54, H 10.07, N 9.39.
Gef. " " 80.10, " 10.34, " 9.64.

Durch Verseifen des Isogeraniumsäurenitrils erhält man die krystallisirte Isogeraniumsäure; die Verseifung geht aber schwer von Statten und erfordert längere Zeit.

Das Amidoxim des Isogeraniumsäurenitrils ist fest und schmilzt bei 165°.

Isogeraniolen
(Methyl. 1. dimethyl. 5. cyclohexen. 2),



Auch das aus der aliphatischen Geraniumsäure bei der Destillation derselben unter Atmosphärendruck sich abspaltende Geraniolen

(Dimethyl. 2. 6. heptdien. 1. 3) wird durch verdünnte Säuren, z. B. durch vierstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 60procentiger Schwefelsäure zu einem cyclischen Kohlenwasserstoff, voraussichtlich von der oben angegebenen Constitution, invertirt. Der mehrfach über Natrium rectificirte Kohlenwasserstoff, den wir als Isogeraniolen bezeichnen, siedet bei 138—140°, hat ein Volumgewicht von 0.7978 bei 22° und einen Brechungsindex n_D von 1.4434.

Analyse: Ber. für C_9H_{16} .

Procente: C 87.09, H 12.91.

Gef. » » 86.98, » 12.67.

Molecularrefraction:

Aus den beobachteten Daten
berechnet:

41.2.

Aus den Brechungsincrementen
unter Anrechnung einer Aethylen-
bindung zusammengestellt:

41.18.

Bei der unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure eintretenden Invertirung der Glieder der Citralreihe entstehen cyclische Isomere von niedrigerem Siedepunkt, höherem Volumgewicht und gewöhnlich etwas schwächerer Lichtbrechung, wie die folgende Zusammenstellung der Eigenschaften der nach dieser Richtung bislang genauer untersuchten Verbindungspare zeigt:

	Siedepunkt	Volumgewicht	Brechungsindex n_D
a) Pseudoionon	143—145° unter 12 mm Druck	0.9044	1.5275
b) Ionon	126—128° unter 12 mm Druck	0.9351	1.5070
a) Geraniumsäure	153° unter 10 mm Druck	0.964	1.4797
b) Isogeraniumsäure	138° unter 11 mm Druck (fest bei gewöhnlicher Temperatur)	—	—
a) Geraniumsäurenitril	110° unter 10 mm Druck	0.8709	1.4759
b) Isogeraniumsäurenitril	87—88° unter 12 mm Druck	0.9208	1.4784
a) Geraniolen	142—143° unter Atmosphärendruck	0.7570	1.4368
b) Isogeraniolen	138—140° unter Atmosphärendruck	0.7978	1.4434

Die vorstehende Untersuchung, welche wir fortzusetzen gedenken, ist zum Theil im Laboratorium der Fabrik Haarmann & Reimer und zum anderen Theil in den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Berlin ausgeführt worden. Wir sind Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher in Holzminden die Aboxydation des Gera-

niols und Citrals im grösseren Maassstabe durchgeführt hat, dafür zu besonderem Danke verpflichtet und danken auch unseren Assistenten, den HHrn. DDra. J. Helle in Greifswald und K. Stephan in Berlin, für die uns bei Anstellung der betreffenden Versuche geleistete Hilfe.

510. L. Claisen: Ueber die Oxymethylenderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In Fortführung meiner Untersuchungen über die Oxymethylkörper war es mir von Interesse, auch die entsprechenden Abkömmlinge des Acetessigäthers, der 1.3-Diketone und des Malonsäureäthers kennen zu lernen. Schon die einfachen, von den gewöhnlichen Säureäthern und Ketonen derivirenden Oxymethylenverbindungen



haben sich als Substanzen von ausgesprochen saurem Charakter erwiesen; von den Triketonen

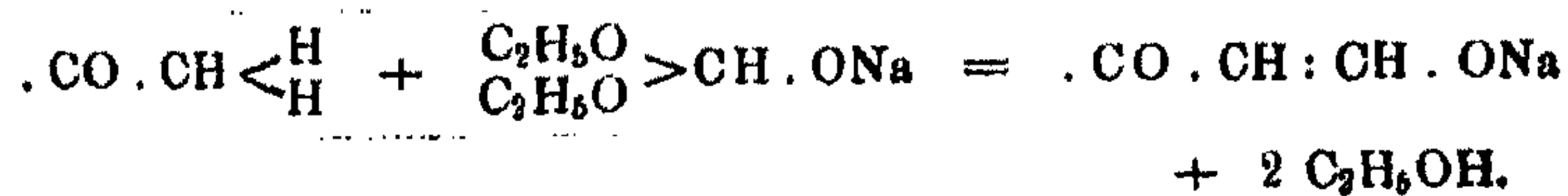


habe ich kürzlich¹⁾ gezeigt, dass sie schon in wässrigen Alkalicarbonaten leicht löslich sind; demnach war zu erwarten, dass man in den nach der Formel $(OH)CH:C(CO.)_2$ zusammengesetzten Oxymethylenverbindungen des Acetessigäthers und der 1.3-Diketone zu Körpern gelangen würde, welche bezüglich ihrer Acidität von den eigentlichen Carbonsäuren nicht mehr weit entfernt sind.

Versuche, Verbindungen der erwähnten Art nach dem früher aufgefundenen Verfahren (durch Behandlung mit Ameisenäther und Natrium resp. Natriumäthylat) darzustellen, haben nicht zu dem gewünschten Ziel geführt; es wurden lediglich die Natriumsalze des Acetessigäthers, des Acetylacetons u. s. w. erzeugt, welche auch bei nachfolgendem Erwärmen mit Ameisenäther keine weitere Veränderung erlitten. Aehnliche Erfahrungen scheint Wislicenus jr. gemacht zu haben, da er auf die auch von ihm in Aussicht genommene Condensation des Ameisenäthers mit Acetessigäther und Malonsäureäther später nicht mehr zurückgekommen ist. Man wird sich nun erinnern, dass ich die Vorgänge bei der Condensation des Ameisenäthers mit anderen Säureäthern oder mit Ketonen zurückgeführt habe auf die zunächst stattfindende Bildung eines von der Orthomeisensäure sich ableitenden, durch Zusammentritt von Ameisenäther und Natrium-

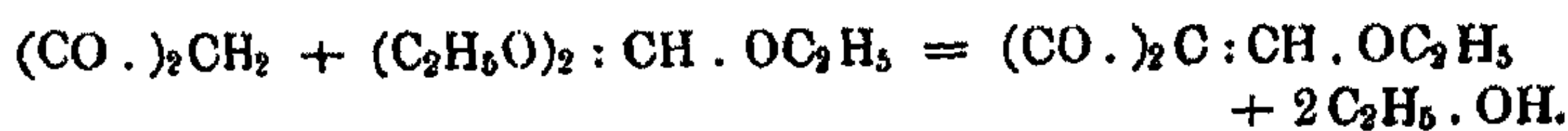
¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 184.

äthylat entstandenen Additionsproductes $\text{HC} \begin{matrix} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{ONa} \end{matrix}$ für dessen weitere Umsetzung mit dem Säureäther oder dem Keton ich das folgende Schema gab:

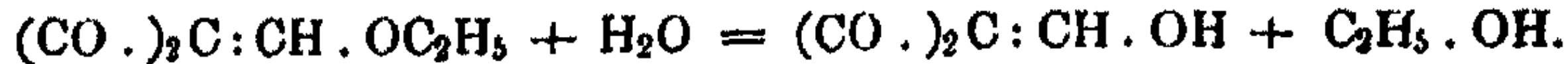


Diese Auffassung des Vorganges legte es nahe, in den obigen Fällen, wo das Verfahren in seiner ursprünglichen und einfachsten Form versagte, andere Derivate der Orthoameisensäure, vor Allem den leicht zugänglichen Orthoameisenäther in Anwendung zu bringen und in der That zeigte sich, dass mit diesem die beabsichtigten Condensationen sehr leicht und glatt ausführbar sind. Mir scheint, dass damit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung der Säureäthercondensationen erbracht ist.

Die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf die in Frage stehenden Verbindungen vollzieht sich unter Austritt von 2 Mol. Alkohol nach dem allgemeinen Schema:



Es werden also zunächst nicht die freien Oxymethylderivate, sondern deren Aethyläther erzeugt. Diese Aethoxymethylenverbindungen, wie ich sie im Folgenden bezeichnen werde, sind aber wenig beständig und können, zum Theil schon durch blosses Zusammenschütteln mit Wasser, leicht in Alkohol und die freien Oxymethylenverbindungen zerlegt werden:



Als Condensationsmittel hat sich Essigsäureanhydrid am geeignetsten erwiesen. Es genügt den Acetessigäther oder das Acetylaceton kurze Zeit mit Orthoameisenäther und dem Säureanhydrid unter Rückfluss zu kochen, worauf man den entstandenen Essigäther und die Essigsäure bei gewöhnlichem Drucke abdestillirt und den Rückstand im Vacuum fractionirt; durch einmalige Rectification wird, und zwar in vorzüglicher Ausbeute, ein fast constant siedendes Product gewonnen. Nur im Falle des Malonsäureäthers erfolgt die Condensation schwieriger; das Kochen muss 10—12 Stunden fortgesetzt und der Mischung etwas Chlorzink beigefügt werden.

Da eine eingehende Beschreibung dieser Körper und ihres Verhaltens für später beabsichtigt ist, mag eine kurze Uebersicht über die bis jetzt dargestellten Verbindungen vorläufig genügen.

Aethoxymethylen-Acetessigäther, $(C_5H_8O_3):CH \cdot OC_2H_5$. Farbloses Oel von Glycolconsistenz; spec. Gewicht 1.0736 bei 15°; Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 265—266°, bei 15 mm Druck 149—150°. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu dem krystallinischen, bei 53° schmelzenden (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(4)-carbon-säureäther. Zerfällt mit Wasser in Berührung sofort in Alkohol und

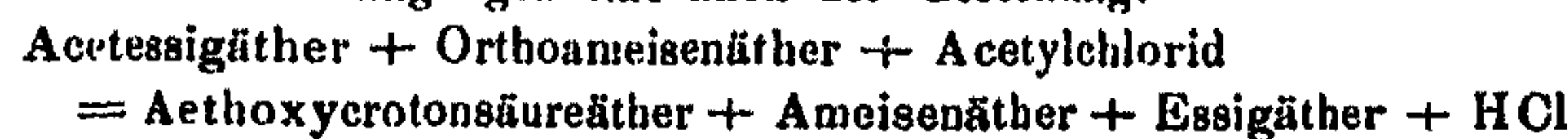
Oxymethylen-Acetessigäther, $(C_5H_8O_3):CH \cdot OH$. Farblose in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.141 bei 15°. Leicht löslich in verdünnten wässrigen Alkalicarbonaten; von der wässrig-alkoholischen Lösung wird blaues Lakmuspapier stark geröthet. Giebt mit Kupferacetat ein blaues krystallinisches Kupfersalz. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 199—200°, unter 21 mm Druck bei 95°.

Aethoxymethylen-Acetylaceton, $(C_5H_8O_2):CH \cdot OC_2H_5$. Flüssig; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 256—258°, unter 16 mm Druck bei 141°. Wird durch Wasser sofort zerlegt in Alkohol und

Oxymethylen-Acetylaceton, $(C_5H_8O_2):CH \cdot OH$. Krystallinisch, Schmelzpunkt 47°, Siedepunkt 100° bei 20 mm, 190—200° bei gewöhnlichem Druck. Zerfließt beim Aufbewahren zu einem Oel von eigenthümlich widerwärtigem Geruch. Stärkere Säure noch wie der Oxymethylenacetessigäther.

Aethoxymethylen-Malonsäureäther $(COOC_2H_5)_2:C:CH \cdot OC_2H_5$. Farbloses Oel, welches von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird; Siedepunkt 280°; spec. Gewicht 1.0855 bei 15°.

Sonderbarerweise verläuft die Umsetzung des Acetessigäthers mit dem Orthoameisenäther völlig anders, wenn man der Mischung, statt sie mit Essigsäureanhydrid zu erhitzen, Acetylchlorid¹⁾ zufügt und einige Zeit stehen lässt. Bald tritt spontane Erwärmung und schliesslich ein Aufkochen ein; die Rectification ergiebt als Vorlauf Essigäther und Ameisenäther, während aus dem Rückstand durch fortgesetztes Destilliren ein krystallinisches Product von intensivem Anisgeruch erhalten wird, welches bei 31° schmilzt und ganz ohne Zersetzung bei 199—200° siedet. Die Verbindung, welche sich auf diese Weise äusserst leicht und in beliebiger Menge gewinnen lässt, ist identisch mit dem von Friedrich²⁾ schon vor längerer Zeit aus der Chlorcrotonsäure dargestellten **Aethoxycrotonsäureäther** $CH_3 \cdot C(OC_2H_5):CH \cdot COOC_2H_5$. Der Orthoameisenäther hat also unter diesen Bedingungen eine nach der Gleichung:



¹⁾ Dieselbe Umsetzung kann, nach einer Beobachtung des Herrn **Dr. Riessen**, auch durch Erhitzen des Gemenges mit etwas alkoholischer Salzsäure auf 100° erzielt werden.

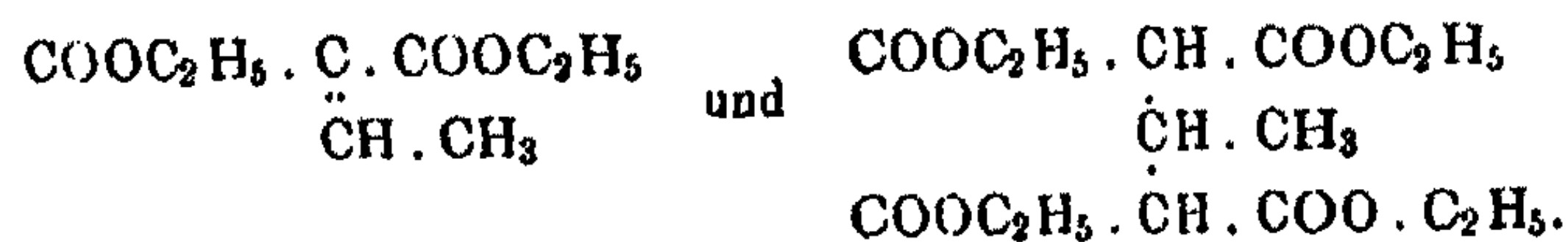
²⁾ Ann. d. Chem. 219, 333.

verlaufende Aethylierung des Acetessigäthers bewirkt, so aber, dass im Gegensatz zu der gewöhnlichen Aethylierung mittelst Natriumäthylat und Jodäthyl nicht der C-äthylirte, sondern der von der labilen Nebenform des Acetessigäthers sich ableitende O-äthylirte Acetessigäther entstanden ist. Aus letzterem habe ich dann durch Verseifung die freie, schon durch Friedrich bekannte, in Wasser sehr schwerlösliche Aethoxycrotonsäure dargestellt und versucht, aus dieser durch Kohlensäureabspaltung nach der Gleichung:



das Aethylderivat des dem Aceton isomeren, an sich nicht beständigen Alkohols $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$ zu gewinnen, welches schon von Faworsky¹⁾ auf andere eigenthümliche Weise (durch Erhitzen von Allylen mit alkoholischem Kali) erhalten worden ist. Dies konnte auch leicht durch Destillation der Säure über Kalkhydrat bewirkt werden; die im Destillat enthaltene Verbindung erwies sich durch ihren Siedepunkt 62°, ihre Wasserunlöslichkeit und die sehr charakteristische Spaltung schon mit einprocentiger Schwefelsäure in Aceton und Alkohol als mit der Faworsky'schen völlig identisch. — Ich beabsichtige, diese Aethylierung mittelst Orthoameisenäther auch bei anderen die Atomgruppierung $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ enthaltenden Verbindungen zu versuchen. Bereits ist es Herrn Driessen gelungen, Benzoylessigäther in den correspondirenden Aethoxyäther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ umzuwandeln und daraus die bei 162° schmelzende Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ darzustellen; doch verläuft hier die Reaction bei weitem nicht so glatt wie in dem erst-erwähnten Falle.

In früheren Untersuchungen²⁾ habe ich gezeigt, dass die Aldehyde sich mit Acetessigäther und Malonsäureäther in doppelter Weise zu condensiren vermögen, entweder in äquimolecularem Verhältniss oder in dem Verhältniss von ein zu zwei Molekülen. So tritt beispielsweise Acetaldehyd mit Malonsäureäther je nach den Bedingungen zu Aethylidenmonomalonsäureäther oder Aethylidendimalonsäureäther zusammen:



Die Bildung des letzteren Körpers beruht, wie ich damals nachwies³⁾, auf einem Additionsprocess, indem zuerst Aethylidenmonomalon-

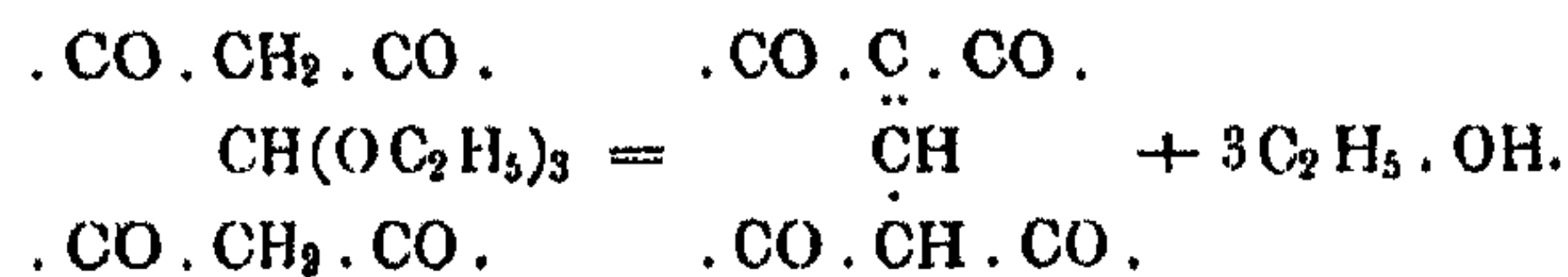
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 87, 532 und 44, 215.

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 121; 237, 268.

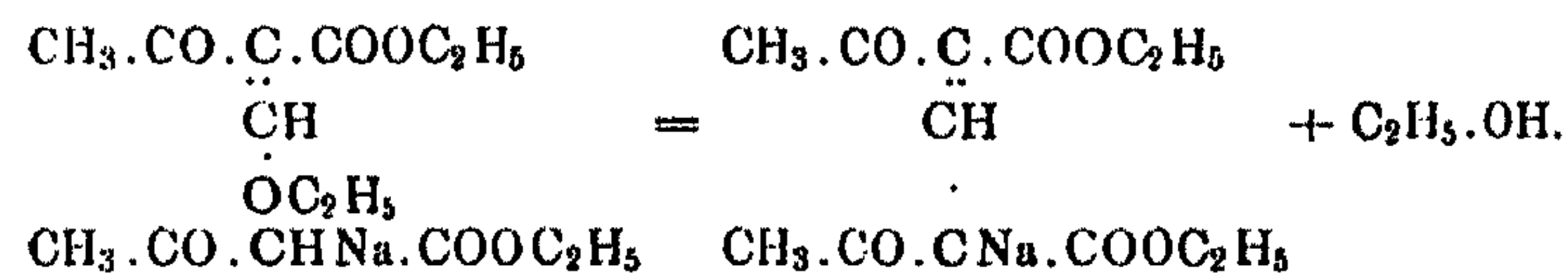
³⁾ Vergl. namentlich die auf meine Veranlassung ausgeführte Arbeit von Komnenos, Ann. d. Chem. 218, 161.

säureäther entsteht, an dessen Kohlenstoffdoppelbindung sich dann ein zweites Molekül Malonsäureäther in Form von H und $\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ anlagert. Später hat Michael¹⁾ gefunden, dass solche Anlagerungen des Malonsäureäthers oder Acetessigäthers an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung viel leichter zu erzielen sind, wenn man jene erateren in Form ihrer Natriumsalze anwendet.

Dem Verhalten der Aldehyde entspricht nun genau das des Orthoameisenäthers. Schon bei längerem Kochen von (in diesem Falle überschüssig angewandtem) Acetessigäther oder Acetylaceton mit Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid werden als Nebenproducte krystallinische Verbindungen erzeugt, welche die (dem Orthoameisenäther entstammende) Methenylgruppe $\overset{\text{H}}{\text{C}}$ in Verbindung mit 2 Resten des Complexes $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot$ enthalten:



Viel leichter indessen gelangt man zu solchen »Methenylverbindungen«, indem man zunächst die primären Producte der Reaction. Aethoxymethylen-Acetessigäther oder Aethoxymethylen-Acetylaceton, darstellt und darauf in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalisalze des Acetessigäthers, des Acetylacetons u. s. w. einwirken lässt. Es findet dann, wie bei der Addition des Malonsäureäthers, an den Aethylidenmalonsäureäther, eine (in diesem Falle von Alkoholaustritt begleitete) Vereinigung der beiden Körper statt, z. B.:

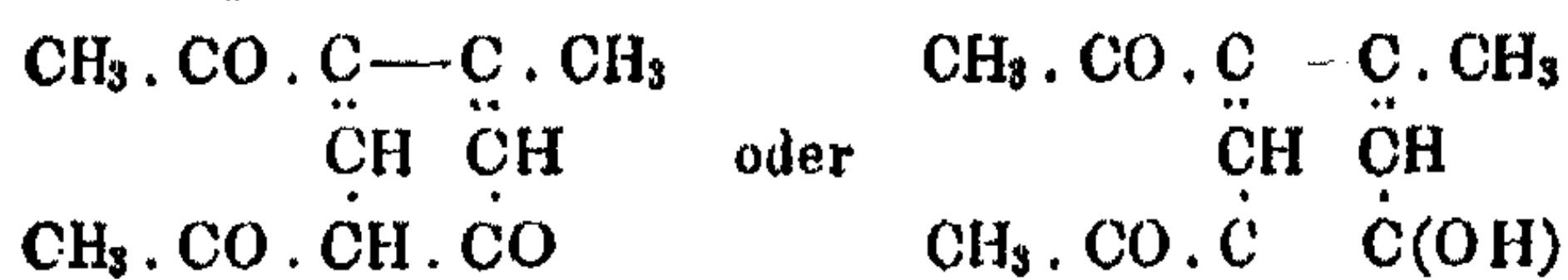


Aus der mit Wasser verdünnten gelben Salzlösung kann dann die freie Methenylverbindung durch Zufügen einer Säure gefällt werden. Der Methenyldiacetessigäther, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3):\text{CH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)$ — das von Oppenheim und Pfaff²⁾ bei ihrer bekannten Synthese der *m*-Oxyvitinsäure aus Natracetessigäther und Chloroform angenommene nicht fassbare Zwischenproduct — ist krystallinisch und schmilzt bei 96°. Das Methenyldiacetylaceton, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2):\text{CH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)$, ebenfalls fest und bei 115° schmelzend, kann durch Wasserentziehung leicht in eine schön krystallisirende Verbindung (Schmelz-

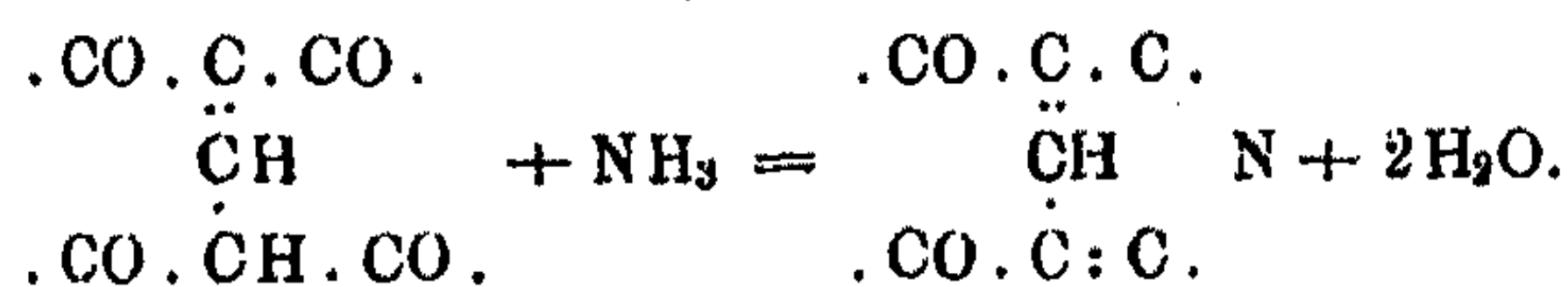
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 349; vergl. auch Wislicenus, Ann. d. Chem. 242, 67.

²⁾ Diese Berichte 7, 934.

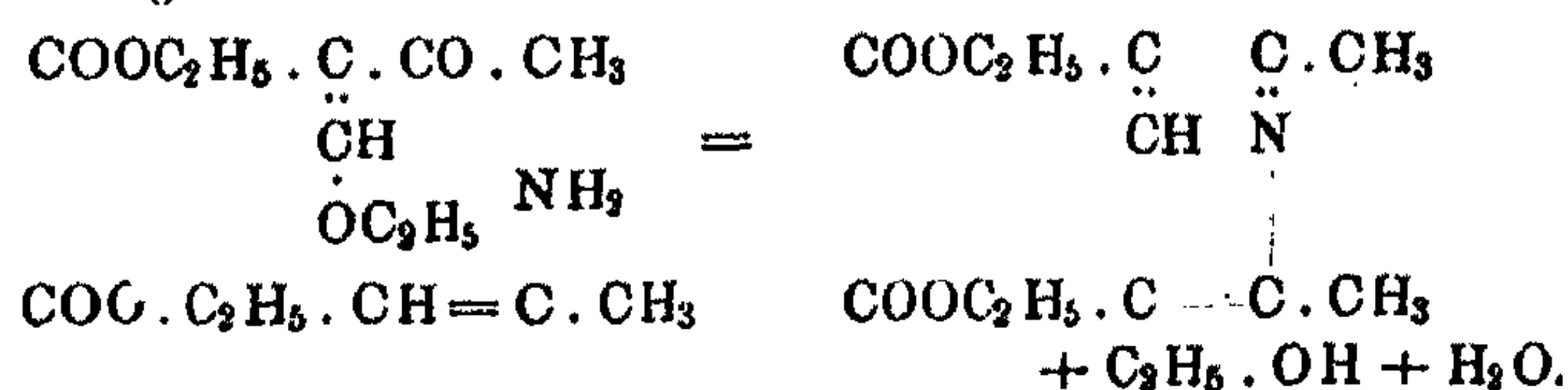
punkt 112°) $C_{11}H_{12}O_3$ verwandelt werden, welche, wie es scheint, eine der beiden folgenden Formeln besitzt:



Auf die Condensation der Aldehyde mit 2 Molekülen eines 1.3-Ketonsäureäthers bei Gegenwart von Ammoniak gründen sich bekanntlich die Hantzsch'schen Synthesen von Pyridin- resp. zunächst von Dihydropyridinderivaten, beispielsweise die Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureäthers aus Acetaldehyd, Ammoniak und Acetessigäther. Es ist nun klar, dass auch die Methenyl-derivate der 1.3-Ketonsäureäther und 1.3-Diketone bei der Behandlung mit Ammoniak mit Leichtigkeit Pyridinabkömmlinge liefern müssen und zwar direct, nicht, wie bei der Hantzsch'schen Reaction, erst auf dem Umwege über die Dihydropyridinderivate:

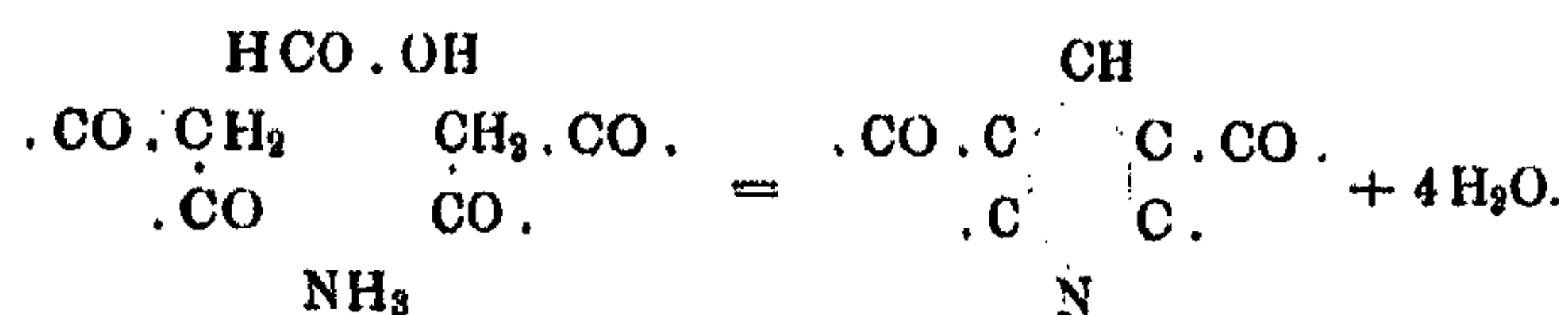


In der That geht Methenyldiacetessigäther mit essigsaurem Ammoniak erhitzt in Dimethylpyridindicarbonsäureäther¹⁾ über und ebenso leicht kann aus Methenyldiacetylaceton durch Stehenlassen der ammoniakalischen Lösung ein Diketon der Pyridinreihe, das α' -Diacetylutidin (Schmelzpunkt 73—74°) erhalten werden. In manchen Fällen kann man sich die vorherige Darstellung der betreffenden Methenylverbindungen ersparen; so wird der vorhin erwähnte Dimethylpyridindicarbonsäureäther auch gebildet, wenn man Aethoxymethylenacetessigäther mit Paramidoacetessigäther einige Zeit erhitzt:



Damit stellt sich also dem Hantzsch'schen Verfahren ein zweites, vielleicht ebenso allgemeines zur Seite, welches, wenn man auf die Grundcomponenten zurückgeht und statt des Orthoameisenäthers der Einfachheit halber Ameisensäure setzt, in folgendem Schema seinen Ausdruck findet:

¹⁾ Identisch mit dem von Engelmann sowie von Griess und Harrow auf anderem Wege dargestellten Lutidindicarbonsäureäther; vergl. Ann. d. Chem. 231, 50 und diese Berichte 21, 2740.



Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem Assistenten Hrn. Dr. W. v. S  k  rine für seine eifrige und geschickte Hülfe bei Ausführung der vorstehend mitgetheilten Untersuchung auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszudrücken.

511. Hermann Traube: Ueber die Darstellung wasserfreier, krystallisirter Metallsilicate.

(Eingegangen am 13. November.)

Die amorphen, wasserhaltigen Niederschläge, welche man in Metallsalzlösungen auf Zusatz von Natriumsilicat erhält, sind noch wenig untersucht worden. Aus einer Lösung von Zinksulfat wird z. B. durch Na_2SiO_3 amorphes Zinksilicat gef  llt, welches, wenn die Natriumsilicatl  sung   berschussiges Natron enthält, mit Zinkhydroxyd gemengt ist. Um dieses Zinksilicat krystallisirt zu erhalten, wurde die zuerst von Ebelmen¹⁾ beispielsweise bei der Darstellung des Pyroxens MgSiO_3 angegebene Methode befolgt, welche darauf beruht, dass manche amorphe Körper von Borsäure bei sehr hoher Temperatur aufgelöst werden und nach der Verflüchtigung der Borsäure krystallisirt zurückbleiben. Zu dem Zweck wurde amorphes Zinksilicat, welches auf Zusatz einer möglichst wenig   berschussiges Alkali enthaltenden Lösung von Na_2SiO_3 zu Zinksulfat entstanden war, scharf getrocknet und mit dem achtfachen Gewicht geschmolzener Borsäure in einem Platintiegel ungefähr 10 Tage lang der höchsten Temperatur des Porzellanofens ausgesetzt. Ein grosser Theil der Borsäure hatte sich hierbei verflüchtigt; aus der übrig gebliebenen Schmelzmasse wurde durch Auslaugen mit Wasser ein weisses, krystallinisches, in Säuren unlösliches Pulver erhalten. Der Aufschluss gelang erst nach anhaltendem Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat; die Analyse ergab die Zusammensetzung ZnSiO_3 :

Ber. Procente: ZnO 57.44, SiO₂ 42.56.
Gef. " " 57.87, " 41.91.

Unter dem Mikroskop bildet das Zinksilicat deutliche, wasserhelle Kryställchen, Prismen mit domatischer Endigung, deren optische Ei-

¹⁾ Ebelmen, Ann. de phys. et chim. t. 33, S. 34 (1851).

die bei 120° C. leicht entweicht. Sehr schwer löslich in Wasser. Schmilzt noch nicht bei 270° C. Die Analysen der bei 120° C. getrockneten Substanz ergaben:

Ber. Procente: C 51.5, H 3.1, N 25.8.
Gef. » » 51.6, » 3.2, » 26.0.

Die Essigsäurebestimmungen gaben:

Ber. Procente: CH₃.CO₂H 26.9.
Gef. » » 26.7, 26.8.

Das Calciumsalz, (C₇H₄N₃O₂)₂Ca + 4H₂O, bildet warzenförmige Aggregate.

Analyse: Ber. Procente: Ca 9.2, H₂O 16.7.
Gef. » » 8.8, 8.8, 9.0, » 16.9, 17.0, 17.2.

Das Baryumsalz, (C₇H₄N₃O₂)₂Ba + 7H₂O, bildet feine Nadelchen.

Analyse: Ber. Procente: Ba 23.3, H₂O 21.5.
Gef. » » 23.5, 23.4, » 21.3, 21.5.

Die



(1.2.3)-Triazol-(4.5)-dicarbonsäure, HO.CO.C $\begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \text{NH} \end{array}$

ist schon in der vorläufigen Mittheilung beschrieben. Man reinigt die Säure am besten durch Umkrystallisiren aus Wasser, woraus sie in grossen, gut ausgebildeten, monosymmetrischen Krystallen anschießt, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Gefunden 18.6 pCt. H₂O, anstatt 18.7 pCt. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt dieselbe in glänzenden Blättchen, die Chlorwasserstoff enthalten; dieser entweicht indessen leicht bei 120° C. Die Säure besitzt somit schwach basische Eigenschaften. Sie giebt, mit Resorcin und Chlorzink zusammengeschnitten, ein in Ammoniak mit intensiv grüner Fluorescenz lösliches Fluorescein.

Die sauren Kalium- und Natriumsalze sind schon beschrieben.

Das neutrale Baryumsalz, C₂H₄N₃.(CO₂)₂.Ba + H₂O, bildet ein schweres, krystallinisches Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist.

Analyse: Ber. Procente: Ba 44.2, H₂O 5.8.
Gef. » » 43.7, » 6.3.

Das hellblaue Kupfersalz ist in Ammoniak und Mineralsäuren leicht löslich. Verpufft beim Erhitzen.

(1.2.3)-Triazol, C₂H₃N₃.

Beim vorsichtigen Erhitzen der Triazoldicarbonsäure im Kohlen säurestrom destillirt ein fast farbloses Oel über unter Hinterlassen einer voluminösen Kohle, welche die Ausbeute beträchtlich herabdrückt. Dieses Oel ist ein neues Triazol.

Analyse: Ber. Procente C 34.8, H 4.3.
» Gef. » » 34.3, » 4.7.

Das Oel ist hygroskopisch, aus welchem Grunde die Analysendaten nur annähernd stimmen. Der Siedepunkt, nach Siwoloboff¹⁾ bestimmt, liegt bei ca. 208—209° C bei 742 mm Barometerdruck. Das Oel ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroin. Es giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

Die Quecksilberverbindung, $C_2H_2N_3HgCl$, bildet ein fast unlösliches, schweres Pulver.

Analyse: Ber. Procente Cl 11.7.
Gef. » » 12.0.

Benzoyltriaxol, $C_9H_7N_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Triaxols mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge dargestellt, bildet diese Verbindung, aus Aether krystallisirt, lange, farblose Prismen. Aeusserst leicht löslich in Chloroform. Schmelzpunkt 111—111.5° C. (v. Pechmann's Benzoylosotriaxol schmilzt bei 100° C.²⁾)

Analyse: Ber. Procente: C 62.4, H 4.0, N 24.3.
Gef. » » 62.4, » 4.2, » 24.4.

Eine ausführlichere Mittheilung werde ich an einem anderen Ort liefern.

Upsala. Universitätslaboratorium, November 1893.

518. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Alkaloide der Granatwurzelrinde.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

I. Pseudopelletierin (Granatonin).

In unseren früheren Mittheilungen³⁾ machten wir kurze Angaben über die Zusammensetzung und das Verhalten des vor vielen Jahren von dem französischen Chemiker Tauret in der Granatwurzelrinde entdeckten und von ihm Pseudopelletierin genannten Alkaloids. Dieser interessante Körper, dem die Formel $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ zukommt, ist, wie wir fanden, eine tertiäre Base und sein Jodmethylat spaltet sich bei der Einwirkung der Alkalien in Dimethylamin und einen öligen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$; dieser letztere lieferte uns wieder bei der Oxydation Phenylglyoxylsäure.

¹⁾ Diese Berichte 19, 795. ²⁾ Ann. d. Chem. 262, 323.
³⁾ Diese Berichte 25, 1601; 26, 156.

Das Pseudopelletierin oder, wie wir aus Gründen, die wir weiter unten erörtern wollen, vorschlagen es zu nennen, das Granatonin ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Ketoamin, es enthält sicher kein Hydroxyl, auch keine Methoxylgruppe, verbindet sich aber mit Hydroxylamin zu Pseudopelletierinoxim (Granatoninoxim).

Pseudopelletierin lässt sich mit Leichtigkeit in eine bihydrierte Verbindung überführen, die alle Charaktere eines Alkamins und die Zusammensetzung eines höheren Homologen des Tropins aufweist.

Und in der That besteht zwischen letzterem und dem ersten Reductionsproduct des Pseudopelletierins eine so ausgesprochene Analogie im chemischen Verhalten, dass dieselbe nur durch eine weitgehende Analogie der chemischen Constitution begründet sein kann. Wir haben uns daher hauptsächlich auch mit dem Studium der Reductionsproducte des Pseudopelletierins, die vollständig mit denen des Tropins vergleichbar sind, beschäftigt.

Vergessen möchten wir jedoch nicht, hier noch besonders zu erwähnen, dass wir erst durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Merck, die uns das zu unseren Versuchen nöthige Rohmaterial zur Verfügung stellte, im Stande waren, unsere Versuche weiter zu führen. Wir erlauben uns daher auch an dieser Stelle nochmals der erwähnten Firma unsern besten Dank auszusprechen.

Bevor wir jedoch zur Beschreibung der von uns neu entdeckten Körper übergehen, möchten wir noch einige Worte über die von uns angewandte Nomenclatur erwähnen. Der von Tanret dem Alkaloïd verliehene Name kann billiger Weise nicht mehr aufrecht erhalten werden, er ist zu lang, complicirt und durchaus ungeeignet, um die von uns erhaltenen Derivate näher zu bezeichnen. Die Nothwendigkeit, der Muttersubstanz einen neuen Namen zu geben, der zur Bezeichnung der einzelnen Derivate besser geeignet wäre, ergab sich uns schon auf die klarste Weise im Laufe der Untersuchung, da die Verwirrung in der Bezeichnung der einzelnen Derivate unter Beibehaltung des alten Namens täglich grösser wurde. Da nun schon unter den von Tanret in der Granatwurzelrinde entdeckten Alkaloïden der Name »Pelletierin« durch das Pelletierin selbst und das Isopelletierin genügend vertreten ist, haben wir geglaubt diesen Verbindungen ihren Namen vorläufig noch lassen zu müssen; für das bisherige Pseudopelletierin schlagen wir hingegen den Namen: Granatonin vor. Die Endung dieses Letzteren ist nicht etwa zufällig gewählt, sondern steht in Einklang mit den Vorschlägen des Genfer Congresses. Durch die Bezeichnung »on—in« soll angedeutet werden, dass unser Körper ein Ketoamin ist. Wir haben nun von demselben eine Reihe von Körpern abgeleitet, die unter sich in demselben Verhältnisse stehen wie Aceton (Propanon) zu Isopropylalkohol

(2-Propanol), zu Propylen (Propen) und zu Propan; wir glaubten daher, wo es sich hier darum handelte, Derivate von Körpern von bisher noch unbekannter Constitution zu bezeichnen, die Satzungen der neuen Nomenclatur zum ersten Mal in Anwendung bringen zu sollen, und nennen daher die in Rede stehenden Körper: Granatolin, Granatenin und Granatanin. Wir lassen hier kurz die Formeln der in Rede stehenden Alkaloide folgen unter Gegenüberstellung der entsprechenden Abkömmlinge des Tropins:

Granatolin: $C_9H_{17}NO$.	Tropin: $C_8H_{15}NO$.
entsprechendes Jodid: $C_9H_{16}NJ.HJ$.	Jodid (Ladenburg): $C_8H_{14}NJ.HJ$.
Granatenin: $C_9H_{15}N$.	Tropidin: $C_8H_{13}N$.
Granatanin: $C_9H_{17}N$.	Hydrotropidin: $C_8H_{15}N$.
Norgranatanin: $C_8H_{15}N(?)$.	Norhydrotropidin: $C_7H_{13}N$.

Alle diese Körper entstehen durch schrittweise Reduction aus dem Granatonin, ihre Ausbeute ist meistens sehr befriedigend.

II. Granatolin, $C_9H_{17}NO$.

Diesen Körper erhielten wir, wie wir schon früher angaben, zum ersten Male durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von Granatonin (Pseudopelletierin); weit einfacher lässt er sich indessen durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium darstellen.

Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässriger Lösung erhielten wir, neben in geringer Menge entstandenen, bei $240-260^\circ$ schmelzenden langen Nadeln, als Hauptreductionsproduct, durch Aether aus der alkalischen Reductionsflüssigkeit ausziehbar, einen zellförmigen Rückstand, der auch bei langem Verweilen über Schwefelsäure keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Durch Ueberführung dieses Rückstandes in das Goldsalz erhielten wir bei 203° schmelzende Nadeln, aus deren Analyse wir für die neue Base die Formel $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ ableiteten. Bei Wiederholung dieses Versuches überzeugten wir uns, dass es unschwer gelingt, das in der alkalischen Reductionsflüssigkeit befindliche Hauptreductionsproduct im krystallinischen Zustande zu erhalten, wenn man die erstere mit überschüssigem kohlensaurem Kali versetzt und einige Male mit gänzlich alkoholfreiem Aether auszieht.

Der Aetherauszug lässt nach dem Abdampfen eine ölige Flüssigkeit zurück, die in kurzer Zeit fest wird. Zur Reinigung krystallisirten wir diesen Rückstand noch einige Male aus Petroleumäther und erhielten so federförmige, weisse, bei 100° schmelzende Krystalle, deren Analyse zur Formel $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ führte.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO$.

Procente: C 69.68, H 10.96.

Gef. » » 69.58, » 11.21.

Wie wir schon oben erwähnten, gelingt indessen die Darstellung des Granatolins ungleich einfacher und ohne Bildung von Nebenproducten, wenn man als Reductionsmittel Natrium in alkoholischer Lösung anwendet. Das Granatolin, welches zu allen unseren Versuchen diente, stellten wir in folgender Weise dar.

10 g Granatolin, in 200 ccm Eitelalkohol gelöst, werden, zuletzt unter Kochen im Oelbade, mit Natriumscheiben bis zur Sättigung versetzt. Sobald das Metall nicht weiter aufgenommen wurde, wurde der Kolben mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Das mit Salzsäure versetzte Destillat hinterlässt nach Abtreiben des Alkohols einen geringen Rückstand, der mit der zuerst zurückgebliebenen, stark alkalischen Lösung vereint wurde. Letztere wurde sodann ausgeäthert und die nach Abdunsten des Aethers bleibende Base an Salzsäure gebunden.

Nach starkem Eindampfen dieses Chlorhydrats auf dem Wasserbade wurde durch vorsichtigen Zusatz von Kalihydrat die Base wieder in Freiheit gesetzt und mit alkoholfreiem Aether wiederholt ausgezogen. Die mit geschmolzenem Kali getrocknete Aetherlösung hinterliess beim Abdampfen das Granatolin sofort fest und in solchem Zustande, dass eine einzige Krystallisation aus Petroleumäther genügte, um dasselbe analysenrein zu erhalten. Auch so dargestellt schmolz es bei 100° und sott bei 761 mm Barometerstand bei 251° . Die Ausbeute ist theoretisch.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO$.

Procente: C 69.68, H 10.96.

Gef. » » 69.76, » 11.09.

Zur weiteren Bestätigung der Formel führten wir auch noch eine Moleculargewichtsbestimmung aus. In wässriger Lösung nach Raoult-Beckmann erhielten wir folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet
Moleculargewicht:	152	155

Aus heissem Petroleumäther krystallisirt erhält man das Granatolin in grossen weissen, fischgrätenartigen Gebilden; es ist ferner löslich in Aether, Alkohol und in Wasser. Die wässrige Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction.

Das Chlorhydrat ist zerfliesslich und giebt mit Goldchlorid das Goldsalz, $C_9H_{17}NO \cdot H Au Cl_4$, in Gestalt einer gelben Fällung. Dieselbe, aus Wasser umkrystallisirt, liefert goldgelbe Nadeln, die nach vorhergehendem Erweichen bei 213° schmelzen. Ist das Goldsalz weniger rein, so beobachteten wir den Schmelzpunkt manchmal bei 203° . Von den nachstehenden Analysen rührten 1)

und 2) von Base her, die durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten worden war.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}NOAuCl_4$.

Procento: C 21.86, H 3.61, Au 39.83.

Gef. * * 1) 21.87, * 1) 3.85, * 2) 39.63, 39.79.

Jodmethylat, $C_9H_{17}NO \cdot Cl_3J$. Granatolin reagirt mit Jodmethyl sehr kräftig. Um eine zu heftige Reaction zu vermeiden, that man gut, immer nur in kleinen Mengen zu arbeiten, oder aber entsprechend mit Methylalkohol zu verdünnen.

Arbeitet man nur mit je 1 g Base, so kann man die Verdünnung unterlassen. Das Alkaloid löst sich anfangs klar im Jodmethyl, dann aber zeigt plötzlich, auch wenn man das Kölbchen äusserlich abkühlt, ein leiser Krach die stattgehabte Reaction an. Im Kölbchen befindet sich ein weisses Pulver, das aus Wasser, worin es nicht sehr löslich ist, umkrystallisirt, farblose, anscheinend würfelförmige, bei 307° schmelzende Krystalle liefert, die nach der Analyse zur Formel $C_9H_{17}NO \cdot CH_3J$ führten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}NOJ$.

Procento: C 40.40, H 6.73, J 42.76.

Gef. * * 40.56, * 7.02, * 42.96.

Das Jodmethylat des Granatolins hat ein von dem des Granatolins durchaus verschiedenes Verhalten; während nämlich dieses letztere durch Alkalien mit der grössten Leichtigkeit zersetzt wird, indem einerseits Dimethylamin, andererseits ein stickstofffreier Körper von keton- oder aldehydartiger Natur gebildet wird, widersteht ersteres der Einwirkung der Alkalien und giebt bei der Destillation mit festem Kali eine ölige Base, die zum grösseren Theil sicher aus Granatolin besteht. Behandelt man nämlich das ölige Destillat von Neuem mit Jodmethyl, so erhält man ein Jodmethylat von derselben Zusammensetzung, wie das, von dem man ausgegangen ist. Wir beobachteten als Schmelzpunkt 304° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}NOJ$.

Procento: C 40.40, H 6.73, J 42.76.

Gef. * * 40.47, * 6.85, * 43.07.

Die Identität beider Producte wurde ferner noch bestätigt durch die krystallographische Messung, welche unser Freund, Hr. Prof. Negri in Genua, ausführte, und deren nähere Details wir in der Gazzetta chimica italiana mittheilen werden.

Benzoylgranatolin, $C_9H_{18}NO \cdot C_7H_5O$. Granatolin verbindet sich nicht mehr mit Hydroxylamin, es enthält ein alkoholisches Hydroxyl, wie das Tropin, und ist im Stande, wie letzteres sich mit Säuren zu ätherificiren und so eine doppelte Reihe von Salzen zu bilden. Während aber die Tropeine von Ladenburg¹⁾ sich ziem-

lich leicht erhalten lassen, vollzieht sich die Aetherification des Granatolins mit den organischen Säuren nur sehr schwierig.

So versuchten wir beispielsweise die Darstellung des Salicyl-derivates durch fortgesetztes Abdampfen mit dieser Säure bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure vergebens. Sicher, jedoch ziemlich unvollständig, bildet sich das Benzoylderivat unter Anwendung der bekannten Baumann'schen Methode. Wir lösten 1 g Granatolin in 10 pCt. wässriger Natronlauge und fügten unter heftigem Schütteln überschüssiges Benzoylchlorid hinzu. Die nach der vollständigen Verseifung des Chlorids in kleiner Menge sich ölig abscheidende Substanz wurde sogleich mit Aether ausgezogen; die alkalische wässrige Lösung enthält aber einen grossen Theil des angewandten Alkaloïds unverändert in Lösung; es empfiehlt sich daher, diese erstere, nach Zugabe von überschüssigem festem Kali, ihrerseits wieder noch einige Mal anzüthern und den erhaltenen Aetherauszug von Neuem mit Benzoylchlorid zu behandeln. Indem man auf diese Weise den Process einige Male wiederholt, erhält man nach Verdunsten der Aetherlösung das Rohbenzoylderivat. Um es von dem es selbstverständlicher Weise begleitenden unangegriffenen Granatolin zu befreien, empfiehlt es sich, obiges Rohproduct mit Wasser, worin das Benzoylderivat fast ganz unlöslich ist, zu schütteln. Diese wässrige Emulsion wird sodann von Neuem wieder mit Aether, welcher das in Wasser leicht lösliche Granatolin kaum aufnimmt, behandelt. So erhält man schliesslich eine dicke Flüssigkeit, die wir in Form des Chloroplatinats analysiren konnten. Die salzsaure Lösung der ersteren giebt mit Goldchlorid keine schöne Fällung; Platinchlorid erzeugt indessen einen krystallinischen, sehr blassgelben Niederschlag. Wir haben denselben direct analysirt, weil wir fürchteten, dass er beim Umkrystallisiren etwas Zersetzung erleiden könnte. Die Analyse macht die Zusammensetzung $(C_9H_{15}N \cdot C_7H_5O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ sehr wahrscheinlich.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{15}N \cdot C_7H_5O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 20.96,

Gef. " 20.24.

Granatyljodid, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NJ} \cdot \text{HJ}$. Dieses Salz lässt sich als das Jodhydrat des Granatyljodids auffassen, d. h. als der Aether des Granatolinalkohols in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure:



Es entspricht vollständig dem Jodid, das Ladenburg durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tropin erhielt.

Wir erhielten die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NJ}_2$ als Nebenproduct bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Granatolin, worüber wir im nächsten Kapitel sprechen werden. Die Bildung dieses Körpers hat nicht immer statt, oder wenigstens haben wir nicht die Bedingungen, unter denen er sich mit Sicherheit bildet, ermitteln können. Da

uns jedoch in der Folge unserer Untersuchung mehr am Granatenin als an diesem Jodid gelegen war, haben wir mit der Feststellung dieser Bedingungen weiter keine Zeit verlieren wollen.

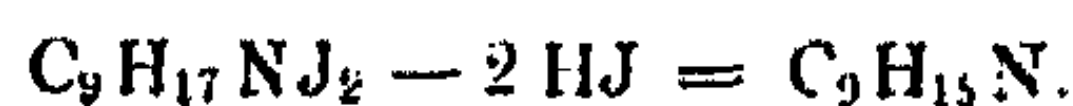
Der Körper besteht aus weissen federförmigen Krystallen, er ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, gut lässt er sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Er schmilzt unter Schwärzung und Gasentwicklung bei 200°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NJ_2$.

Procento: C 37.48, H 4.32, J 64.63.

Gef. » » 27.42, » 4.55, » 64.25.

Am Licht ist er veränderlich. Alkalien zersetzen ihn sogleich unter Bildung von Granatenin:



Augenscheinlich ist die Leichtigkeit, mit der dieser Körper Jodwasserstoff abgibt, auch der Grund, weshalb wir nicht immer seine Bildung beobachten konnten.

III. Granatenin, $C_9H_{15}N$.

Die Umwandlung des Granatolin in Granatenin ist vollständig der des Tropin in Tropidin analog und besteht in der Entziehung einer Molekel Wasser mit Hilfe der Jodwasserstoffsäure,



Um diesen Uebergang zu bewerkstelligen, muss man vermeiden, dass die Jodwasserstoffsäure reducirend wirkt, sie darf nur ätherificirend auf das alkoholische Hydroxyl einwirken unter Bildung eines Jodids, das seinerseits grosse Neigung zeigt, eine Molekel Jodwasserstoffsäure zu verlieren und die nicht gesättigte Verbindung, das Granatenin, zu liefern. Die Reaction vollzieht sich unter fast theoretischer Ausbeute, wenn man Granatolin mit Jodwasserstoffsäure (127°) und Phosphor auf 140° während längerer Zeit in Röhren erhitzt. Temperatur und Dauer des Erhitzens sind von grossem Belang für den guten Verlauf der Operation. Erhitzt man beispielsweise nur bis 130° und nicht genügende Zeit, so ist die Umwandlung eine unvollständige. Wir erhitzen während 15 Stunden je 5 g Granatolin, 1 g rothen Phosphor und 15 cem Jodwasserstoffsäure (127°) auf 140°. Beim Oeffnen der Röhren macht sich selbstverständlich kein Druck bemerkbar; der Inhalt ist farblos; es wird sogleich mit Wasser verdünnt und vom überschüssigen Phosphor abfiltrirt. Giebt man mehr Wasser hinzu, z. B. 150 cem auf jeden Rohrinhalt, so tritt eine Trübung ein und manchmal nach längerem Stehen scheiden sich die oben erwähnten Krystalle des Körpers $C_9H_{17}NJ_2$ ab. Wir haben nun in der Regel, ohne auf die letzteren weiter Rücksicht zu nehmen, die mit Wasser etwas verdünnte Flüssigkeit mit überschüssigem Kalihydrat

versetzt und das neue Alkaloid mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug wurde mit geschmolzenem Kali getrocknet und nach Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand destillirt. Ist nun die Operation gut verlaufen, so geht das ganze Product innerhalb zweier Grade über, und zwar zwischen 185—187°. Der Siedepunkt des Granatenins liegt bei 751 mm bei 186°. Die Ausbeute ist gut; aus 5 g Granatolin erhielten wir im Mittel zwischen 4—5 g der neuen Base. Letztere stellt eine etwas dicke Flüssigkeit dar von schwachem, aber wenig angenehmem Geruch. Die Formel leiteten wir ab aus der Analyse des Golddoppelsalzes und Jodmethylats.

Das Golddoppelsalz, $C_9H_{15}N \cdot HAuCl_4$, erhielten wir in Gestalt einer gelben, krystallinischen Fällung, die aus verdünnter Salzsäure einige Male umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen verästelten Krystalle schmolzen unter Zersetzung bei 220°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}N \cdot HAuCl_4$.

Procente: C 22.69, H 3.36, Au 41.22.

Gef. » » 22.42, » 3.57, » 41.16.

Das Jodmethylat, $C_9H_{15}N \cdot CH_3J$, bildet sich leicht direct und unter sehr lebhafter Reaction, so dass es auch in diesem Falle sich empfiehlt, nur immer mit kleinen Mengen (je 1 g Base) zu arbeiten, oder aber das Jodmethyl mit dem doppelten Volumen Methylalkohol oder Aether zu verdünnen. Das Jodmethylat erhält man so in Form eines weissen Pulvers, das aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die farblosen würfelförmigen Krystalle sind bei 315° noch nicht geschmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NJ$.

Procente: C 43.01, H 6.45, J 45.52.

Gef. » » 43.07, » 6.60, » 45.47.

Zu Alkalien zeigt nun dieser Körper ein Verhalten, das sehr an das Verhalten des Tropidinjodmethylats erinnert. Bekanntlich erhielt Ladenburg¹⁾, als er letzteres Salz mit Kali destillirte, hauptsächlich Dimethylamin und das sogenannte Tropilen, $C_7H_{10}O$, welches Merling²⁾ später als Tetrahydrobenzaldehyd auffasste.

Zu gleicher Zeit bewies der Letztere, dass die von Ladenburg beobachtete Spaltung keine unmittelbare ist, sondern dass die beiden erwähnten Producte von einer weiteren Zersetzung des β -Methyltropidins, welches seinerseits sich aus seinem Isomeren, dem α -Methyltropidin bildet, herrühren. Diese letztere Base entsteht aber direct bei der Destillation des Tropidinmethylammoniumoxyhydrats.

In unserm Fall verläuft nun die Sache etwas verschieden, da, wie es scheint, eine dem Merling'schen α -Methyltropidin entsprechende Base nicht entsteht; zum wenigsten haben wir ein der-

¹⁾ Ann. d. Chem. 217, 135.

²⁾ Diese Berichte 24, 3108.

artiges Product nicht erhalten können, haben vielmehr immer direct die dem β -Methyltropidin analoge und homologe Verbindung bekommen. Ausser diesem sicher sehr bemerkenswerthen Unterschiede ist indessen die Analogie des Verhaltens unserer Basen und der von Ladenburg und von Merling studirten eine vollkommene. Wir wollen noch erwähnen, dass wir keinen bemerkenswerthen Unterschied, was die Natur der erhaltenen Producte anbetrifft, sei es, dass wir direct unser Jodmethylat mit festem Kali destillirten, oder dass wir das entsprechende aus dem Jodmethylat mit Silberoxyd dargestellte Hydrat zersetzten, zu beobachten in der Lage waren. In beiden Fällen entsteht eine ölige Base, die hauptsächlich beim Erwärmen ihrer salzsäuren Lösung in Dimethylamin und in ein sauerstoffhaltiges, stickstofffreies Oel, aldehyd- oder ketonartiger Natur zerfällt. Letzteres ist das höhere Homologe des Tropilens und kommt ihm die Formel $C_8H_{12}O$ zu. Wegen der überraschenden Uebereinstimmung der Umwandlung unserer Basen und der von Merling beschriebenen zweifeln wir auch nicht, dass unser erwähntes Endproduct als Aldehyd aufzufassen ist, und nennen es deshalb Granatal.

Die Zersetzung des Granateninjodmethylats durch Kalihydrat vollzieht sich in sehr glatter Weise, ohne jede Verharzung und Gasentwicklung. Wir mischten das Jodmethylat mit einem Ueberschuss von pulverförmigem Kali in einer schwer schmelzbaren Retorte innig zusammen, befeuchteten dieses Gemisch mit einigen Tropfen Wasser und erhitzen die Retorte dann im Metallbad. Die an die Retorte schliessende Vorlage enthielt ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Sicherheitsrohr. Im Aufzug fängt die Masse an zu schäumen, hierauf destillirt dann ruhig und langsam mit dem Wasser eine etwas dicke, stark basisch riechende Flüssigkeit.

Diese wird vom Wasser durch Behandlung mit Aether getrennt, die ätherische Lösung sodann mit kohlensaurem Kali getrocknet und schliesslich der bleibende Rückstand destillirt. Der Siedepunkt ist kein constanter, denn die Flüssigkeit fängt bei ungefähr 208° an zu sieden und das Thermometer steigt beständig bis 220° ; der weitaus grösste Theil geht zwischen 210 — 220° über. Ganz zum Schluss steigt die Temperatur bis 250° und im Kölbchen bleibt ein gelbes, sehr dickflüssiges Oel zurück. Wiederholt man die Destillation noch einmal, so beobachtet man dieselben Erscheinungen und es bleibt immer im Kölbchen das erwähnte gelbe, dicke Oel zurück. Niemals konnten wir das von Merling erwähnte plötzliche, freiwillige Hinaufgehen der Temperatur (von 150 — 190°), welches die Umwandlung des α -Methyltropidins in sein Isomeres anzeigt, beobachten; unsere Base entspricht vielmehr in ihren Eigenschaften ziemlich gut dem β -Methyltropidin. Auch Merling giebt an, dass bei der Destillation seiner Base jedesmal ein kleiner hochsiedender Rückstand als dickes braunes

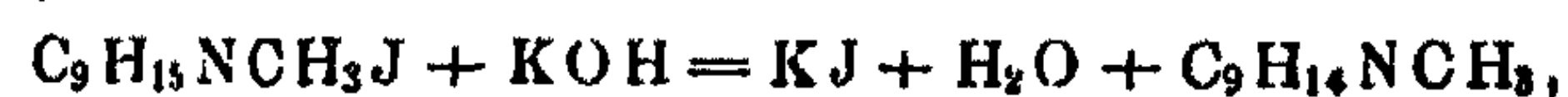
Öl zurückbleibe. Er beobachtete für das β -Methyltropidin einen ungleich besseren Siedepunkt (204—205°), als wir für unser Product; es hängt dies in unserm Fall jedoch vielleicht davon ab, dass wir nur mit kleinen Mengen arbeiteten, oder auch, dass unsere Base eine grössere Neigung zeigt, sich während der Destillation unter Bildung des dicken Oeles zu zersetzen.

Wir wollen hier gleich bemerken, dass wir dieselben Erscheinungen bei der Destillation des aus unserm Jodmethylat mit Silberoxyd erhaltenen Hydrats beobachteten. Die Umwandlung des Jodmethylats in das Hydrat wurde nach bekannter Weise bewerkstelligt; die erhaltene wässrige Lösung des letzteren liess sich ohne bemerkenswerthe Zersetzung auf dem Wasserbade concentriren. Der dickflüssige Rückstand wurde langsam aus einer Retorte destillirt und hierbei ein Product erhalten, das in Allem mit dem oben beschriebenen identisch war. Die vom Wasser getrennte und getrocknete Base ging ebenfalls zwischen 210—220° über unter Hinterlassung einer geringen Menge eines höher siedenden gelben, dickflüssigen Rückstandes. Auch in diesem Falle konnten wir nichts bemerken, was auf eine Umwandlung, wie sie Merling beschreibt, hingewiesen hätte. Eine dem α -Methyltropidin entsprechende Base scheint sich also aus dem Granateninjodmethylat nicht zu bilden, oder sie muss so wenig beständig sein, dass sie der Beobachtung entgeht.

Die zwischen 210—220° siedende Base besitzt nun, wie wir schon erwähnten, eine grosse Aehnlichkeit mit dem β -Methyltropidin; wie dieses giebt unsere Base in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid keine Fällung, ähnlich wie dieses erhält man mit Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag, der sich jedoch beim Umkrystallisiren zersetzt; auch das ölig fallende Pikrat ist leicht zersetzlich.

Mit Jodmethyl verbindet sie sich leicht; wir führten diese Reaction aus, indem wir die Base (210—220°) mit dem doppelten Volum Methylalkohols mischten und überschüssiges Jodmethyl hinzufügten. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, dessen Menge noch etwas zunimmt, wenn man auf 50° erwärmt. Das so erhaltene Jodmethylat ist indessen seiner Hauptmenge nach nichts anderes als: Tetramethylammoniumjodid, während in Lösung noch andere, von uns nicht weiter untersuchte Körper enthalten sind. Dasselbe Verhalten wurde von Merling für sein β -Methyltropidin beobachtet.

Die Hauptthatsache, die uns dazu bestimmt, unserer Base den Namen und die Formel des Methylgranatenins $C_9H_{14}NCH_3 = C_9H_{11}N(CH_3)_2$, nachstehender Gleichung gemäss aus dem Granateninjodmethylat entstanden:



beizulegen, ist, obgleich es uns unmöglich war, weder die freie Base noch ihre Salze zu analysiren, die Zersetzung, die sie in salzsaurer Lösung, auch freiwillig, erleidet, eine Zersetzung, die, wie man sieht, vollständig parallel der des β -Methyltropidins ist.

Löst man das Methylgranatenin in Salz-säure, so bleiben immer einige ganz kleine ölige Tropfen von aromatischem Geruch, den man hauptsächlich wahrnimmt, nachdem der Geruch der Base verschwunden ist, ungelöst; manchmal, hauptsächlich wenn die verwendete Salzsäure etwas concentrirter war, kommt es vor, dass die Bildung der erwähnten öligen Tropfen nach einigen Stunden von selbst zunimmt. Reichlicher wird die Abscheidung dieser Flüssigkeit, des Granatals, noch, wenn man die Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Aber nicht allein in salzsaurer Lösung hat diese Zersetzung statt, wir beobachteten sie auch bei längerem Aufbewahren von nicht vollständig trockenem Methylgranatenin in einem zugeschmolzenen Röhrchen, und ebenso bei der Destillation und bei dem Behandeln der Base mit Jodmethyl.

Um den Verlauf dieser interessanten Reaction weiter zu verfolgen, erhitzen wir die salzsaure Lösung des Methylgranatenins am Rückflusskühler solange, bis die Bildung des Oeles nicht mehr zunehmen schien; bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf geht die neue Verbindung mit Leichtigkeit über und lässt sich dem Destillat durch Aether leicht entziehen. Die Aetherlösung wurde getrocknet und der ölige, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand destillirt. Bei 198° kommt die Flüssigkeit ins Sieden, die Temperatur steigt dann bis zum Schluss auf 205° ; indessen der grösste Theil des Productes geht zwischen 200° – 201° bei 758 mm über. Tropilen siedet bei 186 – 188° .

Die Analysen lieferten uns keine genauen Zahlen; ungeachtet dessen zweifeln wir keinen Augenblick, dass dieser interessanten Verbindung die Formel: $C_8H_{12}O$ zukommt; sie wurde uns bestätigt, abgesehen von der Analogie mit dem Tropilen, $C_7H_{10}O$, durch die Analyse des entsprechenden Dibromides: $C_8H_{12}OBr_2$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O$.

Procente: C 77.41, H 9.67.

Gef. » » 76.62, 76.68, » 9.72, 9.78.

Das, wie wir oben sagten, bei 200 – 201° siedende Granatal ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem, anfänglich an Terpentin etwas erinnerndem Geruch, es ist wenig löslich in Wasser, löslich hingegen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung giebt es ein dick-öliges, leicht zersetzbares Hydrason. Mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron zusammengebracht, erfolgt beim Schütteln Lösung. Eine krystallinische

Verbindung, wie Merling sie beim Tropfen erhielt, waren wir nicht im Stande zu erzielen, möglicherweise weil die gesuchte Verbindung auch in der concentrirten Bisulfatlösung zu löslich ist; jedenfalls verbindet sich aber das Granatal mit saurem schweflig-saurem Natron und kann aus seiner Lösung durch Zugabe von kohlensaurem Natron wieder abgeschieden werden.

Granataldibromid, $C_8H_{12}O \cdot Br_2$, erhält man, indem man zu einer ätherischen, auf 0° abgekühlten Lösung von Granatal Brom tropfenweise so lange hinzufügt, als dasselbe noch absorbirt wird. Die Abscheidung der neuen Verbindung erfolgt sogleich in Gestalt von Nadeln, die von der ätherischen Lösung getrennt und rasch im Vacuum getrocknet werden. Aus Petroleumäther krystallisirt, erhält man den Körper in farb- und geruchlosen, bei 100° schmelzenden Nadeln. Durch die nachstehende Analyse wird auch die Formel der Mutter-substanz bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}OBr_2$.

Procente: C 33.80, H 4.22, Br 56.34.

Gef. » » 33.80, » 4.47, » 56.29.

Die bei der oben erwähnten Destillation des Granatals mit Wasserdampf zurückbleibende saure Flüssigkeit enthält salzsaures Dimethylamin; ausser dieser Base findet sich aber in kleiner Menge noch eine andere vor, die vielleicht einer secundären Zersetzung des Methylgranatenins ihr Dasein verdankt, oder auch letzteres in kleiner Menge begleitet. Beim Verdampfen der salzsauren Lösung bleibt ein immer noch nach Granatal riechender Rückstand. Um die Spaltung eines kleinen unzersetzt gebliebenen Restes von Methylgranatenin ganz zu Ende zu führen, nahmen wir den obigen Salzurückstand wieder mit Salzsäure auf und kochten diese Lösung weiter am Rückflusskühler. Nachdem sodann das noch gebildete Granatal entfernt worden war, wurde die saure Lösung vorsichtig mit überschüssigem Alkali versetzt und fractionirt, die Dämpfe und die später bei der Destillation übergehende Flüssigkeit in verdünnter Salzsäure aufgefangen. In den ersten Fractionen herrscht das Dimethylamin vor und die salzsauren Vorlagen bleiben klar, dann geht gleichzeitig eine geringe Menge einer anderen Base und auch noch einige Tropfen Guanatal, die natürlich ungelöst bleiben, über.

Fällt man nun die einzelnen Destillate, nach genügender Concentration mit Platinchlorid, so erhält man folgendes Resultat. Die erste Hauptfraction gab mit Platinchlorid sofort eine Fällung, die nach dem Umkrystallisiren bei 211° schmolz und die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes des Dimethylamins hatte.

Analyse: Ber. für $[(CH_3)_2HN]_2PtCl_6$.

Procente: Pt 38.91.

Gef. » » 38.69.

Die zweite Hauptfraction hingegen lieferte bei der Fällung mit Platinchlorid ein Salz, das nur 27.65 pCt. Platin enthielt und bei 185° schmolz; die Mutterlaugen von diesem Salz aber gaben nach Concentration über Schwefelsäure wieder die bei 211° schmelzenden Krystalle des Dimethylamindoppelsalzes.

Analyse: Ber. für $(C_7H_7N)_2H_2PtCl_4$.

Procente: Pt 38.91.

Gef. » » 38.91.

Diese Versuche beweisen, dass die Spaltung des Methylgranatenins durch Einwirkung des Wassers bei Gegenwart von Salzsäure hauptsächlich folgender Gleichung nach verläuft:



Unsere dem Methylgranatenin beigelegte Formel erscheint dadurch genügend gerechtfertigt.

IV. Granatanin, $C_9H_{17}N$.

Granatenin, das augenscheinlich eine doppelte Bindung enthält, ist nicht fähig, weder durch Alkohol und Natrium noch durch Zinn und Salzsäure Wasserstoff weiter aufzunehmen. Die weitere Reduction vollzieht sich jedoch, wenn man es unter Druck mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° erhitzt. Gleichzeitig mit dieser findet jedoch in zweiter Linie eine andere Reaction statt; in kleiner Menge bildet sich nämlich ein Körper, der ein Methyl weniger als das Granatenin enthält und eine secundäre Base darstellt. Diese letztere, die eines weiteren Studiums noch bedarf, entspricht dem Ladenburg'schen Norhydrotopidin und nennen wir sie daher: Norgranatanin.

Erhitzt man je 2 g Granatenin (es lässt sich selbstverständlich mit Vortheil anstatt des Granatenins auch direct das Granatolin verwenden) mit 1 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (127°) während 8—12 Stunden auf 240° unter Druck, so vollzieht sich die Reaction in leidlicher Weise, immer bleibt jedoch eine gewisse Menge Granatenin unangegriffen. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck. Das von 10 g Base (5 Röhren) herrührende Product verarbeiteten wir in folgender Weise. Die hellgelbe klare Flüssigkeit trübt sich etwas auf Zusatz von Wasser. Destillirt man nun mit Wasserdampf, so geht eine geringe Menge von Jodmethyl, die wir ferner auch noch durch vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung nachwiesen, über. Wir fügten nun zu der sauren Lösung vorsichtig Kalihydrat im Ueberschuss und destillirten von Neuem mit Wasserdampf. Die in Gestalt einer öligen Flüssigkeit übergehenden Alkaloide besitzen einen eigenthümlichen, wenig angenehmen Geruch. Die bei der Destillation zurückbleibende alkalische Flüssigkeit ist klar und sehr wenig gefärbt. Das Destillat wurde seinerseits nun wieder

mit Kalihydrat gesättigt, dann mit Aether ausgezogen und dieser Aetherauszug, nachdem er scharf mit geschmolzenem Kali getrocknet und etwas eingeengt worden war, mit trockner Kohlensäure behandelt. Auf diese Weise gelingt es leicht, die secundäre Base, das Norgranatanin, in Gestalt ihres Carbamats zu trennen; dasselbe scheidet sich in farblosen, fest an den Wänden des Gefäßes haftenden Krystallen ab. Sobald die Bildung dieser Krystalle nicht mehr zunimmt, filtrirt man und destillirt die rückständige Aetherlösung. Der jetzt bleibende Rückstand besteht aus einem Gemisch von unangegriffenem Granatenin und dem Granatanin; obwohl der Unterschied im Siedepunkt beider Basen kein bedeutender ist, so gelingt, da das Granatanin fest ist und bei 50° schmilzt, die Trennung derselben nach mehrfachen Fractionen nicht allzu schwer.

Destillirt man, so fängt die Flüssigkeit an, bei 186° (Siedepunkt des Granatenins) überzugehen, diese erste Fraction, die man bis 190° auffängt, bleibt beim Hineinstellen in Eis völlig flüssig; die zweite Fraction, 190—191°, ist gering und wird zum Theil, in Eis stehend, fest; die dritte Fraction, 191—193°, die Hauptmenge darstellend, und der letzte Antheil, der bis 195° übergeht, erstarren schon im Kühlrohr krystallinisch. Diese letzteren beiden Fractionen sieden, nachdem sie zwischen Fliesspapier abgepresst sind, constant unter 763 mm bei 192—193°. Das Destillat erstarrt sofort wieder zu einer dem Aussehen nach kampherartigen Masse, die bei 49—50° schmilzt. Die Analyse gab mit der Formel $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ übereinstimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$.

Procente: C 77.70, H 12.23.

Gef. » » 77.30, » 12.21.

Das Granatanin hat den Siedepunkt 192—193° und einen scharfen, an Cavin erinnernden Geruch; es ist löslich in Wasser, dem es eine starke alkalische Reaction ertheilt, und ausserdem leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol.

Das Golddoppelsalz, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$, krystallisirt aus Wasser, worin es weit weniger löslich ist als die entsprechenden Salze des Granatenins und Norgranatanins, in Gestalt federförmiger, hellgelber, bei 229° schmelzender Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NHAuCl}_4$.

Procente: C 22.58, H 3.76.

Gef. » » 22.59, » 4.23.

Dies Salz erhält man übrigens auch, gerade wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, wenn man das Rohgemisch aller drei Basen in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid versetzt. Bei Ausführung unserer ersten Versuche, wo wir die Trennung der drei Basen der geringen Menge wegen nicht bewerkstelligen konnten, gab das bei der Destillation mit Kalihydrat erhaltene Destillat ein Goldsalz, das nach einigen

Krystallisationen aus Wasser schon die Zusammensetzung des Granatanin-Golddoppelsalzes aufwies:

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NH AuCl_4$.

Procente: C 22.58, H 3.76, Au 41.03.

Gef. » » 22.66, » 3.94, » 40.93.

Die bei dem wiederholten Destilliren erhaltenen Fractionen, die zwischen 186°—192° übergehen und beim Stehen in Eis nicht völlig fest werden, können zu weiterer Redaction mit Jodwasserstoff verwandt werden.

Das Norgranatanin, $C_8H_{15}N$, das man, wie wir schon erwähnten, in Gestalt seines Carbamats erhält, und das sich in Folge dieser seiner Eigenschaft, mit Kohlensäure sich zu verbinden, leicht vom Granatanin und unangegriffen gebliebenen Granatanin trennen lässt, bildet sich nur in untergeordneter Menge: bei Anwendung von 10 g Granatanin erhielten wir nur 1.5 g Carbamat.

Bisher haben wir nur das Golddoppelsalz dieses interessanten Alkaloids untersucht: das selbe genügt aber, um die Formel der neuen Base festzustellen. Beim Lösen des Carbamats in Salzsäure und nach Zugabe von Goldchlorid zu dieser Lösung erhielten wir eine gelbe Fällung, die aus warmem Wasser, worin sie leicht löslich ist, unkrystallisirt, gelbe bei 225° schmelzende Blättchen lieferte.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NH AuCl_4$.

Procente: C 20.69, H 3.15, Au 42.24.

Gef. » » 20.57, 20.79, 3.90, 3.65, 42.35.

Das Carbamat selbst gab uns bei der Analyse keine vollständig befriedigenden Zahlen, indessen deuteten dieselben zweifelsohne darauf hin, dass demselben die Formel: $(C_8H_{15}N)_2CO_2$ zukommt.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass das Granatanin eine dem Tropin analoge Constitution haben muss; hauptsächlich aber zwischen diesem letzteren und dem Granatolin müssen sehr enge Beziehungen, die noch mehr bei den beiden Alkaloiden Tropidin und Granatanin zum Ausdruck kommen, bestehen. Wir glauben, dass diese letztere Base das nächst höhere Homologe der ersteren ist, und dass eine ähnliche Beziehung zwischen unserm Granatanin und dem Tropin (Tetrahydrobenzaldehyd) statthat. Trotz dieser Analogie beider Reihen von Verbindungen glauben wir indessen, dass die bisher bekannten Thatsachen noch nicht genügen, um in einer Formel ihren Ausdruck finden zu können; es sind noch viele Lücken da, die weiterer Versuche zu ihrer Aufklärung bedürfen. Unter Annahme einiger Hypothesen, die uns übrigens sehr wahrscheinlich erscheinen, bezüglich der Natur jener Verbindung $(C_8H_{15}N)_2CO_2$, die sich

¹ Man könnte dieselbe vorläufig: »Granatanon« nennen.

beim Kochen des Granatoniiodmethylats mit Aetzbaryt bildet, und der des Granatals, das heist also indem man ersteres als Dihydroaceto-phenon (bei der Oxydation liefert es in der That Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$.) letzteres als Tetrahydrophenylacetaldehyd auf-
 fusst, liessen sich schon einige Formeln für das Granatonin und seine Abkömmlinge aufstellen, die, wie wir glauben, unsere weiteren Ver-
 suche bestätigen werden.

Die Schwierigkeit des zu behandelnden Gegenstandes lässt uns indessen zur Zeit noch mit unseren Anschauungen zurückhalten, zumal auch zur Stunde noch die Constitution des Tropins selbst zu Er-
 örterungen Anlass giebt.

Zum Schluss bemerken wir noch, dass wir uns auch mit der Untersuchung der übrigen in der Granatwurzelrinde noch enthaltenen Alkaloide, und besonders des Pelletierins, gegenwärtig beschäftigen.

Bologna, 1. October 1893.

514. A. Kossel und Albert Neumann: Ueber das Thymin,
 ein Spaltungsproduct der Nucleinsäure.

(Aus der chemischen Abtheilung des Physiologischen Instituts in Berlin.)

(Eingegangen am 16. November.)

Die Nucleinsäuren sind als Bestandtheile junger entwicklungs-
 fähiger Zellen durch das Thier- und Pflanzenreich sehr weit ver-
 breitet. Sie finden sich entweder in freiem Zustand oder in Ver-
 bindung mit Eiweisskörpern, als »Nucleoïne«, in der Substanz des
 Zellkerns vor. Die Untersuchungen über die Constitution dieser
 Säuren wurden von dem einen von uns schon vor längerer Zeit be-
 gonnen und haben zu dem Resultat geführt, dass beim Kochen der
 freien Nucleinsäuren mit Wasser oder mit verdünnten Säuren neben
 der Phosphorsäure, eine Reihe von Basen (»Nucleinbasen«) entstehen,
 nämlich Adenin, Hypoxanthin, Guanin und Xanthin¹⁾. Stellt man
 nun Nucleinsäuren aus verschiedenen Organen dar, so bemerkt man,
 dass die Mengenverhältnisse dieser Spaltungsproducte bei den Nuclein-
 säuren verschiedenen Ursprungs nicht die gleichen sind. Es ergiebt
 sich z. B. aus den im hiesigen Laboratorium angestellten Unter-
 suchungen des Hrn. Dr. Yoshito Inoko, dass die Nucleinsäure,
 welche aus Stiersperma dargestellt worden ist, bei der Spaltung durch
 Säure 6 pCt. Xanthin, fast 2 pCt. Hypoxanthin und 0.7 pCt. Adenin,
 liefert. Hiergegen ergiebt die aus der Thymusdrüse des Kalbes ge-

¹⁾ A. Kossel, Archiv f. Physiol., herausg. v. E. du Bois-Reymond 1891.

wonnene Nucleinsäure nur Adenin. Somit giebt es verschiedene Nucleinsäuren, eine derselben spaltet beim Kochen mit Säuren nur das Adenin ab, während sich aus den anderen auch die übrigen Nucleinbasen darstellen lassen. Wir bezeichnen die erstere zum Unterschied von den anderen als Adenylsäure. Es ist höchst wahrscheinlich, dass es vier Nucleinsäuren giebt, deren jede nur eine der Nucleinbasen enthält, dass man also auch eine »Guanylsäure« u. s. w. isoliren können. Die von Hrn. Dr. Inoko analysirte Nucleinsäure wäre nach dieser Auffassung ein Gemisch von drei Säuren.

Wir haben uns mit der Trennung dieser Säuren vorläufig nicht beschäftigt, sondern unsere Untersuchungen auf die aus der Thymusdrüse des Kalbes gewonnene Adenylsäure beschränkt. Beim Abbau dieser Substanz haben wir eine Reihe phosphorhaltiger Säuren erhalten, über welche wir demnächst ausführlicher berichten wollen.

Beim Kochen der freien Adenylsäure mit Wasser wird zunächst das Adenin abgespalten. Das erste Zersetzungsproduct ist eine Säure, welche das Adenin nicht mehr enthält, welche auch nicht mehr, wie die Adenylsäure durch Salzsäure aus ihrer wässrigen Lösung gefällt wird, wohl aber ist sie noch im Stande, sich mit Eiweiss zu unlöslichen Verbindungen zu paaren. Es liegt die Vermuthung nahe, dass wir in ihr die dem Paranuclein zugehörige »Paranucleinsäure« dargestellt haben, aber bewiesen ist dies freilich noch nicht.

Die zweite Säure bezeichnen wir als »Thyminsäure«. Die Substanz ist wie die erste Säure frei von Adenin und bei Gegenwart von Salzsäure in Wasser leicht löslich, hingegen ist sie nicht im Stande, in einer Eiweisslösung einen Niederschlag hervorzurufen. Wenn man diese Säure mit Schwefelsäure von stärkerer Concentration (wir wandten eine Säure von 30 Vol.-% an) eine Stunde kocht, so zerlegt sie sich unter Bildung eines gut krystallisirten Zersetzungsproductes, dessen Kenntniss für die Beurtheilung der chemischen Natur der Nucleinsäuren von wesentlicher Bedeutung ist und das wir zunächst einer Untersuchung unterzogen haben. Wir bezeichnen diese Substanz als Thymin.

Die Krystalle des Thymins sind makroskopisch erkennbar, farblos, stark doppelbrechend; sie erscheinen unter dem Mikroskop als Quadrate, als Sechsecke und in anderen Formen. Die Auslöschungsrichtungen liegen in den Quadraten parallel den Diagonalen, in den Sechsecken parallel zwei Seiten des Sechsecks.

Erhitzt man die Krystalle in einem Reagensglas, so schmelzen sie bei stärkerer Hitze, zu gleicher Zeit bildet sich ein in Blättchen krystallisirtes Sublimat; bei vorsichtigem Erhitzen kann die ganze Masse ohne Verkohlungs sublimirt werden. Die Tropfen des geschmol-

zenen Thymins erstarren beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Der Schmelzpunkt liegt über 250° .

Die Krystalle sind in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich und scheiden sich beim Erkalten wieder aus. Sie lösen sich weniger leicht in Alkohol und sind in Aether sehr wenig löslich. Das Thymin zeigt weder deutlich sauren noch basischen Charakter. Versetzt man eine wässrige Lösung von Thymin mit Quecksilbernitrat, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt für sich keine Fällung, wohl aber entsteht bei nachträglichem Zusatz von Natron bis zur schwach alkalischen Reaction ein weisser Niederschlag. Silbernitrat fällt eine Thyminlösung nicht, fügt man aber zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung eine äusserst geringe Menge Ammoniak hinzu, so entsteht eine gallertige, durchsichtige Fällung, welche das Thymin enthält und welche bei weiterem Zusatz von Ammoniak wieder völlig verschwindet. Eine Lösung von Thymin in Wasser ist im Stau, Bromwasser zu entfärben.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{23}H_{26}N_8O_6$.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{26}N_8O_6$.

Procente: C 51.12, H 5.10, N 21.96.
Gef. » 51.13, 54.00, 53.86. » 5.24, 5.16, 5.12, » 21.83, 21.91, 21.98.

Die angegebene Formel enthält so wenig Wasserstoff, dass man zur Annahme einer ringförmigen Verbindung der Atome genöthigt wird. Da ausser dem Thymin noch die Atomcomplexe des Adenins und anderer bisher unbekannter Substanzen in dem Molekül der Adenylsäure enthalten sind, so kommt dieser letzteren Säure ein ziemlich hohes Moleculargewicht zu.

Die Entstehung des Thymins aus Adenylsäure kann man auch direct nachweisen, indem man die Adenylsäure zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt. Es bildet sich dann ein weisses krystallisiertes Sublimat von Thymin. Dieses Verfahren lässt sich zur Gewinnung des Thymins in grösseren Mengen nicht wohl benutzen, da hierbei ein beträchtlicher Theil des Thymins verloren geht.

Vor einiger Zeit ist von Leo Liebermann die Behauptung ausgesprochen worden, dass die Nucleine als Verbindungen von Eiweiss mit Metaphosphorsäure aufzufassen sind, denen metaphosphorsaure Salze der Nucleinbasen beigemischt sind. Da diese Ansicht in mehreren Lehrbüchern erwähnt wird, so halten wir es nicht für überflüssig, darauf hinzuweisen, dass die Auffindung des Thymins einen Beweis für die Unrichtigkeit dieser Anschauung bringt. Das Thymin ist ein Körper, der neben Eiweiss, Adenin und Phosphorsäure aus den Nucleinen hervorgeht. Uebrigens ist dies nicht der erste Beweis, der gegen diese Ansichten Leo Liebermann's erbracht wird, ist doch

) Nach Kjeldahl.

schon die Existenz der Nucleinsäuren mit dieser Auffassung unvereinbar.

Völlig unabhängig von den erwähnten Anschauungen Leo Liebermann's ist die Frage, ob in der Nucleinsäure eine Anhydridform der Phosphorsäure enthalten ist, die durch Vereinigung mehrerer Moleküle Metaphosphorsäure entsteht. Der Eine von uns hat darauf hingewiesen¹⁾, dass sich für diese Auffassung einige Wahrscheinlichkeitsgründe anführen lassen. Indess ist bisher ein Beweis für das Vorkommen von Metaphosphorsäuren in den Organismen nicht geliefert worden.

Die ausführliche Mittheilung dieser Untersuchungen wird in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen.

515. Michael Altschul und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Chlorirung des Aethylalkohols.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 16. November.)

Unter den zahlreichen Verbindungen, welche man als Producte der Chlorirung des Weingeistes aufgefunden, fehlten bisher die einfachsten Substitutionsproducte derselben: die gechlorten Alkohole. Dennoch werden auch sie bei diesem complicirten Vorgange gebildet. Dies nachzuweisen ist mir durch die Freundlichkeit der chemischen Fabrik Müller & Dubois in Rheinau bei Mannheim ermöglicht worden, welche mir mehrfach die bei ihren Processen auftretenden neuen Nebenproducte zur Prüfung übergab. Die Untersuchung eines derselben bietet ein besonderes Interesse, so dass ich darüber im Folgenden berichten möchte.

Bei der Fabrication des Chlorals wird bekanntlich Alkohol mit Chlor völlig gesättigt und das erhaltene Product — ein Gemenge von Chloralalkoholat, Chloralanhydrid und Chloralhydrat mit höher siedenden Antheilen, hauptsächlich Trichloracetol — mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man rohes Chloralanhydrid, welches (zunächst durch Destillation vom Trichloracetol befreit und dann) über Kreide rectificirt wird. In letzterer, bezw. dem gebildeten Chlorcalciumschlamm, bleibt ein Oel zurück, welches mit Wasserdampf übergetrieben wird. Aus 1000 kg rohen Chlorals erhält man 2—3 kg dieses Oeles.

¹⁾ A. Kossol, über die Nucleinsäure. Archiv für Physiologie, herausgegeben von E. du Bois-Reymund 1892.

Von letzterem standen mir grössere Mengen zur Verfügung, und ich habe dasselbe in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Altschul untersucht. Bei der Destillation zeigt dasselbe einen Siedepunkt von 60° — 168° . Es wurde in 3 Fractionen zerlegt: eine von 60° — 90° , eine zweite von 90° — 140° und eine dritte von 140° — 168° siedend. Die Rectification ergab zunächst, dass das Oel zu ungefähr einem Drittel aus Chloroform besteht. Das Auftreten dieses Körpers war hier deswegen unerwartet, weil das Oel niemals mit Alkali in Berührung gekommen ist. Auch war es offenbar in dem rohen Chloral noch nicht vorhanden, da es sonst in den niedrigeren Fractionen geblieben wäre. Die Entstehung glaube ich indessen erklären zu können: Wie ich nachher zeigen werde, entsteht bei der Chlorirung des Alkohols Dichloressigsäure. Es ist daher ziemlich sicher anzunehmen, dass dabei auch Trichloressigsäure gebildet wird; letztere aber wird beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler in Kohlensäure und Chloroform zerlegt — beiläufig eine Reaction, welche in bequemster Weise zur Erkennung der Trichloressigsäure benutzt werden kann. Da nun das Oel mit Wasserdampf destillirt worden ist, so erscheint die Entstehung von Chloroform aus vorher gebildeter Trichloressigsäure verständlich.

Interessanter als die erste Fraction ist die dritte. Sie zeigte nach mehrfachem Rectificiren einen Siedepunkt von 152 — 155° und ergab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd, aber doch nicht genau auf

Dichloressigsäureäthylester

stimmten. Offenbar lag eine Mischung des Körpers mit geringen Mengen eines gleich siedenden Oeles vor, und die Anwesenheit des letzteren bedingte die Ungenauigkeit der Analyse. Um den Dichloressigäther sicher zu charakterisiren, wurde die Flüssigkeit mit wässrigem Ammoniak gekocht, wobei das Meiste sich löste, während eine kleine Menge Oel (A.) zurückblieb. Letzteres wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und diese eingedampft. Es hinterblieben die charakteristischen Prismen des

Dichloracetamids,

welches durch Beobachtung der Krystallform, des Schmelzpunktes und die Chlor- und Stickstoffbestimmung sicher identificirt wurde. Um die Anwesenheit des Dichloressigsäureäthylesters ganz ausser Zweifel zu setzen, wurde auch noch das Aethyl nachgewiesen. Ein Theil wurde mit Aetzkali verseift, der gebildete Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt und aus dem wässrigen Destillate mit Potasche abgeschieden. Nach dem Trocknen erwies er sich als reiner Aethylalkohol, der durch Beobachtung des Siedepunktes, der Verbrennungs-

erscheinung beim Anzünden, sowie durch Ueberführung in Jodäthyl vom richtigen Siedepunkte identificirt wurde.

Es erübrigte nun die Aufklärung des

Oeles A.

Nach dem Fractioniren zeigte es einen annähernd constanten Siedepunkt von 146—151°. Bei der Analyse ergab es Zahlen, welche auf eine Mischung von Dichlor- und

Trichloräthylalkohol

deuteten. Da diese beiden Körper sehr nahe liegende Siedepunkte haben (146 und 151° C bei 737 mm), so erschien eine Trennung derselben durch fractionirte Destillation schwierig. Wir versuchten daher mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Methode einen krystallisirten Ester zu erhalten, nachdem ein Versuch mit Acetylchlorid uns überzeugt hatte, dass in der That eine alkoholartige Substanz vorlag. Dieselbe reagirt mit Acetylchlorid unter lebhafter Erwärmung und Salzsäureentwicklung. Das mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhaltene Product schied sich als Oel aus und schien uns daher für unseren Zweck weniger geeignet, aber mit *m*-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge erhielten wir einen festen, prächtig krystallisirenden Körper, welcher sich als der

m-Nitrobenzylester des Trichloräthylalkohols

erwies. Nach einmaligem Umkrystallisiren bildete er schöne, durchsichtige Blätter von völlig einheitlichem Aussehen, einem Schmelzpunkt von 75° C. und der Zusammensetzung $C_9H_6O_4NCl_3$.

Analyse: Ber. Proc.: C 36.18, H 2.01, N 4.69, Cl 35.68.

Gef. » » 36.26, » 2.39, » 4.59, » 35.28.

Um den Körper mit Sicherheit zu identificiren, haben wir ihn auch aus reinem Trichloräthylalkohol bereitet. Letzterer lässt sich nach dem Verfahren von Garzarolli-Thurnlackh aus Chloral und Zinkäthyl leicht darstellen. Mit *m*-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt gab er ein Product, welches mit dem von uns erhaltenen in jeder Hinsicht identisch ist.

Das von uns untersuchte Oel besteht sonach aus folgenden, sicher nachgewiesenen Bestandtheilen Chloroform, Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol; mit Wahrscheinlichkeit, doch nicht völlig sicher, wurde die Anwesenheit von Dichloräthylalkohol in demselben erkannt.

Was die Entstehung des Chloroforms betrifft, so ist sie schon oben aufzuklären versucht worden. Die Bildung der übrigen Producte dürfte wohl so erfolgen, dass Di- und Trichloressigsäure aus den bezüglichen Aldehyden durch Oxydation entstehen und durch den anwesenden Alkohol esterificirt werden.

Die gechlorten Alkohole, von denen nur sehr geringe Mengen auftreten, entstehen vermuthlich durch directe Substitution des Weingeistes oder durch Spaltung ihnen nahe verwandter zuvor gebildeter Körper.

Vielleicht gelingt es, auch den Dichloralkohol mit Sicherheit zu isoliren, sobald noch grössere Mengen Rohmaterial als bisher zu unserer Verfügung stehen. Alsdann soll auch die geringe Mittelfraction vom Schmp. 90—140° noch einer näheren Untersuchung unterworfen werden.

Heidelberg. Universitäts Laboratorium.

516. Eug. Lellmann und Rich. Hailer: Ueber einige amidirte Amidinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die Eigenschaft, die Baumwollfaser ohne Mitwirkung von Beizen kräftig anzufärben, hielt man früher für eine Eigenthümlichkeit der Tetraazofarbstoffe, bis man in den vom sogen. Dehydrothioparatoluidin sich ableitenden Monoazofarbstoffen Substanzen fand, die diese Eigenschaft ebenfalls besitzen. Bei der sich aufdringenden Frage, wodurch dieses Verhalten der genannten Monoazokörper bedingt sein könnte, muss der Blick wohl auf den in diesen Substanzen enthalte-

nen eigenthümlichen Ring: $\begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{C} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C} \end{array}$ fallen, und daran wird sich

gleich die zweite Frage schliessen, was sich wohl an diesem Ringe ändern lässt, ohne dass die Fähigkeit, substantive Baumwollfarbstoffe zu bilden, den Basen verloren geht.

Es schien interessant zu prüfen, ob es mehr die Natur der Elemente oder mehr die Art ihrer Anordnung sei, welche diese Eigenschaft bedingt.

Da lag nun eine Ersetzung des Schwefelatomes durch andere Elemente oder Gruppen nahe, und so haben wir eine Verbindung hergestellt, die anstatt des Schwefels eine Imidgruppe enthielt, im Uebrigen aber vom Dehydrothiitoluidin keinen Unterschied zeigte.

Da der Ring $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C} \\ | \\ \text{N} - \text{C} \end{array}$ sich in den sogen. Amidin- oder An-

hydrobasen (Imidazolen) vorfindet, so war der Weg zur Erzeugung dieser Substanz vorgezeichnet.

p-Nitrobenz-*p*-toluid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Gleiche Gewichtsteile Paranitrobenzoesäure und Paratoluidin wurden in einem mit Watte lose verschlossenen Kolben mit in das Gemenge eintauchendem Thermometer im Luftbade auf 180 bis 220° erhitzt, bis eine Probe an Ammoniak keine Nitrobenzoesäure mehr abgab. Bei genannter Temperatur kocht die Masse gleichmässig, und die Umsetzung vollzieht sich im Verlauf von 5—6 Stunden.

Die schwärzliche Masse wurde nach dem Erkalten zerrieben, zuerst mit säurehaltigem und dann mit ammoniakhaltigem Wasser ausgelaugt. Hierauf wurde mit wenig Alkohol erwärmt und auf dem Saugfilter mit kleinen Mengen Alkohol nachgewaschen, um einen rothvioletten Farbstoff, der sich in der Schmelze gebildet hatte, zu entfernen.

Man erhielt so ein graues Pulver, das sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol und nur sehr wenig in Wasser löste. Aus Eisessig krystallisirte die Masse in graugelben, seidenglänzenden Krystallnadeln, welche bei 203° schmolzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 65.62, H 4.69.

Gef. » » 65.21, » 4.76.

p-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{CH}_3$.

Das fein zerriebene Paranitrobenzparatoluid wurde allmählich in mit Eiswasser gekühlte Salpetersäure von 1.45 spec. Gewicht eingetragen, mit der Vorsicht, dass sich das Gemisch nicht erwärme; nach halbstündigem Stehen goss man dieses dann in Wasser, wobei sich die Nitroverbindung in flockigen, gelben Massen abschied.

Der Nitrokörper, der in Eisessig sehr leicht, in Alkohol immerhin noch reichlich löslich ist, krystallisirt aus letzterem in schönen goldgelben Blättchen aus, welche bei 171—172° schmelzen.

Analysen: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$.

Procente: C 55.81, N 3.65.

Gef. » » 55.59, » 4.07.

p-Amidobenzeyltoluylenamidin, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$.

Das Nitrobenznitrotoluid wurde fein zerrieben, mit Alkohol zu einem dünnen Brei angeschlemmt und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Zinnchlorür (in conc. Salzsäure gelöst) reducirt. Beim Zufügen der Zinnchlorürlösung erwärmte sich die Mischung anfangs leicht, später heftiger, so dass zuletzt Kühlung nöthig war. In kurzer Zeit war die Reaction beendigt; nun dampfte man die Lösung auf dem Wasserbade ab, bis das weisse Zindoppelsalz auskrystallisirte. Dieses wurde in kleinen Portionen in concentrirtes Schwefelammonium

eingetragen, wobei sich die Base als dunkle, feste Masse abschied. Diese lösten wir in Alkohol und versetzten mit Salzsäure; da sich das Chlorhydrat indessen nicht als sehr krystallisationsfähig erwies, dampften wir die Lösung zur Trockne, nahmen den Rückstand mit alkoholhaltigem Wasser auf und fällten durch Schwefelsäure das krystallinische Sulfat aus. Dieses Salz zerlegten wir nach dem Umkrystallisiren aus Wasser mit Ammoniak und reinigten die gewonnene Base durch Krystallisation aus ammonhaltigem Wasser; das Amidin bildete kleine gelbliche Nadeln vom Schmp. 113—114°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 75.33, H 5.82.

Gef. » 75.08, » 6.34.

Das Sulfat besitzt die Formel $C_{14}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 5.50.

Gef. » » 5.52.

Das entwässerte Salz hatte die erwartete Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4$

Procente: SO_3 24.92.

Gef. » » 24.93.

Diese Amidinbase, das Analogon des Dehydrothiolumidins, theilt nun mit letzterem die Eigenschaft, nach erfolgter Diazotirung der Amidogruppe sich mit geeigneten Componenten zu substantiven Baumwollfarbstoffen zu vereinigen.

Es ergibt sich somit, dass beim Ersatz des Schwefels durch die Imidgruppe in dem oben erwähnten Ringe diese Eigenschaft erhalten bleibt.

Wir haben sodann weitere Veränderungen mit dem Dehydrothiolumidin vorgenommen und nicht nur den Schwefel durch NH ersetzt, sondern auch die Amidogruppe von der Parastelle an den Metapunkt verschoben, um zu prüfen, ob diese Veränderung vielleicht die Eigenschaft, substantive Baumwollfarbstoffe zu bilden, aufheben würde.

Das so abgeleitete:

m-Amidobenzentoluylenamidin

ist eine schon früher von v. Schack dargestellte Substanz, deren Zusammensetzung jedoch wegen Widersprüchen in den analytischen Resultaten¹⁾ nicht genügend begründet war, obwohl Hübner von den bei den möglichen Annahmen die richtige gewählt hat. Wir haben daher die Versuche Schack's mit einigen unerheblichen Modificationen wiederholt.

¹⁾ Die Verbrennung stimmte nicht auf das Amidin, sondern auf seine Muttersubstanz, das Amidobenzentoluyldiamin, während man aus den Analysen der Salze auf das Vorliegen des Amidins schliessen musste.

Das *m*-Nitrobenz-*p*-toluid, welches Schack aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und *p*-Toluidin gewann, haben wir aus der Säure und der Base, wie oben bei der Isomeren beschrieben wurde, dargestellt und die Nitriung ganz in derselben Weise ausgeführt. Auch die Reduktion wurde ebenso bewerkstelligt, nur haben wir nach dem Eintragen des Zinndoppelsalzes in überschüssiges Schwefelammonium die Base durch Ausschütteln mit Aether gewonnen; nach dem Verjagen des Aethers blieb sie als gelbliche, krystallinische Masse zurück und wurde durch Krystallisation aus heissem ammonhaltigen Wasser in hellgrauen Blättchen vom Schmelzpunkt 238° gewonnen. Schack giebt den Schmelzpunkt 227—229° an, doch kann an der Identität der Producte wohl nicht gezweifelt werden.

Die Analyse ergab nun, wie zu erwarten war, dass eine Amidinbase vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 75.33, H 5.82.

Gef. „ „ 75.66, „ 6.25.

Schack beschreibt ein Sulfat dieser Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4$; wir gewannen ein schwefelsaures Salz von der Formel $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$; dasselbe krystallisirte aus Wasser in gelblichen Blättchen.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 9.06.

Gef. „ „ 9.28.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{13}N_3)_2H_2SO_4$.

Procente: SO_3 14.76.

Gef. „ „ 14.97.

Auch diese Base bildete, in bekannter Weise behandelt, substantive Baumwollfarbstoffe, jedoch war die Affinität derselben zur Faser geringer als bei den isomeren vom eben beschriebenen Paraamidin sich ableitenden Azokörpern.

Wir haben nun noch ein weiteres amidirtes Amidin dargestellt, und zwar unter Verwendung des *m*-Xylidins.

p-Nitrobenz-*m*-xylid. $NO_2C_6H_4CONHC_6H_3(CH_3)_2$.

Gleiche Theile *p*-Nitrobenzoesäure und Metaxylidin wurden im Luftbad (hier wie bei sämtlichen anderen Versuchen wurde der Lothar Meyer'sche Thonofen verwandt) einige Stunden auf 230° erhitzt, die flüssige Schmelze in Wasser gegossen und nach dem Erkalten und Erstarren der Masse dieselbe zerrieben, mit salzsäurehaltigem und hierauf mit ammonhaltigem Wasser ausgezogen. Dann entfernte man auf dem Saugfilter aus dem Rohproduct mit sehr wenig Alkohol den Farbstoff, der sich bei dem Erhitzen gebildet hatte, und krystallisirte aus Alkohol um; man erhielt so hübsche graue Prismen,

welche bei 166° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_3N_2$.

Procente: C 66.66, H 5.18.

Gef. » » 65.90, » 5.20.

p-Nitrobenznitro-*m*-xylid, $NO_2C_6H_4CONHC_6H_2NO_2(CH_3)_2$.

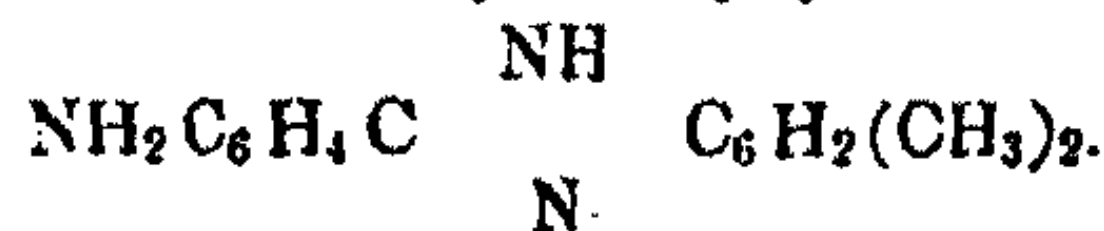
Die Nitrirung des eben beschriebenen Xylids verläuft nicht so glatt wie die der Toluide; wir erhielten ein einigermaassen befriedigendes Resultat nur, als wir das in Eisessig gelöste Xylid langsam zu der mit Eis gekühlten und mit einem gleichen Volumen Eisessig verdünnten Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 hinzugaben. Nach halbstündigem Stehen goss man in Wasser, krystallisirte das bräunliche Product aus Eisessig um und gewann so grosse derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 139—140°. Die Verbindung löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_5N_3$.

Procente: C 57.14, H 4.11.

Gef. » » 56.83, » 4.67.

p-Amidobenzeyl-*m*-xylylenamidin,



Die Reduction wurde wie oben ausgeführt, nur löste man das Zinn doppelsalz in Wasser und entfernte das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Nachdem das Filtrat durch Eindampfen etwas concentrirt worden war, gab man Schwefelsäure hinzu und engte dann bis zur Bildung einer Krystallhaut ein. Das Sulfat schied sich in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus und lieferte beim Behandeln mit Ammoniak das Amidin; letzteres erhielten wir durch Krystallisation aus ammonhaltigem Wasser als feine, beinahe farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, jedoch war die Ausbente eine geringe.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3$.

Procente: C 75.94, H 6.33.

Gef. » » 76.06, » 7.08.

Das Sulfat hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_3 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$ und verliert das Wasser erst völlig bei 150°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$.

Procente: HO_2 24.32, SO_3 18.01.

Gef. » » 24.22, » 17.89.

Wir haben dieses Amidin aus Materialmangel bisher nicht auf seine Fähigkeit, substantive Baumwollfarbstoffe zu bilden, prüfen können, doch ist diese Eigenschaft wohl zweifellos vorhanden.

Berichtigungen:

- Jahrgang 26, Heft 16, S. 249⁹, Z. 3--15 gehört unter den Text.
» 26. » 16, » 2505 ist die Fussnote zu streichen.
» 26. » 16, » 2648 sind die Fussnoten falsch nummeriert, ferner
muss es auf S. 2660 »Horn« und »Horntyrosin«
statt »Harn« und »Harntyrosin« heissen.

Sitzung vom 27. November 1893.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Vieth, Dr. H., Heidelberg.
Burbier, Dr. H., Genf.
Tschow, Walter, Berlin.
Berndt, Dr. L., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wiegand, P.,) Marburg,) (durch Th. Zincke und
Breull, P., { Chem. Institut } Ferd. Tiemann);
Loekhard, Akademiestr. 1,) Heidel-) (durch L. Gatter-
Riddle, Hauptstr. 229, { berg, { mann u. K. Auwers);
Wenzel, E., Giessen, Steinsgarten, (durch H. Finger und
E. Lellmann);
Daxrrbishiery, Fr. Vernon, Rosspl. 12,
Callenbach, Joh. Ant., Liebigstr. 5,
Bolam, Herbert Wm., Rossstr. 22,
Schiele, Fr., Windmühlenstr. 47, } (durch
Donnan, Frd., Turnerstr. 5, } Leipzig } rend
Verwey, Aart., Gewandgüsschen. 4, } und H.
Nötzel, M., Grassistr. 27, } } Stobbe)
Kunath, M., Chausséestr. 3,
Schröder, F., Gemeindestr. 22.
König, Fritz, Genf, Rue de la Halle 3 (durch C. Graebe
und O. Hinsberg);
Tambor, J.,) Bern,)
Weber, C., { Universitäts-La- } (durch St. v. Kosta-
Barell, F., { boratorium } necki u. A. Bistrzycki.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

191. Transactions of the Sanitary Institute. Vol. XIII: Congress at
Portsmouth. London 1893.

450. Graham - Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie. I. Band. III. Abthlg. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Hrsgbn. v. H. Landolt. 1. Hälfte. Braunschweig 1893.
 721. Traube, J. Physikalisch-chemische Methoden. Hamburg, Leipzig 1893.

Der Vorsitzende:
 E. Fischer.

Der Schriftführer:
 I. V.:
 W. Will.

Mittheilungen.

517. Spencer Umfreville Pickering:
 Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen.
 (Eingegangen am 5. October.)

I. Gefrierpunkte.

Vor kurzer Zeit¹⁾ habe ich einige Werthe veröffentlicht, welche ich für die Gefrierpunkte sehr schwacher Lösungen dieses Salzes gefunden hatte. Die vorliegenden Bestimmungen beziehen sich auf stärkere Lösungen und erstrecken sich bis zu einer Concentration, die etwas grösser ist als die Zusammensetzung des Hexahydrats. Diese Lösungen sind schon von Hammerl²⁾ untersucht worden, aber seine Werthe scheinen mit zu grossen Fehlern behaftet zu sein, als dass sie mehr als den allgemeinen Charakter der Resultate aufwiesen.

Die vorliegenden Bestimmungen wurden in der schon beschriebenen Weise³⁾ ausgeführt. Die Resultate einer kritischen Prüfung der Figuren, welche sie bilden, sind in den letzten fünf und vier Columnen der Tabellen I bzw. II wiedergegeben, doch wird die Discussion dieser Resultate besser verschoben bis zur Veröffentlichung der mit andern untersuchten Eigenschaften erhaltenen Ergebnisse.

Wasser krystallisirt aus Lösungen bis zu 31.5 pCt. aufwärts (Tabelle I), indem die Temperatur allmählich bis auf -52° sinkt; darauf krystallisirt das Hexahydrat (Tabelle II), indem die Temperatur allmählich auf $+29.44^{\circ}$, den Gefrierpunkt des reinen Hexahydrats, steigt, diese Curve lässt sich noch eine kurze Strecke über das Maximum hinaus verfolgen, aber das Hexahydrat verwandelt sich in diesen Regionen wenige Sekunden nachdem es auskrystallisirt ist, in das Tetrahydrat und ergibt somit einen andern und zwar höheren Gefrierpunkt. Die Figur des Tetrahydrats schneidet diejenige des Hexahydrats bei 51.2 pCt., sehr nahe aber nicht ganz bei der Zusammensetzung dieses letzteren Hydrats, welche 50.66 pCt. entspricht.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1530.

²⁾ Wien. Sitzungsber. 72. 667.

³⁾ Diese Berichte 24, 3331.

Das Tetrahydrat verwandelt sich in eine allotropische Modification mit einem andern, etwas niedrigeren Gefrierpunkt, sodass die Lösungen in dieser Region entsprechend der Krystallisation der drei verschiedenen Hydrate drei verschiedene Gefrierpunkte besitzen. Diese Erscheinungen sind von Roozeboom¹⁾ studirt worden.

Im Folgenden sind einige Werthe für die Moleculardepression des Gefrierpunktes des Wassers durch Calciumchlorid und desjenigen des Hexahydrats durch Wasser angegeben.

Mol. CaCl ₂ auf 100H ₂ O	Depression	Moleculardepression
0.0286	0.0834	2.91
0.08	0.220	2.75
0.1905	0.512	2.68
0.4	1.079	2.70
0.769	2.20	2.86
1.82	5.97	3.28
3.57	15.25	4.27
5.56	31.25	5.62
7.14	50.27	7.04
Mol. H ₂ O auf 100(CaCl ₂ + 6H ₂ O)		
1	—	0.003 ²⁾
25	0.18	0.007
50	0.605	0.012
100	2.24	0.022
200	7.82	0.039
650	61.19	0.094
800	79.54	0.099

Man ersieht im ersten Falle, dass die Werthe zuerst abnehmen und darauf beträchtlich anwachsen, wie sie das auch bei der Schwefelsäure thun³⁾. Im zweiten Fall steigen die Werthe mit der Concentration durchweg stark an, sind jedoch stets von geringer Grösse. Die normale Moleculardepression für CaCl₂·6H₂O, nach der van't Hoff'schen Gleichung berechnet, sollte 0.206° betragen; eine Depression von nur 0.003° zeigt also an, dass das Wasser in Aggregaten von ca. 70 H₂O wirksam sein muss; ähnliche kleine Werthe für die Depressionswirkung des Wassers sind in andern Fällen erhalten worden, wo die krystallisirende Substanz (das Lösungsmittel) gebundenes Wasser enthält.

¹⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas VIII.

²⁾ Geschätzt durch Aufzeichnen der auf einander folgenden Werthe nach der molecularen Zusammensetzung und Verlängerung der so erhaltenen Curve.

³⁾ Chem. Soc. Trans. 1890, 357.

⁴⁾ $0.02 T^2 (w \times m)$; T = Schmelztemperatur an der absoluten Scala = 302.4. w = Schmelzwärme = 40.7 (Person), m = Mol.-Gew. = 218.4.

Tabelle I. Gefrierpunkte von Chlorcalciumlösungen, aus welchen Wasser krystallisiert.
Mittlerer experimenteller Fehler = 0.0807° . $y = 0.13333 p + 0.048889 p^2$.

Procent CaCl_2 = p	Mol. CaCl_2 auf 100 H_2O	Gefrierpunkt	Gefrierpunkt — y	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch					
				6 Curven knicken bei 2, 7.5, 14.5, 22 und 28 pCt.	5 Curven knicken bei 4.5, 10, 18 und 26 pCt.	4 Curven knicken bei 10 und 26 pCt.	3 Curven knicken bei 4.5 und 18 pCt.		
0.517	0.084	0.270°	+ .188°	+	+	+	+	+	+
1.000	0.164	0.473	.291	—	—	—	—	—	—
1.082	0.177	0.530	.349	—	—	—	—	—	—
2.002	0.332	0.938	.473	—	—	—	—	—	—
2.067	0.343	1.024	.539	—	—	—	—	—	—
2.798	0.467	1.323	.567	—	—	—	—	—	—
3.116	0.522	1.503	.612	—	—	—	—	—	—
3.412	0.573	1.668	.644	—	—	—	—	—	—
4.112	0.696	2.013	.688	—	—	—	—	—	—
4.142	0.701	1.951	.611	—	—	—	—	—	—
4.981	0.851	2.417	.540	—	—	—	—	—	—
5.133	0.878	2.539	.567	—	—	—	—	—	—
5.196	0.890	2.549	.536	—	—	—	—	—	—
6.180	1.069	3.121	.430	—	—	—	—	—	—
6.258	1.084	3.194	.455	—	—	—	—	—	—
7.281	1.275	3.826	.263	—	—	—	—	—	—
8.354	1.480	4.541	.059	—	—	—	—	—	—
9.368	1.678	5.321	.219	—	—	—	—	—	—
10.425	1.910	6.302	.401	—	—	—	—	—	—
10.839	1.996	6.665	.524	—	—	—	—	—	—
11.635	2.137	7.463	.707	—	—	—	—	—	—
12.467	2.312	8.124	1.137	—	—	—	—	—	—

12.723	2.566	8.43°	-1.180°	.02	.03	.03	.03	.08
13.758	2.589	9.50	-1.588	.03	.02	.02	.02	.03
14.792	2.804	10.50	-2.050	.04	.07	.07	.07	.06
15.659	3.014	11.76	-2.316	.03	.02	.02	.02	.01
16.693	3.252	13.10	-2.749	.01	.10	.10	.05	.09
17.538	3.452	14.63	2.745	.22	.19	.22	.22	.20
17.889	3.536	15.16	2.871	.20	.17	.20	.20	.20
18.035	3.576	15.42	2.924	.20	.18	.18	.19	.18
18.549	3.770	16.11	3.472	.11	.09	.16	.16	.04
19.389	3.904	17.29	3.674	.17	.13	.13	.19	.04
20.313	4.138	19.14	3.740	.01	.01	.06	.06	.14
21.330	4.401	21.10	3.987	.02	.09	.13	.13	.07
22.347	4.671	23.38	4.013	.16	.01	.01	.01	.16
23.308	4.933	25.7	3.965	.18	.01	.05	.05	.14
24.286	5.205	27.9	4.173	.11	.24	.14	.14	.17
24.910	5.385	29.9	3.757	.18	.09	.22	.22	.09
25.759	5.632	32.0	3.874	.23	.19	.04	.04	.30
26.238	5.774	33.5	3.655	.22	.07	.07	.07	.30
26.736	5.922	35.2	3.320	.17	.01	.01	.01	.20
27.384	6.121	37.3	3.004	.26	.17	.17	.17	.30
27.694	6.217	38.7	2.488	.02	.06	.06	.06	.01
28.222	6.382	40.6	2.102	.19	0	0	0	.04
28.721	6.540	42.8	1.357	.26	.19	.19	.19	.19
29.217	6.700	44.5	1.130	.22	.22	.22	.22	.16
29.699	6.857	46.9	0.179	0	0	0	0	.08
30.211	7.026	47.9	0.750	-	-	-	-	-
			Summa {	+ 2.16	+ 1.25	+ 1.25	+ 1.61	+ 2.20
			$e_1 =$	- 1.85	- 1.61	- 1.61	- 1.62	- 2.11
			$e_2 =$.0858	.0615	.0615	.0687	.0918
			$e_3 =$	1.6	1	1	1	1.73
			$E =$	1.06	1	1	1.75	4.60
			Relativer Fehler	.1447	.0615	.0615	.1202	.7306
				1.8	0.76	0.76	1.37	9.05

Tabelle II. Gefrierpunkte von Chlorcalciumlösungen, aus welchen Hydrate krystallisieren.
Mittlerer experimenteller Fehler auf 39 bis 39 pCl. = 0.0733°, auf 39 bis 50 pCl. = 0.3737°, $y = -0.4(50-p) + 0.23(50-p)^2$.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
pCl. CaCl ₂ p	Mol. CaCl ₂ auf 100 (CaCl ₂ .6H ₂ O)	Gefrier- punkt	Depression -y	5 Curven knicken bei 33.5, 40, 44.5 und 49 pCl.	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch 4 Curven knicken bei 33, 39 und 43 pCl.	3 Curven knicken bei 39 und 43 pCl.
	CaCl ₂ 4H ₂ O krystallisiert					
53.264	10.39	35.62°				
52.673	8.39	34.33				
52.136	6.12	32.20				
51.641	3.37	31.23				
51.124	1.29	29.56				
	CaCl ₂ 6H ₂ O krystallisiert					
	Mol.H ₂ O auf 100 (CaCl ₂ .6H ₂ O)	Depression ¹⁾				
50.453	5.03	0.01	- 0.24		.06	+ .8
50.094	13.78	0.13	+ .09	.12	.02	+ .1
50.057	15.18	0.04	+ .025	.02	.05	+ .25
49.566	26.88	0.19	+ .32	.03	.04	- .1
49.080	39.19	0.36	+ .53	0	.05	- .35
48.541	53.13	0.69	+ .78	0	0	- .2
48.018	66.15	0.98	+ .88	.02	.05	0
47.564	79.10	1.46	+ 1.07	.03	.03	.15
47.063	92.38	1.94	+ 1.13	.02	.02	.45
46.572	106.78	2.47	+ 1.14	.02	.01	.4
46.039	121.23	3.17	+ 1.19	0	.03	.2
45.556	136.29	3.88	+ 1.12	.05	0	.15
45.071	150.84	4.65	+ 1.03	0	.03	.5
44.524	167.61	5.73	+ 1.02	.08	.05	.35
44.068	181.96	6.63	+ .91	.01	.09	.3
43.552	198.52	7.62	+ .64	.15	.07	- 1.2
43.067	214.45	8.79	+ .51	.15	.16	- 1.15
42.576	230.95	10.40	+ .49	.19	.15	- .55
42.082	247.34	11.38	+ .13	.22	.30	- 1.3
41.578	267.67	13.37	+ .42	.20	.12	+ .8
41.108	282.62	14.82	+ .19	.14	.05	+ .8

40.567	392.63	16.43°	-.26	.13	-.17	0.98	1.49	-.12	1.49
40.051	322.18	18.73	+.001	.35	-.10	1.10	1.31	+.25	1.31
39.552	342.97	20.55	+.67	.10	-.3	.0721	.0966	+.3	.0966
39.047	361.73	22.44	-.77	.14	+.05	1.25	2.48	+.45	2.48
			Summa	1.17	1.17	1.10	1.33	1.49	1.33
				1.14	1.14	.0797	.0721	1.31	.0797
				.33	.33	1.25	2.48	1.31	1.25
				1	1	1	2.48	1.31	1
				.1039	.1039	.0923	2.60	2.60	.0923
				1.32	1.32	1.18	7.86	7.86	1.18
			Relativer Fehler =	.31	.31	.26	.26	.26	.26
				0	0	.12	.12	.12	.12
				1.26	1.26	.04	.04	.04	.04
				1.18	1.18	.91	.91	.91	.91
				.26	.26	.56	.56	.56	.56
				.64	.64	1.33	1.33	1.33	1.33
				.06	.06	.20	.20	.20	.20
				.32	.32	.14	.14	.14	.14
				.38	.38	.32	.32	.32	.32
				.27	.27	.35	.35	.35	.35
				.40	.40	.42	.42	.42	.42
				.51	.51	.24	.24	.24	.24
				.10	.10	.57	.57	.57	.57
				1.12	1.12	.44	.44	.44	.44
				.13	.13	.10	.10	.10	.10
				.06	.06	.03	.03	.03	.03
				0	0	.02	.02	.02	.02
				.12	.12	.12	.12	.12	.12
				.72	.72	.71	.71	.71	.71
				.08	.08	.10	.10	.10	.10
				0	0	.01	.01	.01	.01
			Summa	4.70	4.70	4.24	4.24	4.24	4.24
				3.36	3.36	3.55	3.55	3.55	3.55
				.3771	.3771	.3710	.3710	.3710	.3710
				1.94	1.94	1.07	1.07	1.07	1.07
				1	1	1	1	1	1
				.7316	.7316	.397	.397	.397	.397
				1.96	1.96	1.06	1.06	1.06	1.06
				1.64	1.64	1.12	1.12	1.12	1.12

Relativer Fehler. Mittel der zwei Theile =
 1) Depression = 29.44° - Gefrierpunkt.

518. Arthur G. Green: Ueber die Constitution von Barsilowsky's Base.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Jahre 1873 erhielt Barsilowsky ¹⁾ eine rothe krystallinische basische Substanz durch Oxydation von Paratoluidin in wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat oder Kaliumferricyanid. Die Substanz bildete braunrothe Salze und besass die auffallende Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit einer intensiven, leuchtend blauen Farbe zu lösen. Ihr Entdecker legte ihr die Formel $C_{28}H_{28}N_4$ bei und scheint sie als ein polymeres Paraazotoluol angesehen zu haben. Perkin ²⁾ erhielt dieselbe Verbindung durch Oxydation von Paratoluidinsulfat mit Kaliumbichromat, schrieb ihr aber die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ zu und betrachtete sie als ein »Triparatoluylentriamin«, $(C_7H_6)_3N_3H_3$. Diese Formel wurde von Barsilowsky, welcher seine ursprüngliche Ansicht aufrecht erhielt, bestritten. Im Jahre 1884 wurde die Substanz von Klinger und Pitschke ³⁾ von Neuem untersucht; die von diesen Forschern erhaltenen Resultate sprachen für die Formel $C_{28}H_{28}N_4$. Nach ihrer Ansicht hat man jedoch den Körper als eine Amidoazoverbindung von der Constitution $C_{21}H_{17}(NH_2)_2.N:N.C_7H_7$ anzusehen. Um diese Anschauung zu stützen, geben sie an, dass sie bei der Reduction der Substanz mit Zinnchlorür und Salzsäure Paratoluidin und eine farblose Base $C_{21}H_{23}N_3$ (welche sie Paraleukotoluidin nennen) erhielten. Diese letztere Verbindung wurde mit Leichtigkeit zu einer Farbbase $C_{21}H_{23}N_3O$, dem »Pararostoluidin« oxydirt.

Im Hinblick auf diese abweichenden Resultate und die Wichtigkeit, welche die Feststellung der Constitution dieses Körpers haben muss in Bezug auf die Aufklärung des Verlaufs der Oxydation des Paratoluidins sowie auf die wahrscheinliche Erkenntniss des Mechanismus der Oxydation anderer aromatischer Amine habe ich die Substanz einer weiteren Untersuchung unterzogen und gebe im Folgenden einen kurzen Bericht darüber.

Keine von den bis jetzt geäusserten Ansichten erscheint geeignet, die Reactionen des Körpers zu erklären, vor allem die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher bei der Behandlung mit Säuren Paratoluidin abgespalten wird.

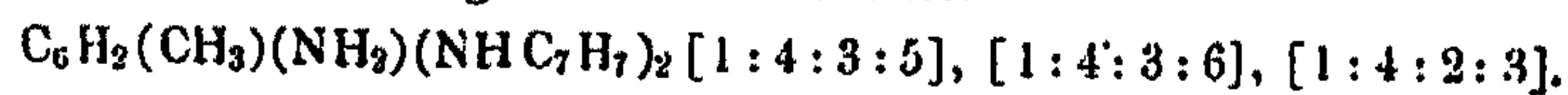
Die in alkalischer sowie in saurer Lösung stattfindende Reduction zu einer vollkommen beständigen Leukobase, welche mit Leichtigkeit zu der ursprünglichen Substanz zurückoxydirt wird, sich aber nicht weiter reduciren lässt, steht nicht im Einklang mit den Reactionen einer Amidoazoverbindung, sondern zeigt vielmehr eine deutliche An-

¹⁾ Diese Berichte 6, 1209, 8, 695; 11, 2153; 14, 2073; Ann. d. Chem. 207, 102, 118. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 35, 728; 37, 546. ³⁾ Diese Berichte 17, 2439.

logie mit den Indaminen. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode zeigte, dass die Substanz aus 3 Mol. Paratoluidin entstanden ist, was mit den Resultaten übereinstimmt, die Perkin bei der Analyse des Platinsalzes erhielt.

Da die Analysen von Barsilowsky, Perkin und Klinger und Pitschke sämtlich mit der empirischen Formel C_7H_7N übereinstimmen¹⁾, so muss die Molecularformel $C_{21}H_{21}N_3$ sein. Ich fand, dass die Substanz beim Kochen mit wässriger Salzsäure oder bei der Einwirkung kalter alkoholischer Salzsäure sich quantitativ nach der Gleichung: $C_{21}H_{21}N_3 + H_2O = C_{14}H_{14}N_2O + C_7H_7NH_2$ aufspaltet, indem 1 Mol. Paratoluidin abgespalten wird.

Das Spaltungsproduct $C_{14}H_{14}N_2O$, welches so entsteht, wird durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Eliminierung eines zweiten Moleküls Paratoluidin weiter zersetzt. Dadurch ist das Vorhandensein von zwei Tolylimidgruppen, NC_7H_7 , in der Barsilowsky'schen Base wahrscheinlich gemacht und wird dasselbe durch ihr Verhalten bei der Reduction noch weiter bestätigt. Wenn man die Reduction mit einer Lösung von Zinnchlorür von bekannter Concentration in der Kälte ausführt, so zeigt sich, dass 2 Atome Wasserstoff aufgenommen werden, und da hierbei keinerlei Abspaltung vor sich geht (das Product lässt sich leicht zu der ursprünglichen Substanz zurückoxydiren), so muss die entstandene Leukoverbindung die Formel $C_{21}H_{23}N_3$ haben. Sie stellt eine farblose, sehr schwache Base dar, welche von der ursprünglichen Barsilowsky'schen Verbindung in sofern merklich abweicht, als sie vollkommen beständig gegen Säuren und Reductionsmittel ist. Mit Chloroform und alkoholischem Kali giebt sie die Carbamiureaction, wodurch die Anwesenheit einer nicht substituirten Amidogruppe bewiesen wird. Durch Kochen mit Ameisensäure oder Essigsäure lässt sie sich leicht in ein Methenyl- bzw. Aethenyl-derivat überführen, welches nicht mehr oxydirbar ist. Mit Orthodiketonen bildet sie gefärbte Condensationsproducte der Azoniumklasse. Diese Reactionen zeigen die Anwesenheit einer substituirten und einer nicht substituirten Amidogruppe in Orthostellung zu einander an, und wenn man diese Thatsache im Zusammenhang mit der Existenz zweier Paratolylimidgruppen in der ursprünglichen Barsilowsky'schen Verbindung betrachtet, so geht daraus hervor, dass die Leukobase ein Di-*p*-tolyltriamidotoluol darstellt und durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt werden muss:

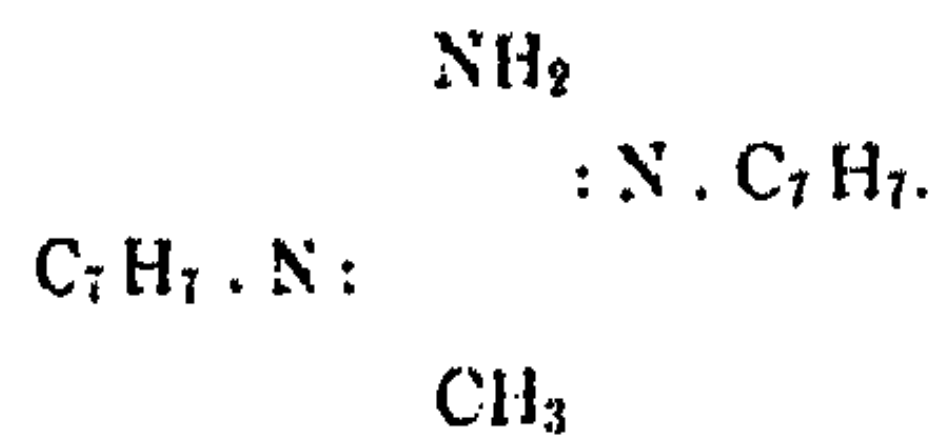


Von diesen drei Formeln besitzen die erste und dritte die geringste Wahrscheinlichkeit in Folge der benachbarten Lage der Amidogruppen. Ferrer müsste eine nach einer dieser beiden Formeln con-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 95.

stituierte Substanz die charakteristischen Eigenschaften eines Metadamins mit freier Parastellung besitzen und würde sich mithin mit Diazoverbindungen paaren lassen. Die Leukoverbindung zeigt dagegen keinerlei Neigung, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen. Wir sind daher auf die zweite Formel beschränkt, welche die Substanz als ein Amidoderivat des Di-*p*-tolyl-*p*-tolylendiamins erscheinen lässt. Dass diese Formel die Constitution des Körpers richtig darstellt, wurde vollkommen bestätigt durch die Resultate eines Vergleichs der Leukobase mit Di-*p*-tolyl-*p*-tolylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)_2$ [1:2:5], welches durch Erhitzen von Hydrotoluchinon mit Paratoluidin und Chlorzink erhalten wurde. Die beiden Substanzen zeigten eine auffallende Aehnlichkeit im Aussehen und in ihren Eigenschaften, was vollkommen mit der Anschauung im Einklang steht, dass der erstere Körper ein Amidoderivat des letzteren ist.

Ferner wurde das Di-*p*-tolyl-*p*-tolylendiamin durch Oxydation leicht in Toluchinon-di-*p*-tolylimid, $C_6H_3(CH_3)(:NC_7H_7)_2$ [1:2:5], verwandelt, welches in seinem Aussehen und in allen seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit mit der Barsilowsky'schen Base zeigte. Demnach ist die Barsilowsky'sche Base ein Amidotoluchinon-di-*p*-tolylimid und hat die Formel:



In vollkommener Uebereinstimmung mit diesen Schlussfolgerungen wurde die Synthese der Barsilowsky'schen Base durch Oxydation eines Gemisches von *o*-Amido-*m-p*-ditolylamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)(NH_2)$ [1:3:4] und Paratoluidin in essigsaurer Lösung ausgeführt, während ihr niedrigeres Homologes aus *o*-Amido-*m-p*-ditolylamin und Anilin erhalten wurde.

1. Darstellung und Eigenschaften von Barsilowsky's Base.

Eine Lösung von 360 g Kaliumbichromat wurde zu einer Lösung von 212 g Paratoluidin und 400 g Schwefelsäure in 40 L Wasser, das auf etwa 5° abgekühlt war, zugesetzt. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wurde der dunkelbraune Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Um die Barsilowsky'sche Base von dem Parazotoluol und anderen Producten, welche dasselbe begleiten, zu trennen, wurde das rohe Product in kalter Essigsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, von den ausgefällten Nebenproducten abfiltrirt und die Base aus dem Filtrat durch Soda abgeschieden. Sie wurde dann durch Extraction mit heissem Alkohol, in dem sie nur

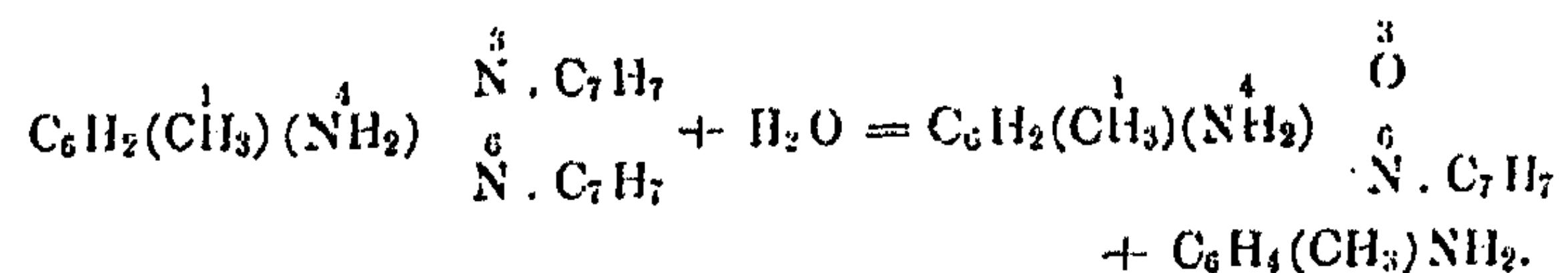
sehr wenig löslich ist, Trocknen des Rückstandes und Umkrystallisieren aus Xylol weiter gereinigt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sie sich in grossen dunkelrothen Platten ab, welche bei 227° uncorr. schmelzen (Barsilowsky giebt den Schmelzpunkt zu 244–245° an; Perkin 216–220°; Klinger und Pitschke 220–225°). Die Base bildet braunrothe Salze, welche sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Paratoluidin leicht zersetzen. Sie löst sich wenig in neutralen Lösungsmitteln, ist dagegen leicht löslich in Eisessig unter Bildung einer tief carmoisinrothen Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner, intensiver, grünlich-blauer Farbe auf. Beim Erhitzen dieser blauen Lösung schlägt die Farbe in Bordeauxroth um, während gleichzeitig Paratoluidin abgespalten wird. Eine Bestimmung des Moleculargewichts nach der Raoult'schen Methode gab folgendes Resultat:

Moleculargewicht: Ber. für C₂₁H₂₁N₃: 315.
Gef. 320.

2. Zersetzung der Barsilowsky'schen Verbindung durch Säuren.

Es ist schon von Perkin, sowie von Klinger und Pitschke beobachtet worden, dass die Base durch Säuren leicht unter Bildung von Paratoluidin zersetzt wird. Um diese Reaction quantitativ zu studiren, wurden 10 g der pulverisirten Base in 25 cem Eisessig gelöst und 5 Minuten lang mit 50 cem Salzsäure gekocht. Die Mischung wurde darauf alkalisch gemacht und das gebildete Paratoluidin abdestillirt. Die Ausbeute an Paratoluidin aus 10 g Base betrug 3.2 g; berechnet 3.4 g.

Dies entspricht der Gleichung:



Um das Amidotoluchinonmono-*p*-tolylimid zu isoliren, wurde die Reaction in alkoholischer Lösung ausgeführt, unter welchen Bedingungen die Zersetzung sehr gleichmässig verläuft und bei viel niedrigerer Temperatur vollendet wird.

4 g von Barsilowsky's Base wurden in 80 cem kalten Alkohols und 5 cem Salzsäure gelöst. Nach 15 Minuten langem Stehen bei etwa 25° hatte sich die Farbe der Lösung von braunroth in rüthlich purpurn verwandelt und ein herausgenommener Tropfen löste sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mehr mit blauer Farbe. Darauf wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen, die neue Base durch Zusatz von Natriumacetat gefällt, abfiltrirt, gewaschen, wieder in kalter

verdünnter Salzsäure gelöst und die Base aus der filtrirten Lösung durch Soda niedergeschlagen und aus kaltem verdünntem Alkohol krystallisirt. Sie bildete kleine röthlich-braune Krystalle, welche bei 143—145° uncorr. schmolzen. Die Ausbeute betrug 2 g (Theorie 2.87 g). Aus den Mutterlaugen wurde ungefähr 1 g Toluidin gewonnen (Theorie 1.35 g).

Die neue Base löst sich leicht in Alkohol und anderen Lösungsmitteln mit Orangenfarbe. Sie bildet röthlich purpurfarbige Salze, welche beim langen Kochen mit Säuren unter Abspaltung einer weiteren Quantität Paratoluidin zersetzt werden. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer violetrothen Lösung, welche in Folge von Zersetzung ihre Farbe sehr rasch in Hellbraun verwandelt. Auch beim Kochen mit starker wässriger Natronlauge wird sie zersetzt unter Bildung einer braunen Lösung und Auftreten eines starken Carbamingeruchs. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$.

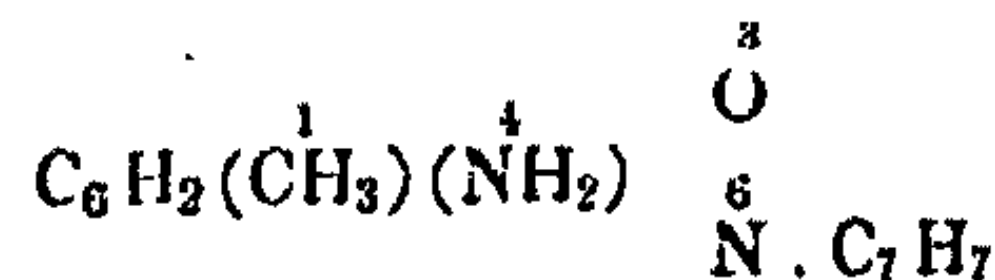
Procente: N 12.39.

Gef. » » 12.55, 12.41.

Da, wie später gezeigt werden wird, das niedere Homologe von

Barsilowsky's Base, $C_6H_2(CH_3)(NH_2)$ $\overset{3}{N} \cdot C_7H_7$, bei derselben Behandlung Paratoluidin und nicht Anilin abspaltet, so folgt daraus,

dass die elimirte Gruppe diejenige ist, welche sich in Orthostellung zur Amidogruppe befindet. Die Formel des Spaltungsproductes aus der Barsilowsky'schen Base muss daher folgende sein:

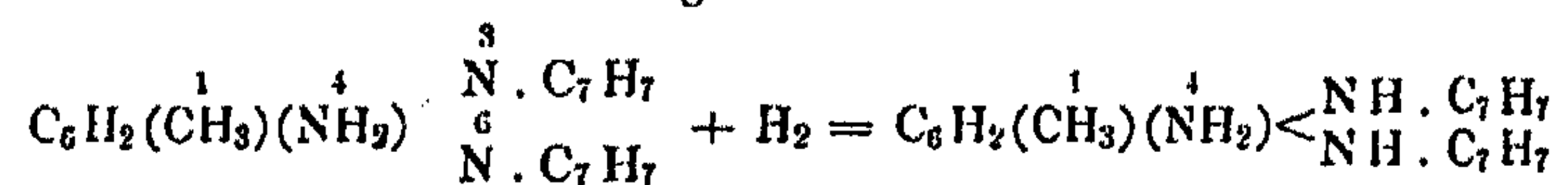


Die Verbindung scheint identisch zu sein mit dem sogenannten »Pararostoluidin« von Klinger und Pitschke, auf welches schon hingewiesen wurde, und das sich bei der Oxydation des »Paraleukotoluidins« bildet, welches die genannten Autoren durch Reduction der Barsilowsky'schen Base mit Zionchlorür und Salzsäure erhielten. Gleich dem »Pararostoluidin« wird die in Rede stehende Verbindung durch Zink in eine sehr leicht oxydirbare Leukoverbindung (*p*-Tolyloxy-*m*-tolylendiamin) verwandelt, welche wahrscheinlich mit dem sogenannten Paraleukotoluidin identisch ist. Die von Klinger und Pitschke diesen Körpern zugeschriebenen Formeln müssen mithin unrichtig sein, und die Entstehung der Substanzen muss als eine Folge der Abspaltung eines Moleküls Paratoluidin, welche der Reduction vorausgeht, angesehen werden.

3. Reduction von Barsilowsky's Base. Bildung von Di-*p*-tolyltriamidotoluol.

Durch Reduction mit Ammoniumsulfid erhielt Barsilowsky eine farblose krystallinische Verbindung, welche er »Hydrazotoluol« nannte. Dieser Körper ist unter allen Bedingungen das einzige Product der Reduction, vorausgesetzt, dass die Zersetzung der Base durch Säuren vermieden wird. Er wird am besten dargestellt durch Auflösen der pulverisirten Base in kaltem Eisessig und Zusatz von Zinkstaub, bis die Lösung entfärbt ist. Wenn man dann portionsweise heisses Wasser zu der filtrirten Lösung setzt, so scheidet sich die Leukoverbindung in farblosen glänzenden Platten aus. Die Substanz schmolz bei 165—166° uncorr. (Barsilowsky giebt 170—172° an; Klinger und Pitschke 157—160°). Da ihre Lösungen sich ziemlich rasch oxydiren, wenn man sie der Luft aussetzt, so ist es nothwendig, so schnell als möglich zu arbeiten.

Um die Wasserstoffmenge zu bestimmen, welche zur Reduction erforderlich ist, wurde der folgende quantitative Versuch angestellt: 5 g der Barsilowsky'schen Base wurden in Gestalt eines feinen Pulvers in 25 cem absoluten Alkohols suspendirt und durch Zusatz von 50 cem Eisessig in Lösung gebracht. Zu der sorgfältig gekühlten Lösung wurde ein Ueberschuss einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure von bekanntem Gehalt zugesetzt und der Ueberschuss mit Jodlösung von bekanntem Gehalt zurücktitrirt. Ein Molekül (315 g) verbrauchte hierbei 1.93 g Wasserstoff zur vollständigen Reduction, was nahezu mit der Gleichung



übereinstimmt.

Eine Stickstoffbestimmung in der Leukoverbindung (Di-*p*-tolyltriamidotoluol) ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NHC}_7\text{H}_7)_3$.

Procente: N 13.25.

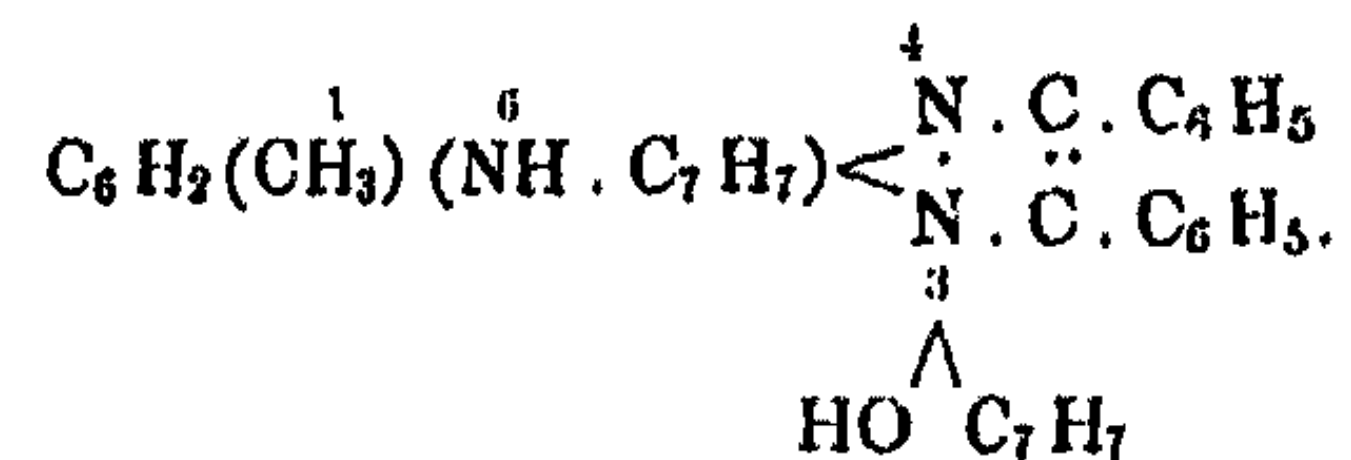
Gef. » » 13.55.

Die Leukoverbindung ist eine sehr schwache Base; ihre Salze werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie lässt sich durch langes Kochen mit Zinnchlorür nicht weiter reduciren und wird durch Kochen mit Säuren nicht zersetzt. Durch salpetrige Säure, Eisenchlorid, Platinchlorid, Chromsäure oder beim Durchleiten eines Luftstromes durch ihre heisse alkoholische Lösung wird sie leicht zu der Barsilowsky'schen Verbindung zurückoxydirt. Sie löst sich in reiner Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure sofort leuchtend blau wird. Wenn man ihrer alkoholischen Lösung eine Lösung der Bar-

silowsky'schen Verbindung in demselben Lösungsmittel hinzufügt, so entsteht eine vergängliche violette Färbung, welche rasch wieder verschwindet, indem die Lösung wiederum farblos wird.

4. Condensation der Leukoverbindung mit Orthodiketonen.

Die Leukoverbindung bildet mit Leichtigkeit gefärbte Condensationsproducte mit Orthodiketonen, wie Dioxyweinsäure und Benzil. Beim Vermischen kalter essigsaurer Lösungen von der Base und Benzil entsteht sofort eine rothe Färbung. Beim Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Ammoniak erhält man das Reactionsproduct als eine gelbe amorphe Base, welche wenig lösliche bläulich-rothe Salze bildet. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung der Salze schlägt die Farbe von Roth in Blau und schliesslich in Grün um. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer grauen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von wenig Wasser grün wird und endlich bei weiterem Zusatz einen rothen Niederschlag fallen lässt. Die Substanz zeigt also die charakteristischen Merkmale eines Azoniumfarbstoffes und besitzt wahrscheinlich die folgende Constitution:



5. Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure auf die Leukoverbindung. Bildung von Anhydroverbindungen.

Eine Mischung von 5 g der Leukobase und 20 g wasserfreier Ameisensäure wurde ungefähr 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein Tropfen der Lösung mit Chromsäure nicht mehr eine rothe Farbe gab. Das Product wurde in Wasser gegossen, mit Ammoniak neutralisirt und der hell gefärbte klebrige Niederschlag einige Zeit mit Alkohol und Salzsäure gekocht, um etwa vorhandene Formylverbindung in das Anhydroproduct umzuwandeln. Die Substanz wurde wiederum mit Ammoniak gefällt und zur Reinigung in Alkohol gelöst und in Gestalt ihres wenig löslichen krystallinischen Nitrats durch Zusatz von Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung ausgefällt. Die reine Base wurde schliesslich als ein weisses amorphes Pulver erhalten, welches bei 65–70° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz und beim Abkühlen zu einer klaren glasigen Masse erstarrte. Sie ist leicht löslich in den verschiedenen Lösungsmitteln, aus denen sie sich beim Abkühlen in öligen Tropfen abscheidet. Lange Zeit schlugen alle Versuche, die Substanz in krystallinischem Zustande zu erhalten, fehl, endlich jedoch gelang dies durch Hinzufügen eines Krystalls der homologen Aethenylverbindung (s. u.) zu der Lösung in

Petroleumäther. Es schieden sich dabei klare, farblose, prismatische Krystalle aus, welche bei 119—120° scharf schmolzen. Nach dem Schmelzen krystallisierte die Substanz beim Abkühlen nicht wieder, sondern erstarrte zu der oben erwähnten glasigen Masse, welche wiederum den Schmelzpunkt 65—70° zeigte. Die Base existirt also in zwei allotropen Formen, einer krystallinischen und einer amorphen, welche weit von einander differirende Schmelzpunkte besitzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{21}N_3$.

Procente: N 12.88,
Gef. » » 13.04.

Eine Analyse des Platinsalzes ergab:

Ber. f. $(C_{22}H_{21}N_3)_2H_2PtCl_6$.

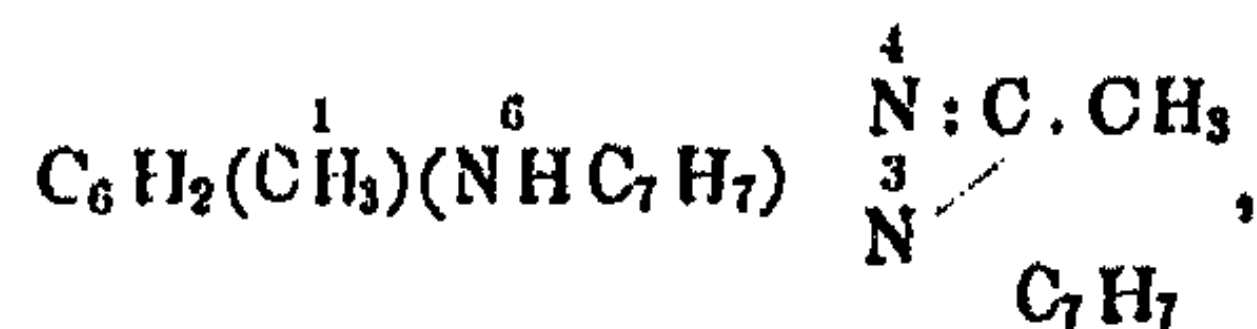
Procente: Pt 18.49,
Gef. » » 18.45.

Die Substanz ist demgemäss ein Methenyldi-*p*-tolyltriamido-

toluol, $C_6H_2(CH_3)(NH C_7H_7)$ $\begin{matrix} 4 \\ N:CH \\ 3 \\ N \\ C_7H_7 \end{matrix}$. Sie ist eine stärkere

Base als die Leukoverbindung und bildet sehr wenig lösliche krystallinische Salze. Das Chlorhydrat ist ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, das Nitrat ist in beiden Lösungsmitteln nur sehr spärlich löslich.

Das Aethenyldi-*p*-tolyltriamidotoluol,



wurde auf ähnliche Weise durch Erhitzen der Leukobase mit Eisessig dargestellt und in derselben Weise wie die Methenylbase gereinigt. Es krystallisirt aus Petroleumäther in kleinen, klaren, farblosen Prismen, welche scharf bei 162—163° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{23}N_3$.

Procente: N 12.35,
Gef. » » 12.64.

Eine Analyse des Platinsalzes ergab:

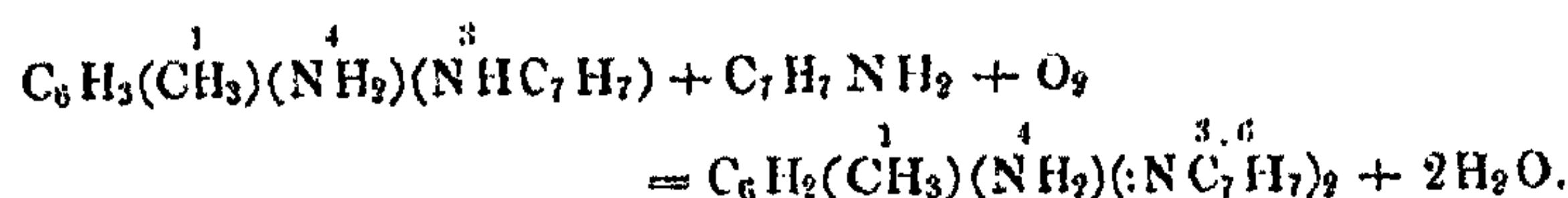
Analyse: Ber. für $(C_{23}H_{23}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 18.02,
Gef. » » 18.38.

Das Nitrat und das Chlorhydrat bilden sehr wenig lösliche, farblose Nadeln.

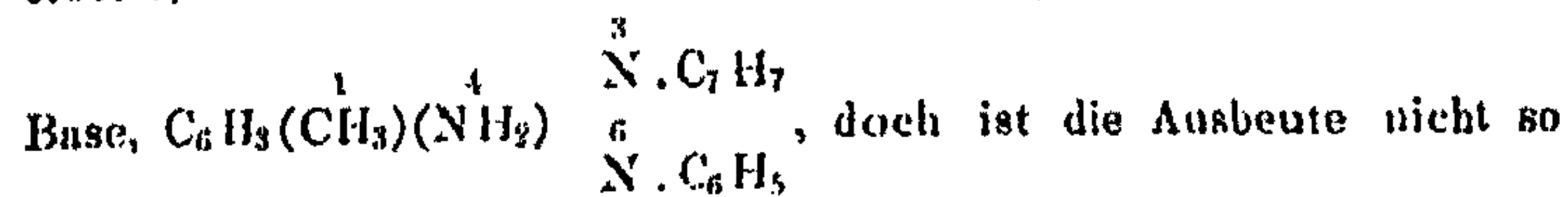
6. Bildung von Barsilowsky's Base aus *o*-Amidoditolylamin.

Als Stütze der Schlussfolgerung, dass die Barsilowsky'sche Base als ein Di-*p*-tolylimid des Amidotoluchinons angesehen werden müsse, ist es mir gelungen, dieselbe synthetisch aus *o*-Amido-*m-p*-ditolylamin durch Zusammenoxydieren mit *p*-Toluidin nach folgender Gleichung darzustellen:



Das *o*-Amidoditolylamin wurde durch die Semibenzidinumlagerung aus *p*-Hydrazotoluol¹⁾ bereitet und schmolz bei 106°. Eine kalte Lösung von 6 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig wurde langsam zu einer sorgfältig gekühlten Lösung von 9 g *o*-Amidoditolylamin und 5 g Paratoluidin in 50 ccm Eisessig zugesetzt. Sogleich entstand eine dunkelrothe Lösung, welche in Wasser gegossen wurde. Auf Zusatz von Kochsalz fiel das salzsaure Salz aus. Der Niederschlag wurde schnell abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die rohe Base wurde mit heissem Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Xylol krystallisirt. Die Ausbeute betrug 5½ g. Die Substanz bildete die charakteristischen dunkelrothen Platten, schmolz bei 225—226°, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, gab bei der Reduction die Leukobase vom Schmelzpunkt 165°, und zeigte sich in all ihren Reactionen als vollkommen identisch mit Barsilowsky's Base.

Wenn man in der obigen Reaction das Paratoluidin durch Anilin ersetzt, so erhält man das niedere Homologe von Barsilowsky's



gut, da sich gleichzeitig ein Farbstoff der Safranreihe bildet.

Die entstehende Base bildet dunkelrothe Platten (aus Xylol), welche im Aussehen und in ihren Eigenschaften der Barsilowsky'schen Verbindung sehr ähnlich sind. Sie schmilzt bei 204° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit leuchtend blauer Farbe, die eine Spur röther in der Schattirung ist, als die von der homologen Verbindung herrührende. Wie die letztere, stellt sie eine Farbbase dar, die sich in Essigsäure zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit löst und mit Säuren unbeständige Salze bildet. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

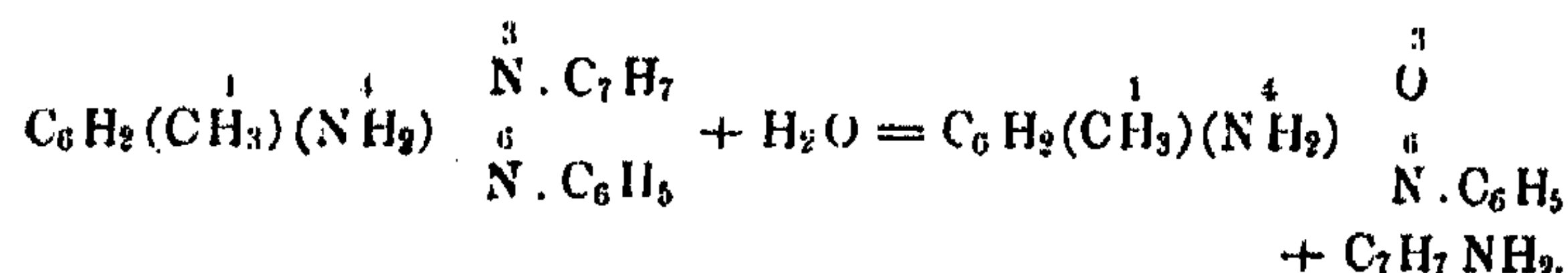
¹⁾ vergl. Täuber, diese Berichte 25, 1019.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{19}N_3$.

Procente: N 13.95.

Gef. » 14.08.

Gleich der Barsilowsky'schen Base wird sie durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht zersetzt. Nachdem die Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt worden war, wurde ein Amin erhalten, das mit Paratoluidin identificirt werden konnte; Anilin konnte nicht aufgefunden werden. Die Zersetzung vollzieht sich mithin nach der Gleichung:



Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird die Base in eine Leukoverbindung verwandelt, welche in kleinen farblosen Platten krystallisirt, die bei etwa 130° schmelzen.

7. Di-*p*-tolyltolylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)_2$ (1 : 2 : 5).

Eine Mischung von 40 g Hydrotoluchinon mit 160 g Paratoluidin und 80 g Chlorzink wurde 4 oder 5 Stunden lang bei einer Temperatur, welche von 200° bis auf 280° stieg, erhitzt. Das Product wurde wiederholt mit kochendem Wasser und Salzsäure extrahirt und darauf aus Petroleumäther und schliesslich aus Essigsäure umkrystallisirt.

Es bildet farblose, glänzende Platten vom Schmelzpunkt 112 bis 113° . Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{22}N_2$.

Procente: N 9.27.

Gef. » » 9.61, 9.82.

In seinem Aussehen und in allen seinen Eigenschaften zeigt das Ditolyl-*p*-tolylendiamin eine grosse Analogie mit der Leukoverbindung von Barsilowsky's Base. So löst es sich in reiner concentrirter Schwefelsäure farblos auf, beim Zusatz einer Spur salpetriger Säure oder Salpetersäure wird die Lösung leuchtend blau. Seine heisse alkoholische Lösung wird, wenn man sie der Luft aussetzt, in Folge der Oxydation zu Toluchinon-di-*p*-tolylimid, orange gefärbt. Seine basischen Eigenschaften sind sehr gering.

8. Toluchinon-di-*p*-tolylimid, $C_6H_3(CH_3)(:N C_7H_7)_2$ [1 : 2 : 5].

Diese Verbindung bildet sich leicht bei der Oxydation des Ditolyl-*p*-tolylendiamins, aber wegen ihrer grossen Unbeständigkeit bei Gegenwart von Säuren führt man die Oxydation am besten in alkalischer Lösung aus. Eine Lösung von 5 g des Diamins in heissem Alkohol wurde langsam mit einer starken wässrigen Lösung von am-

moniakalischem Kupfernitrat vermischt. Der rothe krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak und darauf mit wenig Alkohol gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug $4\frac{1}{2}$ g. Die Substanz bildet orangerothe, prismatische Nadeln, welche bei $145 - 146^{\circ}$ schmelzen.

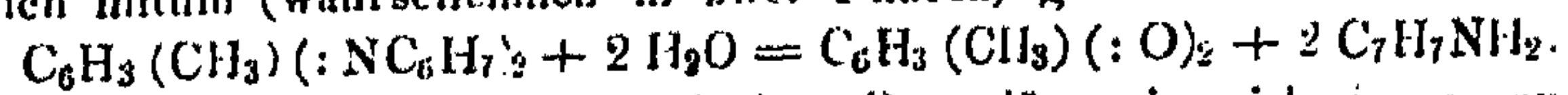
Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_2$.

Procente: N 9.33.

Gef. » » 9.22, 9.57.

Im Aussehen und in allen ihren Eigenschaften zeigt sie eine deutlich hervortretende Aehnlichkeit mit Barsilowsky's Base, vollkommen in Uebereinstimmung mit der Anschauung, dass die letztere Substanz ihr Amidderivat ist. Sie ist nicht so basisch wie die Barsilowsky'sche Verbindung, löst sich aber in verdünnten Säuren mit ähnlicher braunrother Farbe. Die Säurelösungen sind äusserst unbeständig, die Farbe schlägt in einer halben Minute bei gewöhnlicher Temperatur in Braun um. Wenn man zum Sieden erhitzt, so geht die braune Farbe in Gelb über und mit den Dämpfen entweicht Toluchinon. Nach dem Abtreiben des Toluchinons und Alkalisich-machen lässt sich leicht Paratoluidin nachweisen und abdestilliren. Die Substanz zersetzt sich mithin (wahrscheinlich in zwei Phasen) gemäss der Gleichung:



Gleich der Barsilowsky'schen Base löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver, leuchtend blauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung braunroth, schlägt jedoch fast momentan in Folge von Zersetzung in Braun um.

Beim Vermischen essigsaurer Lösungen von Toluchinon di-*p*-tolylimid und Ditolyl-*p*-tolylendiamin erhält man eine leuchtend blaue Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser einen ausserordentlich massigen, grünlich-blauen Niederschlag giebt. Dasselbe Resultat wird durch theilweise Reduction des Toluchinon-di-*p*-tolylimids oder durch partielle Oxydation des Ditolyl-di-*p*-tolylendiamins in essigsaurer Lösung erhalten. Diese eigenthümliche Reaction ist ganz analog der Bildung der violetten Farbe, welche, wie schon erwähnt, beim Vermischen essigsaurer Lösungen von Barsilowsky's Base und ihrer Leukoverbindung entsteht und wahrscheinlich in beiden Fällen von der Bildung einer chinhydrontartigen Substanz berührt. Durch vollständige Reduction des Toluchinon-di-*p*-tolylimids mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird das Ditolyl-*p*-tolylendiamin zurückgebildet und krystallisirt auf Zusatz von Wasser in weissen, glänzenden Platten aus.

Atlas Works, London.

Phenylhydrazon des Acetylamidrazons,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{NH}_2$$
 entsteht aus Acetylamidrazon sowohl bei der Behandlung mit Phenylhydrazin wie mit kochender verdünnter Schwefelsäure. Auch bei der Wechselwirkung zwischen Formazylmethylketon und Phenylhydrazin¹⁾ tritt es neben dem Acetylamidrazon in geringer Menge auf.

Es bildet ein reinweisses Krystallpulver oder auch kleine Nadelchen vom Schmelzpunkt 224°, welche sich an der Luft allmählich mit einer rothvioletten Oxydationsschicht überziehen. In Aether, Chloroform und Aceton löst es sich leicht, in Ligroin — selbst kochendem — wenig; zum Umkrystallisiren eignet sich Alkohol oder noch besser Benzol. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit intensiv blauvioletter Farbe auf; Alkalien — der Base oder ihrer alkoholischen Lösung hinzugefügt — färben roth.

Mit Mineralsäuren bildet das farblose Osazon prächtig krystallisirende, stark gelb gefärbte, in heissem Wasser leicht, in kaltem aber schwer lösliche Salze. Das Chlorhydrat wird aus seiner kalten wässrigen Lösung schon auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure als krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

Zum Umkrystallisiren der Salze empfiehlt sich kochender Alkohol. Das Sulfat schmilzt bei 211°, das Hydrochlorat bei 114—115°, indem es Salzsäure verliert; nach dem Abkühlen abermals erhitzt, zeigt es nun annähernd den Schmelzpunkt der freien Base 224°.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \\ \text{N} \end{array} \quad \begin{array}{c} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{N} \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 , aus dem Osazon

beim Erhitzen mit Eisessig auf 180° oder durch Erwärmen desselben über seinen Schmelzpunkt neben Anilin erhalten, bildet farblose, haarfeine Nadeln, welche sich bei circa 73° verflüssigen²⁾. In den üblichen Solventien leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Mit Wasserdampf flüchtig.

$$\text{Acetylrtes Acetylamidrazon,} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}), \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 stellt

weissgelbe, sternförmig gruppirte, atlasglänzende Nadeln vom Schmp. 143° dar, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und nahezu auch in Ligroin, sehr leicht in Chloroform und ziemlich leicht in Aether löslich. Heisses Benzol nimmt die Substanz zwar unschwer auf, setzt sie aber beim Abkühlen nur unvollkommen wieder ab.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3543.

²⁾ Diesen Schmelzpunkt geben wir mit Vorbehalt, da es uns an Material fehlte, um die Constanz festzustellen.

Eindampfen mit verdünnter Essigsäure genügt, um das Acetylproduct



zu verwandeln in: *Phenylacetylmethyltriazol*, $\text{N} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3$.



Dieses — stark basische, prächtig glasglänzende, weisse Nadelbüschel vom Schmp. 88–89° — ist schon von Bamberger und Lorenzen erwähnt worden. Wir fügen die Beschreibung der folgenden, für seine Ketonnatur charakteristischen Derivate hinzu:

Natriumbisulfitverbindung, weisse krystallinische Ausscheidung — in Bisulfitlösung schwer, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich.

Oxim, weisse, federartig gruppirte Nadeln, aus absolutem Alkohol grosse (anscheinend rhombische) Tafeln. Schmp. 211–212°. Leicht löslich in verdünnten Säuren und auf Ammoniakzusatz wieder ausfallend.

Phenylhydraxon krystallisirt mit einem Molekül Essigsäure in diamantglänzenden, sternförmig gruppirten, bei 128° schmelzenden Nadeln, welche an der Luft allmählich, schneller bei 60–70° unter Verlust der Essigsäure ölig werden. Aus Alkohol oder noch zweckmässiger Benzol gut umkrystallisirbar; weniger aus Ligroin, obwohl dieses in der Hitze sehr viel mehr aufnimmt als in der Kälte.

520. Eug. Bamberger und H. Witter: Ueber Formazylphenylketon.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingeg. am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

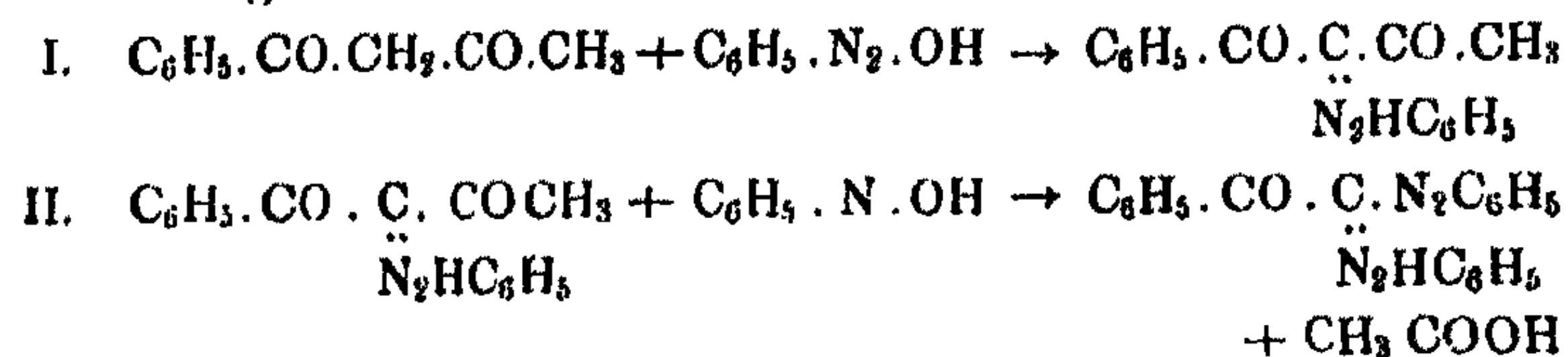
[X. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Um die Gesetze¹⁾ kennen zu lernen, welchen die Reaction zwischen Diazobenzol und Carbonylverbindungen der Fettreihe unterliegt, haben wir unter Anderem auch das Benzoylaceton²⁾ und die Benzoylessigsäure in den Kreis unserer Versuche gezogen. Das erstgenannte Keton ist schon von Beyer und Claisen auf sein Ver-

¹⁾ Dieselben sind schon bei früherer Gelegenheit zusammengefasst worden, s. diese Berichte 25, 3207.

²⁾ Hrn. Prof. Claisen bin ich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Einbeziehung dieses Ketons in meine Versuchsreihe gestattete, sehr zu Dank verpflichtet; um so mehr, als er die Einwirkung von Diazobenzol auf Diketone schon vor längerer Zeit zu studiren begonnen hat und ihn seine Versuche zuerst zur richtigen (asymmetrischen) Formulirung des Formazylmethylketons geführt haben. (Diese Berichte 25, 3206.)

halten gegen Diazoverbindungen geprüft worden. Wir wiederholten die Versuche der genannten Forscher, nur mit dem Unterschied, dass für Anwesenheit reichlicher Mengen freien Alkalis gesorgt wurde. Alsdann entstand zwar auch das Claisen'sche »Phenylazobenzoyl-aceton«¹⁾, Hauptproduct aber war Formazylphenylketon, durch weitere Einwirkung des Diazobenzols auf das erstere gebildet:



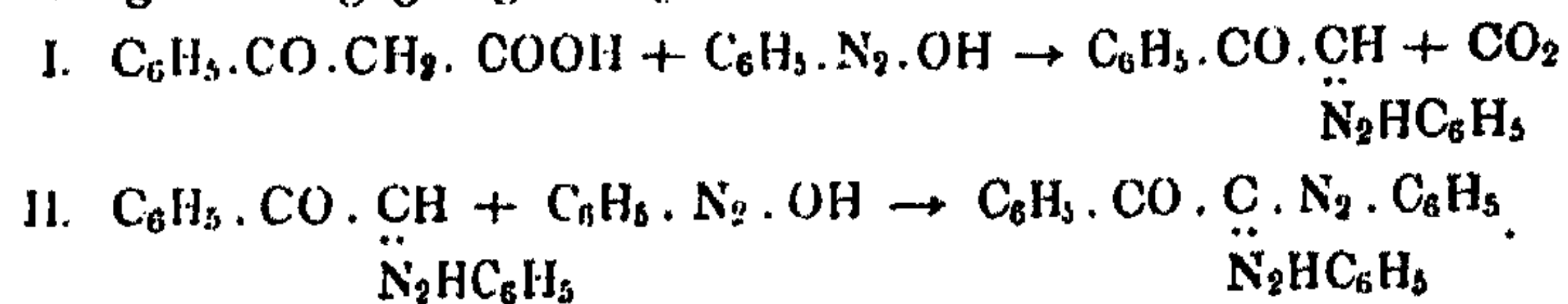
Wir überzeugten uns von der Realisirbarkeit der zweiten Gleichung, indem wir das Claisen'sche Keton mit Hilfe alkalischer Diazolösung in Formazylphenylketon überführten; die Abspaltung von Essigsäure wurde mit Sicherheit constatirt.

Aus 16.2 g Benzoylaceton (1 Mol.) und 9.3 g (diazotirtem) Anilin (1 Mol.) wurden 8 g Formazylphenylketon und 4 g des Claisen'schen Körpers erhalten. Ersterer entsteht also in überwiegender Menge, obwohl die angewendete Diazobenzolmenge nur für die Bildung des zweiten berechnet war.

Wählt man das Verhältniss von Benzoylaceton und Anilin entsprechend der Bildung des Formazylkörpers (also 1 Mol. : 2 Mol.), so wird auch dann neben letzterem das Hydrazon gebildet; die Vermehrung der Diazobenzolmenge ist nicht einmal vorthellhaft, da die Ausbeute in Folge vermehrter Harzbildung sinkt.

Aehnlich verläuft der Process zwischen Diazobenzol und Benzoylessigsäure.

Lässt man beide in essigsaurer Lösung in äquimolekularem Verhältniss auf einander einwirken, so entsteht Phenylglyoxaldehydrazon und gleichzeitig geringe Mengen von Formazylphenylketon:



Auch hier ist der zweite Process — die Ueberführung des Hydrazons in die Formazylverbindung — leicht realisirbar; zweckmässig arbeitet man dabei in alkoholischer Lösung bei Gegenwart überschüssiger Soda.

Bringt man Benzoylessigsäure in stark ätzalkalischer Lösung mit 2 Mol. oder besser noch 2 $\frac{1}{2}$ Mol. Diazobenzol zusammen, so resultirt

¹⁾ Ueber die Formel desselben s. diese Berichte 25, 3211.

direct — und zwar ohne wesentliche Harzbildung — Formazylphenylketon; dies ist die geeignetste Darstellungsmethode für letzteres.

Formazylphenylketon, $C_6H_5 \cdot C \cdot C(N_2C_6H_5) : N_2HC_6H_5$.

Stark verfilzte, metallisch schimmernde, rubinrothe Nadeln vom Schmp. 141—142°, dem Formazylmethylketon sehr ähnlich. Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen leicht, ebenso Alkohol in der Wärme, schwer aber in der Kälte. Concentrirte Mineralsäuren nehmen es unter Salzbildung mit prachtvoll rothvioletter Farbe auf.

Versetzt man die kalte, eisessigsäure Lösung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich das Hydrazon als dunkel chocoladenbrauner Niederschlag ab.

Natriumsalz, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2C_6H_5) : N_2AgC_6H_5$, entsteht durch Zusatz von Aether zur Lösung des Farbstoffs in alkoholischem Natron als gelbbrauner, voluminöser, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Silbersalz, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ N_2AgC_6H_5 \end{matrix}$, chocoladenbraune Fällung, durch Hinzufügen von wenigen Tropfen Ammoniak zu einer alkoholischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung des Farbstoffs entstehend. Explodirt beim Erhitzen.

Acetylformazylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2C_6H_5) : N_2(C_2H_5O)C_6H_5$.

Nur bei sehr subtiler Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhältlich. Hell orangegelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 154°. In Chloroform und Benzol leicht, in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem Alkohol, Ligroin und Aether schwer löslich. Concentrirte Mineralsäuren nehmen es mit rothvioletter Farbe auf. Die gelbe alkoholische Lösung wird auf Alkalizusatz in Folge von Verseifung tief roth.

Für die Bindungsart der Acetylgruppe beweisend ist die Thatsache, dass dieselbe durch Reductionsmittel in Form von Acetanilid abgelöst werden kann.

α-Phentriazylphenylketon

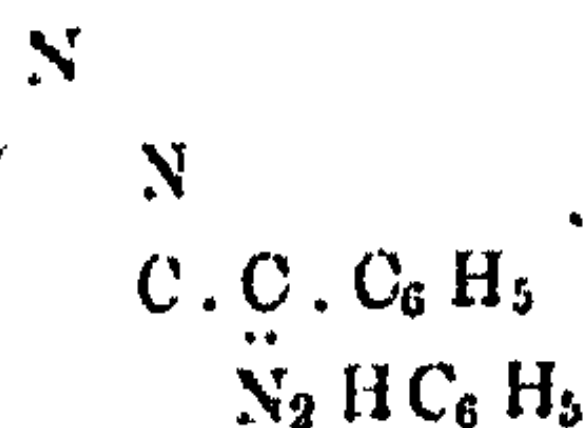
entsteht neben Anilin durch Einwirkung concentrirter Mineralsäuren auf Formazylphenylketon.



Goldgelbe, seidenglänzende Nadelbüschel vom Schmp. 114°. Löslich in conc. Mineralsäuren und auf Wasserzusatz wieder ausfallend. Aether, Chloroform und heisser Alkohol lösen leicht, Wasser mässig

und Ligroin ziemlich schwer; letztere eignen sich zum Umkrystallisiren.

Das Phenylhydrazon dieses Körpers,

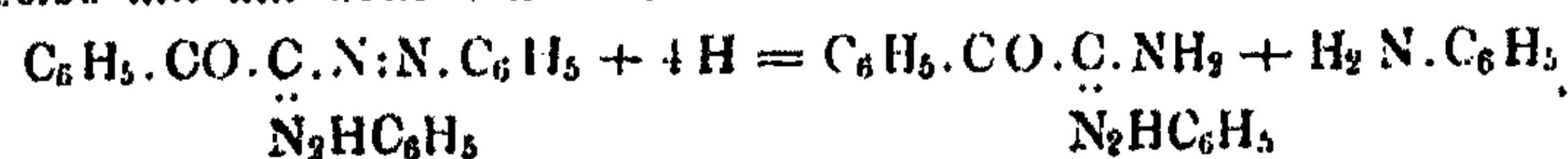


bildet kleine, wohl ausgebildete, braunrothe Nadeln von violettem Oberflächenschimmer, welche schnell erhitzt bei 185°, langsam erhitzt schon einige Grade vorher schmelzen. Zerrieben bilden sie ein bordeauxrothes Pulver.

Benzol, Essigäther, Chloroform und heisser Aether lösen es leicht, warmer Alkohol und Eisessig ziemlich leicht auf. Alkohol eignet sich zum Umkrystallisiren.

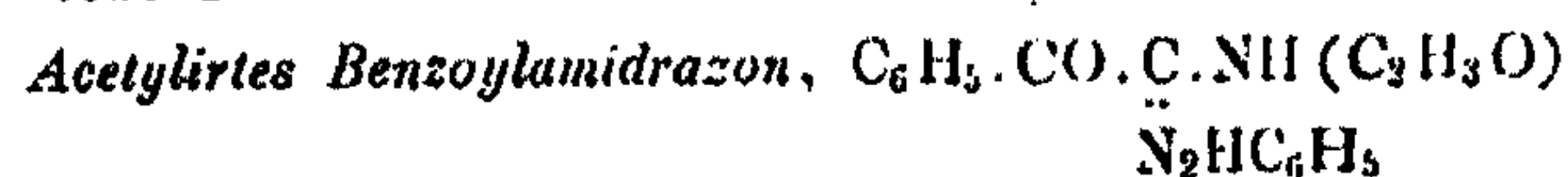
*Benzoylamidrazon*¹⁾

bildet sich neben Anilin aus Formazylphenylketon, wenn man dasselbe mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt.



Es stellt rosettenartig gruppirt, seideglänzende, goldgelbe Blättchen oder zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 152° dar. In kaltem Wasser kaum, leichter in heissem, leicht in den üblichen Solventien, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff und noch schwieriger in Ligroin löslich. Stark basisch; verdünnte Mineralsäuren nehmen es auf und scheiden es auf Zusatz von Alkalien wieder ab.

Bräunt sich bei längerem Liegen an der Luft und giebt die Bülow'sche Reaction.



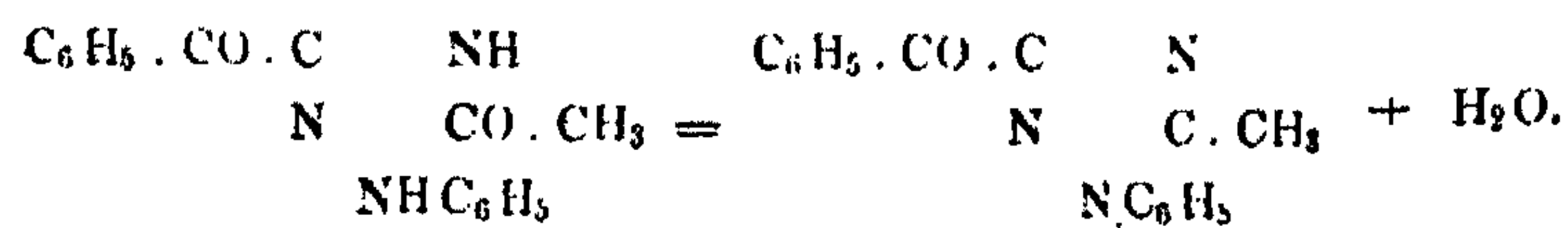
entsteht aus dem Vorigen bei vorsichtiger Behandlung mit Essigsäureanhydrid und bildet hell schwefelgelbe, leichte Nadeln, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens innerhalb der Grenzen 143—156° schmelzen. Aceton und Benzol lösen leicht, Ligroin schwer, Alkohol in der Kälte ziemlich schwierig, heiss leichter; Aether in jedem Falle ziemlich schwer. Zum Umkrystallisiren diene ein Gemisch von Benzol und Ligroin. Verdünnte Mineralsäuren nehmen es auch in fein zerriebenem Zustand nicht auf.

Löst sich rosinfarben in conc. Schwefelsäure und giebt die Bülow'sche Reaction.

Phenylmethylbenzoyltriazol.

entsteht sehr leicht aus dem vorigen oder auch direct aus Benzoylamidrazon z. B. bei längerem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid.

¹⁾ Vergl. die vorangehende Mittheilung.



Seideglänzende, farblose, bei 55.5° schmelzende Nadeln — besonders schön aus verdunstendem Benzol oder Ligroin. Eisessig, Aether, Benzol und Toluol lösen leicht, Wasser und Ligroin schwer. Es scheidet sich in der Regel zunächst als Oel aus, erstarrt aber allmählich — besonders schnell beim Reiben — zu wavelitartigen Nadelgruppen. Phenylhydrazin erzeugt ein Hydrazon.

521. O. Hesse: Untersuchung von Cotorindenstoffen.

(Eingegangen am 23. November.)

In dem letzten Hefte der Berichte S. 2635 veröffentlichten die Herren Ciamician und Silber eine gegen mich gerichtete Mittheilung, die mich zu den folgenden Bemerkungen veranlasst.

Am 31. Januar 1891 erhielt ich von Hrn. Silber ein Schreiben mit der Anfrage, ob ich gegen die Untersuchung der Cotorindenstoffe, welche Ciamician und Silber erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen hätten, nichts einzuwenden hätte. In meinem Antwortschreiben vom 3. Februar 1891 heisst es nun wörtlich:

»Aus Ihrem werthen Schreiben vom 29. v. M. ersehe ich, dass Sie die Untersuchung der Cotorindenstoffe aufgenommen haben, weil Sie die Hoffnung auf meine fernere Untersuchung dieser Stoffe heute für aussichtslos betrachten. Ich erlaube mir dazu zu bemerken, dass diese Hoffnung keineswegs so aussichtslos ist, wie Sie glauben, nur erstreckt sich diese Untersuchung nicht auf die in den fraglichen Rinden enthaltenen Stoffe, sondern nur auf das Hydrocoton und seine Derivate, insbesondere des Cotochinons, von welchem ich eine Probe beilege

Die Untersuchung hat allerdings in Folge dringender Untersuchungen zurückgestellt werden müssen, jedoch sind letztere jetzt erledigt, sodass ich hoffe, die Untersuchung über Hydrocoton im Laufe dieses Jahres zum Abschluss bringen zu können. Solange möchte ich mir die Untersuchung über Hydrocoton in jedem Falle vorbehalten.

Da schon das nächst ausgegebene Hefte der Berichte von Ciamician und Silber eine Abhandlung über Hydrocotoin¹⁾ brachte, welche das Einlaufdatum: »28. Januar« trug, während die Anfrage²⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 299.

²⁾ Zur weiteren Charakteristik dieser Anfrage mag noch angeführt werden, dass Ciamician und Silber zu Anfang des Jahres eine Untersuchung über Cotochinon publicirten (diese Berichte, S. 734), während ich denselben zwei Jahre früher schon mittheilte, dass meine Untersuchung über diesen Körper in der Hauptsache durchgeführt sei.

vom 29. Januar datirte, so bestimmte mich diese Eigenthümlichkeit, die Untersuchung des Hydrocotons so energisch als nur möglich zu betreiben, um für alle Fälle mit den erforderlichen Resultaten ausgerüstet zu sein. Leider gelang es mir nicht, in der angegebenen Zeit über das Verhalten der Salzsäure zu Hydrocoton genügend Aufschluss zu erhalten, sodass die betreffende Publication selbstverständlich bis zur Erledigung dieses Punktes hinausgeschoben werden musste. Uebrigens habe ich mit keiner Silbe den HH. Ciamician und Silber angedeutet, dass die bezügliche Publication bis Ende 1891 zu erwarten sei, wie dieselben jetzt behaupten¹⁾.

Obgleich die erwähnte Untersuchung von Ciamician und Silber über Hydrocotoïn es nahe legte, dass die andern festen Stoffe der Paracotorinde, das Leucotin, Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton, ebenfalls von einem Phenol deriviren und dass die frühere von Jobst und mir vertretene Ansicht über die Constitution dieser Körper nicht richtig sei, so glaubte ich doch die bezügliche Revision unterlassen zu sollen, nachdem ich die Untersuchung dieser Körper Ciamician und Silber überliess. Dass nun diese Herren aus dieser Unterlassung mir einen Vorwurf machen, habe ich allerdings nicht erwartet

Was den ferneren Vorwurf betrifft, dass ich 14 Jahre darüber hingehen liess, ehe ich die nach Ciamician und Silber so »klugen Gedanken« über die Natur des Hydrocotons veröffentlichte, so habe ich zu dieser sonderbaren Bemerkung nur das anzuführen, dass ich zu meinen Untersuchungen, die ich durchgehends selber ausführte, in den Wochentagen nur selten Zeit habe und ich deshalb meist auf den Sonntag angewiesen bin. Dass unter diesen Umständen diese Untersuchungen in der Regel nicht prompt erledigt werden können, bedarf wohl keiner weiteren Erklärung. Aehnlich verhält es sich mit dem Vorwurf, dass ich die Dampfdichtebestimmung vom Hydrocoton durch Hr. J. A. Tod nicht sogleich selber vornahm, indem ich diesen Fachgenossen, den ich als genauen Analytiker kannte, deshalb zu der Ausführung dieser Versuche veranlasste, weil dieselben unter den damaligen Verhältnissen hier unausführbar waren. Bis dahin hatte ich für Hydrocoton die Formel $C_9H_{12}O_3$ gebraucht, die ich erst dann verdoppelte, nachdem Hr. J. A. Tod durchaus die doppelte Dampfdichte fand. Einen Zweifel öffentlich darüber auszusprechen stand mir unter diesen Verhältnissen nicht zu, wohl aber konnte gegen die Erklärung, dass ich das Hydrocoton weiter untersuchen wolle, von keiner Seite ein

¹⁾ Solange die Publication über das Hydrocoton noch zu erwarten war, stand nach meiner Ansicht den HH. Ciamician und Silber nicht das Recht zu, den gleichen Gegenstand öffentlich zu behandeln, wie viele Jahre auch darüber vielleicht noch vergehen mochten.

Einspruch erhoben worden. Durch diese Untersuchung wollte ich selbstverständlich zunächst die Richtigkeit der neuen Formel $C_{15}H_{24}O_6$ kontrolliren¹⁾.

Was nun die erneute Untersuchung des Leucotins betrifft, so wird dieselbe, nachdem die Untersuchung verwandter Cotostoffe vorausgegangen ist, heute allerdings rascher durchgeführt werden können als vordem; gleichwohl bin ich aber nicht in der Lage, anzugeben, bis wann dies meinerseits geschehen sein wird. Bisher hatte dieser Gegenstand für mich ein ganz untergeordnetes Interesse; der Ton, den die HH. Ciamician und Silber in ihrer neulichen Mittheilung anschlugen, dürfte jedoch kaum geeignet sein, dieses Interesse zu vermehren. Dieser Ton scheint mir um so weniger gerechtfertigt, als diese Herren die früher von Jobst und mir gemachten Beobachtungen in der Hauptsache bestätigen konnten. Unter diesen Umständen beschränke ich mich heute auch nur noch auf die folgenden Punkte.

1. Gemische von Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton zeigen, wie schon Ciamician und Silber angaben, wenn aus schwachem Alkohol krystallisirt, grosse Aehnlichkeit mit Leucotin und können selbst dessen Schmelzpunkt besitzen. Allein letzterer ist für diese Gemische keineswegs constant, sondern erhöht sich mehr und mehr bei erneuter Krystallisation. Auch schmelzen verschiedene Partien der gleichen Krystallisation häufig nicht bei gleicher Temperatur, während wiederum in der Schmelze ein gewisser Theil fest bleibt, sodass die Temperatur erhöht werden muss, um auch diese Partie zum Schmelzen zu bringen. Aus allem ist eben ersichtlich, dass ein Gemenge vorliegt. Bei Leucotin habe ich diese Eigenschaft, wie ich meinen früheren Aufzeichnungen entnehme, nicht beobachtet, wenigstens besagen dieselben, dass diese Substanz glatt bei 97° (uncorr.) schmelze.

Da die HH. Ciamician und Silber einen grossen Werth darauf legen, dass sie früher darauf hingewiesen haben, dass krystallisirte Gemenge von Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton auch den Schmelzpunkt vom Leucotin (scheinbar!) haben können und ich vergessen haben soll, das in meiner neulichen Mittheilung anzuführen, so hole ich dies gern nach.

2. Das *i*-Benzoylhydrocoton²⁾, obgleich es eine ganz andere Krystallisation zeigt, als das vordem bekannte Benzoylhydrocoton

¹⁾ Leider ist es mir auch jetzt noch nicht möglich, ohne grosse Umständlichkeiten Dampfdichtbestimmungen hier ausführen zu können, sodass ich davon gerne absehe, indem ich eventuell den Beckmann'schen Apparat zu Hilfe nehme.

²⁾ Nach den bisherigen Anschauungen über das Phloroglucin haben die drei Hydroxylgruppen in demselben den gleichen Werth und würden daher Stellungsisomere von Art der Benzoylhydrocotone, wie Ciamician und

und das Oxyleucotin, bildet mit beiden Substanzen aus verdünntem Alkohol Krystallisationen, welche im Aeussern dem Leucotin gleichen und bei etwa 97° schmelzen, die aber ebenfalls leicht als Gemische erkannt werden können.

3. Paracotoïn. Zu den Analysen wurde nicht, wie früher¹⁾ angegeben, durchaus bei 100° getrocknete Substanz verwendet, sondern nur zu Analyse I, während zu den übrigen geschmolzene, also etwa auf 150° erhitzte Substanz diente. Bei I wurde 67.02 C und 3.91 H, bei den übrigen 67.40—67.49 C und 3.79—3.87 H gefunden, und schien diese Differenz dafür zu sprechen, dass die Substanz bei 100° noch nicht ganz wasserfrei war. Eine damals von Hrn. J. A. Tod mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführte Analyse ergab 66.9 C und 4.2 H. Ciamician und Silber geben nicht an, bei welcher Temperatur sie ihre Substanz trockneten; aus dem Obigen folgt, dass die Resultate der bei 100° getrockneten Substanz weit besser zu der von Ciamician und Silber aufgestellten Formel stimmen als zu der von Jobst und mir gebrauchten. Uebrigens wurde die erstere Formel von Jobst und mir früher ebenfalls in Erwägung gezogen, da selbst der Kohlenstoffgehalt der geschmolzenen Substanz erheblich unter dem von der Formel $C_{19}H_{19}O_6$ verlangten gefunden wurde, allein die Zusammensetzung der Paracotoïnsäure gab in diesem Falle den Ausschlag.

4. Bromparacotoïn. Das von Jobst und mir dargestellte Bromparacotoïn war zwar, da leider unterlassen wurde, dasselbe umzukrystallisiren, nicht absolut rein, gleichwohl doch so rein, dass es, was Ciamician und Silber übersehen zu haben scheinen, recht befriedigende und zum Theil besser zu der Formel $C_{12}H_7BrO_4$ stimmende Resultate gab, als diese Chemiker für ihr Material erhielten. Diese Formel verlangt: 48.82 C, 2.37 H, 27.11 Br. Es fanden Jobst und Hesse: 49.64 C, 2.52 H, 27.58 Br; Ciamician und Silber: 48.58 C, 2.76 H, 27.76 Br.

5. Paracotoïnsäure. Dieselbe wurde in den früheren Versuchen in recht gefälliger Form, wenn auch amorph erhalten. Später habe ich mich wiederholt bemüht, dieselbe in gleicher Form darzustellen,

Silber ganz richtig bemerken, hiernach ausgeschlossen sein. Dagegen ergibt sich bei der weiteren Untersuchung des Gegenstandes z. B. aus der Ueberführung des Hydrocotons in Cotochinon, dass das eine Hydroxyl leichter reagirt als die andern und somit eine andere Bedeutung hat, die eben in den beiden Benzoylhydrocotonen zum Ausdruck gelangt. Dass in beiden Substanzen etwa eine physikalische Isomerie vorliege, wie man allenfalls noch annehmen könnte, dafür habe ich bis jetzt keine Anhaltspunkte finden können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 32.

jedoch vergebens. Die Darstellung der Paracotoinsäure hängt somit von besonderen Bedingungen ab, die ganz zufällig früher erfüllt wurden.

6. Cotoïn und Dicotoïn. In der anfänglichen Cotorinde war als krystallisirender Bestandtheil fast nur Cotoïn enthalten, während in den Rinden, welche ich später im Grossen verarbeitete, das Dicotoïn prävalirte. Da beide Substanzen die gleichen physiologischen Eigenschaften besitzen, so erscheint eine Trennung der beiden Körper für medicinische Zwecke zunächst überflüssig. Anscheinend kommt in diesen Rinden noch ein dritter krystallisirender Körper vor, der in den betreffenden Mutterlaugen bleibt. Neuerdings kam auch Cotorinde aus Venezuela nach Europa, welche ein Cotoïn lieferte, welches Cohen¹⁾ (1890) nach $C_7H_6O_2$ oder richtiger nach $nC_7H_6O_2$ zusammengesetzt fand. Ob dieses Cotoïn auch in der bolivianischen Cotorinde angetroffen wird, weiss ich nicht.

Soweit die krystallisirbaren Bestandtheile der Cotorinde. Diese Rinden enthalten auch ätherisches Oel und ist das aus der Paracotorinde auch früher von Jobst und mir²⁾ untersucht worden. Dasselbe bestand bekanntlich aus einer geringen Menge einer bei 160° — 175° siedenden Partie und grösseren Mengen von hochsiedendem Oel. Die erstere Partie lieferte das α -Paracoten, welches bei 160° siedete und $(\alpha)_D = +9.8^{\circ}$ zeigte, und das β -Paracoten, welches bei 170° bis 172° destillirte und sehr schwach nach links drehte. Es gab $(\alpha)_D = -0.63^{\circ}$, keineswegs -63° , wie Wallach und Rheindorff³⁾ anführen. Beides sind nun Terpene, also nach $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt, nicht nach $C_{12}H_{18}$, beziehungsweise nach $C_{11}H_{18}$, wie früher in Folge der von Hrn. J. A. Tod ausgeführten Dampfdichtebestimmungen irrtümlich angenommen wurde. Wahrscheinlich sind eben diese Körper mit andern jetzt genau bekannten Terpenen identisch, was durch weitere Untersuchungen noch zu ermitteln wäre.

Für ein hochsiedendes Paracotoöl fanden Wallach und Rheindorff, dass dasselbe nicht durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegt werden kann; in anderer Weise ermittelten diese Chemiker aber, dass dasselbe aus Methyleugenol und Cadinen bestand.

Inzwischen habe ich einige Versuche mit meinen Originalpräparaten nach den Andeutungen von Wallach und Rheindorff ausgeführt, wobei es mir gelang, in dem β - und γ -Paracotol thatsächlich einen Gehalt von Methyleugenol nachzuweisen. Was aber das Cadinen betrifft, so gelang mir der Nachweis bis jetzt noch nicht. Diese Differenz mag wohl damit in Zusammenhang stehen, dass das Cadinen

¹⁾ Pharmaceutical Journal and Transactions [3], 24, 170.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 75.

³⁾ Ebenda 271, 300.

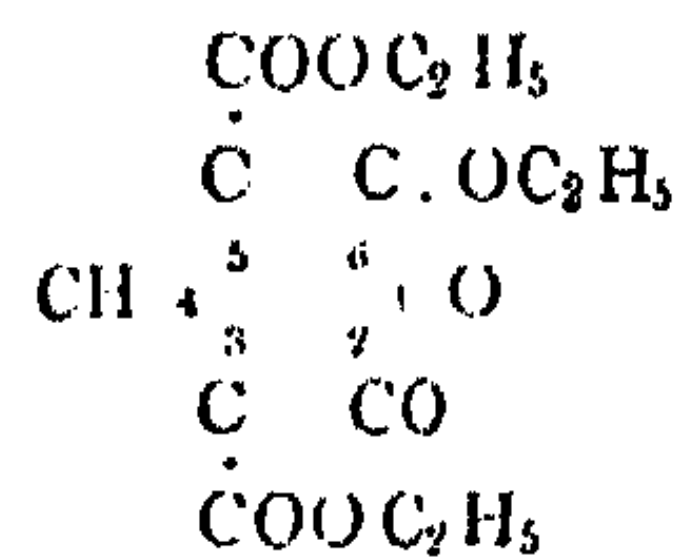
$(\alpha)_D = -98.56^\circ$, also ein starkes Drehungsvermögen besitzt, während das β - und γ -Paracotol in dieser Beziehung sehr schwach reagiren. Wenn irgend möglich, werde ich auf dieses Paracotoöl später zurückkommen.

Feuerbach, den 20. November 1893.

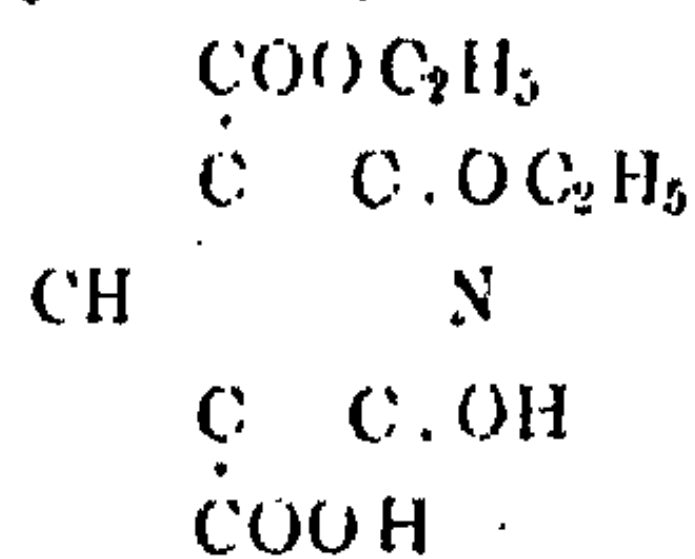
522. M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf (6)-Aethoxyl-(α)-pyron- oder 6-Aethoxylcumalin-3.5.-dicarbonsäureäthylester unter Ausschluss von Wasser.

(Eingegangen am 23. Novbr.: mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gemeinsam mit O. Dressel ausgeführte Untersuchungen¹⁾, welche die Einwirkung von verdünnter wässriger Ammoniaklösung auf den von uns früher²⁾ dargestellten (6)-Aethoxyl- α -pyron-(3.5)-dicarbonsäureester³⁾:



zum Gegenstand hatten, lieferten, als Hauptergebniss, die äusserst leichte und glatte Bildung eines Pyridinderivates, dessen Constitution als (6)-Aethoxyl-(2)-oxypyridin-(3.5)-dicarbonestersäure:



sicher festgestellt werden konnte. Es sei hier noch hervorgehoben, dass die violette Färbung, welche Eisenchlorid in der alkoholisch-

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 89.

²⁾ Diese Berichte 22, 1413.

³⁾ v. Pechmann schlägt für den Atomecomplex: $\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CO} \end{array}$, dervon

ihm als wohl charakterisirte Verbindung dargestellt wurde (Ann. d. Chem. 262, 303), den Namen »Cumalin« statt α -Pyron vor, und im Bestreben einheitlicher Namengebung will auch ich mich ferner dieser Nomenclatur bedienen.

wässrigen Mischung dieser Estersäure erzeugt, ebenfalls entschieden zu Gunsten der oben gegebenen Formel spricht.

Bei Gelegenheit der Veröffentlichung dieser Untersuchungen (loc. cit.) wurde eines Vorversuches erwähnt, nach welchem durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das α -Pyronderivat, der Aethoxycumalindicarbonsäureester, ein in Benzol schwer löslicher Körper mit dem Schmelzpunkt 200° sich bildete.

Diese Reaction ist nun von mir näher studirt worden und soll über die bisher gewonnenen hauptsächlichsten Resultate nachstehend berichtet werden. Dieselben dürften insofern von einem gewissen allgemeineren Interesse sein, als es gelungen ist, zwei Isomere darzustellen, welche sich von einander nur durch die Verschiebung eines Wasserstoffatoms im Moleküle, im Sinne der beiden Gruppen:



unterscheiden. Merkwürdigerweise verhalten sich diese beiden Verbindungen, obgleich man, wie bei einem Tautomeriefall, nahe verwandtschaftliche Beziehungen erwarten sollte, durchaus abweichend von einander. Das eine Isomere lässt sich sehr leicht in das andere umwandeln, beide existiren im freien Zustande und bilden Glieder ganz verschiedener Körperklassen, ein meines Wissens bisher kaum beobachteter Fall von Isomerie.

Nach kurzem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ca. fünfprocentige benzolische Lösung von Aethoxycumalindicarbonsäureester fällt ein voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, dessen Ausbeute nahezu der theoretischen, aus der Gleichung:



sich berechnenden Menge entspricht, d. h. 10 g Cumalinderivat liefern im Durchschnitt 8 g (statt ber. 9 g) lufttrockenes Rohproduct. Dasselbe bildet ein hellgelbes Pulver, welches bei 199° schmilzt, indem es sich von etwa 180° an zunehmend roth färbt. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln erweist es sich in der Kälte schwer aufnehmbar. Aus einer kochenden Mischung von Aceton und absolutem Alkohol umgelöst, erhält man eine schön seidenglänzende, asbestartige Masse, die genau unter den oben angegebenen Erscheinungen schmilzt. Die Analyse lieferte zu der Formel: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ gut stimmende Werthe.

Ber. Procente: C 51.76, H 5.10, N 5.49.
Gef. » 51.62, 51.59, » 5.37, 5.29, » 5.56, 5.61.

Das so gewonnene Product stellt ein Isomeres der eingangs erwähnten Aethoxyloxypyridindicarbonestersäure (Schm. $159-160^{\circ}$) dar, welche aus dem Cumalinderivat mit verdünnter wässriger Ammoniak-

Lösung, ebenfalls unter Austritt von einem Molekül Alkohol, früher erhalten wurde. Ausser der Verschiedenheit in den Schmelzpunkten ergaben sich aber auch sehr wesentliche Abweichungen der beiden Isomeren in dem Verhalten gegenüber von Lösungsmitteln und ganz besonders gegenüber von Alkalien. Während die obige Estersäure durch Alkalilauge in der Hitze leicht zur Aethoxyloxypiridindicarbonsäure (Schmp. 182°) umgewandelt wird, wobei sich keine Spur von Ammoniak entwickelt, treten bei dem neu dargestellten Product (Schmp. 199°) durchaus andere Erscheinungen auf. Es entweicht sehr bald Ammoniak und die weitere Durchführung der Reaction lässt auf einen keineswegs glatten Verlauf der Zersetzung schliessen, da es bisher noch nicht gelang, ausser einer kleinen Menge Malonsäure (!) andere Producte in reinem Zustande zu gewinnen. Das Entstehen stark gefärbter Flüssigkeiten (an der Luft bald weinroth, grün, endlich dunkel missfarben werdend) wirkte stets äusserst erschwerend bei der Aufarbeitung der Versuchsrückstände.

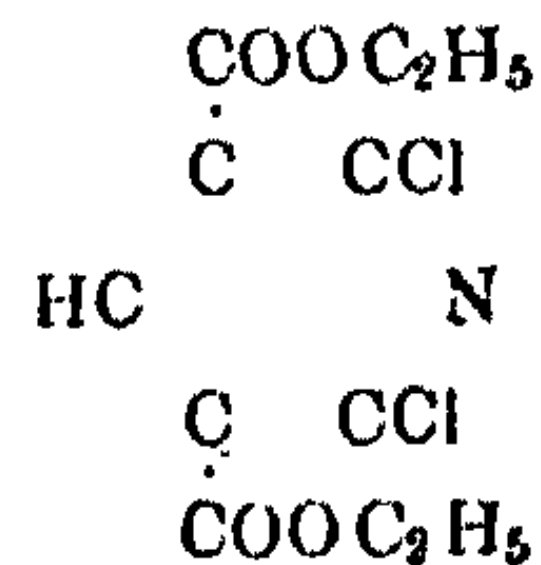
Von auffallend leichter Veränderlichkeit erwies sich das Product (Schmp. 199°) bei der Einwirkung kalter verdünnter Alkalilauge. Selbst bei Anwendung einer nur einhalbprocentigen Alkalilösung entstand bei kräftigem Durchschütteln nach kurzer Zeit eine gelbe Flüssigkeit, während allerdings ein kleiner Antheil dabei fast immer ungelöst blieb. Nach dem Uebersäuern des Filtrates trat Entfärbung ein und neben einer geringen Menge weisser Flocken setzte sich, unter andauernder, schwacher Kohlensäureentwicklung, ein schweres, gelbliches Oel ab. Durch viel Aether liessen sich diese Ausscheidungen der sauren Flüssigkeit entziehen und durch Behandlung des Verdunstungsrückstandes mit kaltem Benzol gelang es, das Oel von ungelöst bleibenden feinen Nadelchen zu trennen. Diese letzteren zeigten den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials 199°. Ebenso ergab die Untersuchung der in der Lauge ungelöst bleibenden Menge, dass dieselbe aus einem schwer löslichen Alkalisalz bestehe, welches beim Behandeln mit Säure auch das Präparat (Schmp. 199°) zurückbildet.

Das als Hauptproduct gewonnene, äusserst dickflüssige, hellgelbe Oel war stickstoffhaltig, hatte nur schwach saure Eigenschaften, wurde von Natriumcarbonat nicht gelöst, wohl aber von verdünnter Alkalilösung und beim Ansäuern der gelben Flüssigkeit anscheinend wieder unverändert abgeschieden. Charakteristisch ist sein auffallend bitterer Geschmack. Alle Versuche, über die Natur des Oeles sichere Aufklärung zu gewinnen, führten bisher nicht zum Ziele, was im Hinweiss auf die nachstehenden Auseinandersetzungen ziemlich verständlich erscheint. Bei Wiederholung des Versuches mit einheitlichem Ausgangsmaterial werden hoffentlich bald brauchbarere Resultate zu erhalten sein.

Bessere Ergebnisse für die Ergründung der Constitution des Productes, Schmp. 199°, als die grosse Anzahl, unter stets gewechselten Bedingungen angestellter Verseifungsversuche, auf die ich hier nicht weiter eingehen will, lieferte das Studium der folgenden Reactionen.

Zunächst gab das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid den sicheren Anhalt, dass die neue Verbindung in nächster Beziehung zu den aus dem Aethoxycumalindicarbonsäureester früher dargestellten Pyridinderivaten: der Estersäure (Schmp. 159—160°) und der aus ihr leicht zu erhaltenden Aethoxyloxypyridinocarbonsäure (Schmp. 182°) stehen musste.

Unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen (Ann. d. Chem. 262, 128), d. h. durch mehrstündiges Erhitzen des Productes, Schmp. 199°, mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 240—250°, gelingt es, in guter Ausbeute, den in schön ausgebildeten monoklinen Prismen krystallisirenden und bei 75—76° schmelzenden $\alpha\alpha$ -Dichlordinicotinsäureester:



zu gewinnen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}\cdot\text{O}_4$.

Procente: Cl 24.31.

Gef. » » 24.65.

Ferner konnte durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung des Productes, Schmp. 199°, hergestellt werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Substanz mit Essigsäureanhydrid im Einschliessrohr einige Stunden auf 120—130°. Die klare Flüssigkeit wird alsdann im Vacuumexsiccator zur Trockne eingedunstet, und nach mehrmaligem Umlösen des Rückstandes in kaltem Benzol erhält man eine strahlig-krystallinische Masse, welche bei 69 bis 70° schmilzt.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Gef. Procente: C 53.22, 52.73, H 5.01, 4.88.

Da sich aus der Formel: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ bei Eintritt von einer Acetylgruppe, also für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}\cdot(\text{COCH}_3)$, die Procente berechnen: C 52.52, H 5.07, N 4.71 und bei Bildung einer Diacetylverbindung aus $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}\cdot(\text{COCH}_3)_2$ die Procente: C 53.09, H 5.01, N 4.13, so war das Analysenresultat nicht ausschlaggebend, welcher der beiden gleich möglichen Körper entstanden sei.

Es gelang aber, die Entscheidung darüber in der Weise zu treffen, dass eine gewogene Menge der acetylrten Verbindung im Wasser-

dampfstrom so lange erhitzt wurde, bis kein saures Filtrat mehr übrig, und man dann durch Filtration mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge (Indicator: Phenolphthalein) die vorhandene Menge Essigsäure bestimmte. Das Resultat sprach mit aller Entschiedenheit für das Vorliegen eines diacetylierten Productes, denn aus der zur Zersetzung angewandten Substanzmenge berechneten sich für Monoverbindung = 34.10 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH, für Di-
verbindung = 59.75 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH, während gebraucht wurden zur
Neutralisation = 63.50 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH.

Ob zwei Hydroxylgruppen oder ob ein durch Acetyl ersetzbares, am Stickstoff lagerndes Wasserstoffatom vorhanden sei, musste natürlich zunächst unentschieden bleiben. Doch spricht der Umstand, dass es nicht gelang, bei niedrigerer Einwirkungstemperatur des Essigsäureanhydrids eine Monacetylverbindung darzustellen, für ein gleichwerthiges Verhalten der beiden ersetzbaren Wasserstoffatome und damit auch für die erstere Annahme.

Wichtige Andeutungen für die Aufklärung des Präparates, Schmp. 199°, und die weiter einzuschlagende Untersuchungsrichtung gab endlich sein

Verhalten gegen Natriumcarbonatlösung in der Hitze.

Eine kalte Lösung war anscheinend ohne jede Wirkung.

Stellte man sich aber eine heisse wässrige Lösung des Körpers in der Weise her, dass man denselben, möglichst fein zerrieben, in kochendes Wasser unter kräftigem Umschütteln und Zusatz von etwas Alkohol eintrug, filtrirte alsdann in eine heisse Natriumcarbonatlösung, so entstand sehr bald bei zunehmender Abkühlung eine grossflockige, aber feinnadelig-krySTALLINISCHE Ausscheidung. Dieselbe erwies sich als eine schwer lösliche Natriumverbindung. Zur Reinigung wurde sie mit absolutem Alkohol ausgekocht, worin sie ganz unlöslich war. Auf dem Platinblech verglühte sie unter einem eigenthümlich starken Aufblähen und Hinterlassung von Asche. Durch Behandeln mit Säure konnte daraus wieder das Präparat, Schmp. 199°, zurückgewonnen werden.

Dieses Natriumsalz war aber nicht das einzige Product dieser Reaction, denn im gelben Filtrat der nach dem Erkalten abgesaugten Natriumverbindung entstand durch Uebersäuern stets eine mehr oder weniger grosse Abscheidung des anscheinend gleichen, bitter schmeckenden Oeles, welches vorher durch kalte Alkalilauge erhalten war.

Bald konnte die Beobachtung gemacht werden, dass je länger, behufs Lösung der Substanz Schmp. 199°, dieselbe mit Wasser ge-

kocht wurde, desto mehr von der schwer löslichen Natriumverbindung und um so weniger Oel im angesäuerten Filtrat entstanden war.

Die Analyse des in feinen verfilzten Nadelchen krystallisirenden Salzes liess keinen Zweifel über seine Zusammensetzung.

Nach dem Trocknen bei 110—120° lag eine Mononatriumverbindung der Formel $C_{11}H_{12}O_6N(Na) + \frac{1}{2} aq.$ vor.

Analyse: Ber. Procente: C 46.15, H 4.69, Na 8.01.

Gef. » » 45.84, » 4.52, » 8.01, 8.09.

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, denn bei 20° waren in 100 g wässriger Lösung nur enthalten 0.093 g. Aus kochendem Wasser lässt es sich unverändert umkrystallisiren und bildet bei langsamer Ausscheidung hübsche, grosse, federartige Krystallaggregate. Mit den meisten Salzlösungen werden Fällungen erhalten.

Als auffallendste Erscheinung bei diesen eben geschilderten Reactionsverhältnissen war auch hier wieder, wie vorher bei der Einwirkung von kalter verdünnter Natronlauge, die Entstehung wechselnder Mengen von Oel und schwer löslicher Natriumverbindung zu beobachten.

Welche Ursachen lagen diesem merkwürdigen Verhalten einer durch die Analyse als einheitlich zusammengesetzt erkannten Substanz zu Grunde?

Zur Beantwortung dieser Frage trug nun schliesslich die folgende Wahrnehmung wesentlich bei. Durch genaue Vergleichung der durch Zersetzung mit Säuren aus dem schwer löslichen Natriumsalz erhaltenen Verbindung stellte sich deren Nichtidentität mit dem ursprünglichen ihm nur gleich zusammengesetzten Producte $C_{11}H_{13}O_6N$ heraus.

Folgende Unterschiede konnten ermittelt werden. Beide Präparate schmolzen zwar bei 199° zu einer rothen Flüssigkeit, allein das aus der Natriumverbindung erhaltene färbte sich während des Erhitzens nur allmählich gelb und nicht wie das ursprüngliche Darstellungsproduct gegen 180° zunehmend roth. Ausserdem fand das Schmelzen der ersteren Substanz entschieden schärfer und unmittelbarer statt. Endlich erwies sich dieselbe viel leichter löslich in kaltem Alkohol und in anderen Krystallisationsmitteln.

Nach Feststellung dieser Thatsachen lag es nahe, an eine durch die Wärme bedingte intramoleculare Veränderung des ersten Einwirkungsproductes zu denken, in welchem Falle dasselbe allerdings auch schon bis zu einem gewissen Betrage aus einem Gemisch von zwei Isomeren bestehen konnte, da es aus einer kochenden Lösung von Aceton und Alkohol umkrystallisirt war.

Diese Annahme wurde nun experimentell geprüft, d. h. die Reindarstellung des einen Isomeren versucht unter Vermeidung jeder Erwärmung.

In der That konnte diese Absicht erreicht werden und durch ein sorgfältiges Studium der Eigenschaften dieses so dargestellten Productes nun auch volle Klarheit in die weiteren Vorgänge gebracht werden.

Lässt man die Einwirkung zwischen Aethoxyleumalindicarbonsäureester und trockenem Ammoniakgas sich zunächst gerade so vollziehen, wie oben beschrieben, krystallisiert dann aber das trockene Rohproduct nur aus viel kaltem reinem Aceton um, so scheidet sich aus dem Filtrat eine blendend weisse, grossflockige Masse ab.

Ihre Zusammensetzung nach der Formel: $C_{11}H_{13}O_6N$ bestätigte die Analyse.

Ber. Procente: C 51.76, H 5.09, N 5.49.
Gef. » » 51.65, » 5.00, » 5.64.

Der Schmelzpunkt, in der üblichen Weise bestimmt, lag bei 199° , unter zunehmender Rothfärbung von ca. 180° an. Als aber zur Vermeidung der längeren Wärmeeinwirkung und der dadurch ermöglichten allmählichen Veränderung der Substanz der Versuch so angestellt wurde, dass man die Capillare mit der Schmelzprobe in das vorgeheizte Schwefelsäurebad hineinschob und nun beobachtete, ergab sich ein anderes Resultat.

War die Schwefelsäure auf 180° vorgewärmt, so trat sofort Schmelzung, aber fast augenblicklich wieder Festwerden zu einer röthlichen Masse ein, die nun erst gegen 199° zu einer rothen Flüssigkeit schmolz. Tauchte man bei etwa 170° ein, so war kein Schmelzen zu beobachten, sondern die Substanz nahm nur allmählich Rothfärbung an und zerfloss erst wieder bei 199° .

Durch mehrmalige Wiederholung dieser Versuche konnte schliesslich festgestellt werden, dass zwischen 178° – 179° das erste Zusammenfliessen stattfindet, worauf aber fast momentan wieder Festwerden und dann wieder bei 199° das zweite bleibende Schmelzen eintritt.

Diese Beobachtung erwies klar, dass die Wärme eine intramoleculare Veränderung bei dem in der Kälte dargestellten Product zu bewirken im Stande sei. Intramolecular konnte dieselbe nur sein (abgesehen von Gründen polymerer Natur), da auch das heiss umkrystallisirte Präparat scharf auf die Formel $C_{11}H_{13}O_6N$ stimmte. Die vollständige Umwandlung des kalt hergestellten Isomeren in das andere liess sich, wie nach den gemachten Erfahrungen zu erwarten war, auch auf nassem Wege durch Kochen seiner Lösung in einem indifferenten Mittel ausführen.

Gleich hier will ich einschalten, dass es mir gelang, im Eisenchlorid ein vorzügliches Reagens zu finden, welches mit Sicherheit und grosser Empfindlichkeit anzeigt, ob dem erst entstandenen, bei 179° schmelzenden Körper schon etwas Umwandlungsproduct beigemischt ist oder nicht, denn nur im ersteren Falle entsteht in seiner

alkoholisch wässrigen Mischung eine dunkelvioletrothe Färbung, im anderen dagegen nur eine rein gelbe.

Nach den bisherigen Erfahrungen vollzieht sich am leichtesten die Umlagerung des kalt bereiteten Productes in heisser, absolut-alkoholischer Lösung. Schon einviertelstündiges Erhitzen genügt, um mit Eisenchlorid Rothfärbung zu erhalten. Zur gründlichen Durchführung des Umwandlungsprocesses wurde die etwa einprocentige alkoholische Lösung der Substanz stets zwei Stunden gekocht.

Die nach dem Erkalten klar bleibende, farblose Lösung wurde nun zum AnskrySTALLISIREN bis etwa auf ein Viertel ihres Volumens abgedampft, wobei sie sich bisweilen schwach röthlich färbte, und schied sich alsdann das neue Product in einem Filz feiner, glänzender Nadelchen ab.

Der Uebersichtlichkeit wegen wird nachstehend eine tabellarische Zusammenstellung der wesentlichsten Merkmale gegeben, durch welche sich die beiden Isomeren der Formel $C_{11}H_{13}O_5N$ charakterisiren und von einander unterscheiden.

I. Kalt hergestelltes Product	II. Durch die Wärme umgewandeltes Product
1. Art der Abscheidung.	
Aus kaltem Aceton: Aeusserst zarte, blendend weisse, glaswollähnliche Masse.	Aus kaltem Aceton: In concentrisch angeordneten, kurzen Krystallprismen.
2. Schmelzpunkte.	
Unter den oben angegebenen Bestimmungen: Bei $178-179^{\circ}$ sofort unter schwacher Röthung wieder fest werdend und nun bei 199° schmelzend.	Unter vorheriger Gelbfärbung der Probe scharf bei 199° .
3. Färbung mit Eisenchlorid in alkoholisch-wässriger Mischung.	
Reingelb.	Tief rothviolet.
4. Lösungsvorhältnisse bei Zimmertemperatur ($22^{\circ} C.$).	
a) In Aceton:	
1 Theil in 175 Theile.	1 Theil in ca. 73 Theile.
b) In Alkohol (absolutem):	
1 Theil in 410 Theile.	1 Theil in 50 Theile.
c) In Aether:	
1 Theil in 2200 Theile.	1 Theil in 42 Theile.
d) In Benzol:	
1 Theil in 3200 Theile.	1 Theil in 185 Theile.
e) in Eisessig:	
1 Theil in 277 Theile.	1 Theil in 26 Theile.

I. Kalt hergestelltes Product	II. Durch die Wärme umgewandeltes Product
5. Verhalten gegen kalte ca. 0,5procentige Natronlauge.	
Löslich zur gelben Flüssigkeit, beim Ansäuern: Kohlensäure und ein Oel (?) gebend.	Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes. $C_{11}H_{12}O_6N(Na)$, bei dessen Zersetzung durch Säuren das ursprüngliche Product zurückgebend.
6. Verhalten gegen heisse (ca. 5procentige) Natriumcarbonatlösung.	
Theilweise Umlagerung in das Isomere und Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes. Theilweise gelbe Lösung, wie bei 5.	Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes.
7. Moleculargewichtsbestimmung.	
Wegen der Schwerlöslichkeit des Productes in Eisessig und in Benzol nicht gut ausführbar.	Nach der Gefrierpunktmethode in Eisessiglösung gefunden 259. Für $C_{11}H_{12}O_6N$ berechnet = 255.
8. Verhalten gegen Alkalien in der Hitze.	
Beim Eintragen in eine kochende Lösung sofort Bildung einer gelben Flüssigkeit und sehr bald Entweichen von Ammoniak.	Braucht zur Lösung etwas längere Zeit und die Bildung von Ammoniak ist nur in Spuren zu bemerken.

Die Reingewinnung von Endproducten ist in beiden Fällen noch nicht gelungen.

Im Hinblick auf das durchaus verschiedene Verhalten der beiden Isomeren gegenüber der Einwirkung von kalter Natronlauge und von heisser Natriumcarbonatlösung erklären sich nun leicht die merkwürdig wechselnden Ausbeuten an schwer löslichem Natriumsalz und Oel, welche bei der Behandlung des aus heisser Alkohol-Acetonlösung umkrystallisirten Ausgangsproductes erhalten wurden.

Zum weiteren Studium der Constitutionsverhältnisse der beiden Isomeren bildete nun naturgemäss die leicht darzustellende Natriumverbindung das bequemste Material.

Bei Verwendung von reinem Umwandlungsproduct zu seiner Gewinnung waren die Ausbeuten nahezu theoretische.

Es wurde dann zunächst versucht, das Natriumsalz mit Silbernitrat umzusetzen, was sich ebenfalls leicht ausführen liess.

Die Herstellung der Silberverbindung geschah am zweckmässigsten so, dass eine ca. einprocentige kochende wässrige Lösung des Natriumsalzes in eine concentrirte Silbernitratlösung hineinfiltrirt wurde. Es schied sich sofort ein äusserst voluminöser, weisser Niederschlag ab. Das scharf abgesaugte, zuerst im Exsiccator und dann bei $110-120^{\circ}$ getrocknete Salz, welches sehr licht- und wärmebeständig war, ergab bei der Analyse für die Formel $C_{11}H_{12}O_6N \cdot (Ag)$ gut stimmende Zahlen:

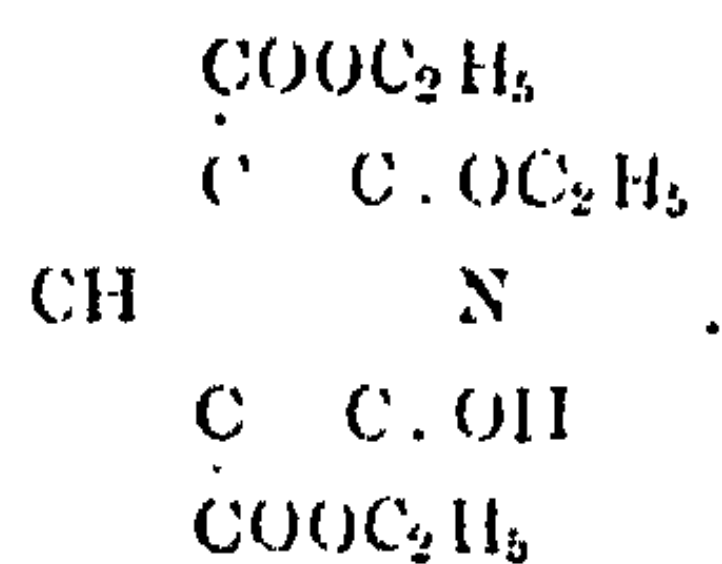
Analyse: Ber. Procente: C 36.46, H 3.32, Ag 29.83.
 Gef. » » 36.58, » 3.50, » 29.97, 29.70.

Zur weiteren Charakterisirung des Umwandlungsproductes, Schmp. 199°, schien es angezeigt, aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodäthyl die Darstellung der Aethylverbindung zu bewerkstelligen.

Auch diese Reaction vollzog sich bei Anwendung von trockenem Aether als Verdünnungsmittel und bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad durchaus glatt. Der aus dem ätherischen Filtrat hinterbleibende Verdunstungsrückstand wurde wiederholt mit kaltem Benzol behandelt und krystallisirte alsdann aus der Lösung eine farblose, glänzend-faserige Masse aus. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_5N \cdot (C_2H_5)$.
 Procente: C 55.12, H 6.00.
 Gef. » » 55.02, » 5.95.

Dieser Ester schmolz bei 80—81° und erwies sich nicht nur seinem Schmelzpunkte nach, sondern auch durch Vergleichung seiner sonstigen Eigenschaften — worunter besonders erwähnenswerth seine leichte Verseifbarkeit zu einer bei 182° unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzenden Säure — als identisch mit α -Aethoxyl- α -oxydinicotinsäureester. Diese Verbindung ist von mir, in Gemeinschaft mit O. Dressel¹⁾ auf verschiedene Weise dargestellt worden und kommt ihr unzweifelhaft die Constitution zu:



Bemerkenswerth ist, dass auch der auf dem vorgeschriebenen Wege gewonnene Ester, in Uebereinstimmung mit den früheren Präparaten, von Eisenchlorid rothviolett gefärbt wird.

Auf Grund der vorstehend mitgetheilten Ergebnisse darf man wohl die Frage nach der Constitution der beiden isomeren Hauptproducte als genügend aufgeklärt betrachten.

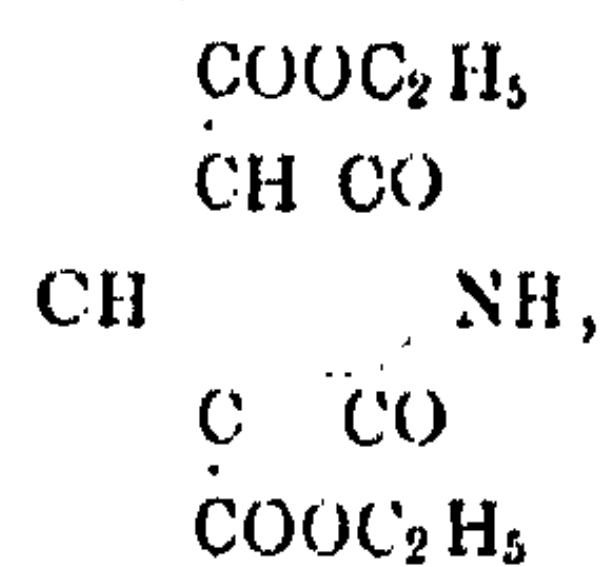
Bezüglich der Verseifungsverhältnisse ist es allerdings noch nicht gelungen, den wünschenswerth klaren Einblick zu erhalten. Ob das überhaupt möglich sein wird, ist nach den bisherigen Erfahrungen zweifelhaft, da hierbei stets der Oxydation stark zugängliche Körper zu entstehen scheinen. Weitere Versuche sollen noch in dieser

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 109, 111.

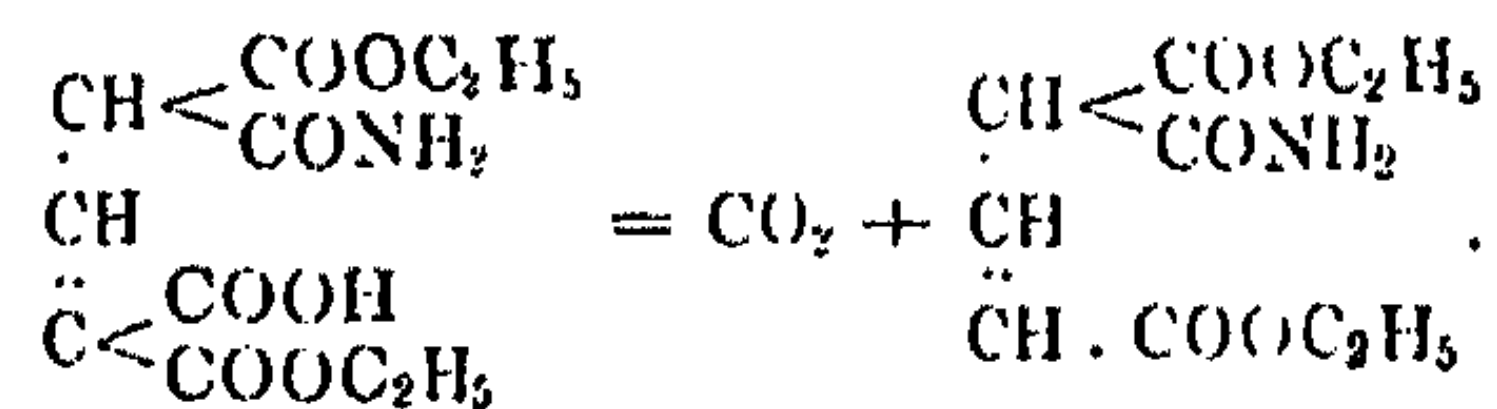
Richtung unternommen werden. Für die Beurtheilung der Con-
stitutionsfrage werden sich aber voraussichtlich kaum neue Gesichts-
punkte ergeben.

So stehe ich nicht an, das Product I, Schmp. 179°, welches
unter Ausschluss jeder Erwärmung dargestellt wurde, als

Monimidodicarboxylglutaconsäureäthylester,



zu bezeichnen. Mit dieser Formel lassen sich die vorher beschriebenen
Eigenschaften ungezwungen erklären: vor allem ihr Verhalten gegen
Eisenchlorid (Gelbfärbung!) und ihre so leichte Zersetzbarkeit schon
durch einhalbprocentige Alkalilauge in der Kälte. Die Bildung einer
gelben Lösung durch Aufspaltung des Ringes wird leicht verständlich.
Ebenso hat die Entwicklung von Kohlensäure aus der angesäuerten
Flüssigkeit und die gleichzeitige Abscheidung eines Oeles nichts Auf-
fälliges, wenn man sich den Vorgang nach folgender Gleichung ver-
laufend denkt:

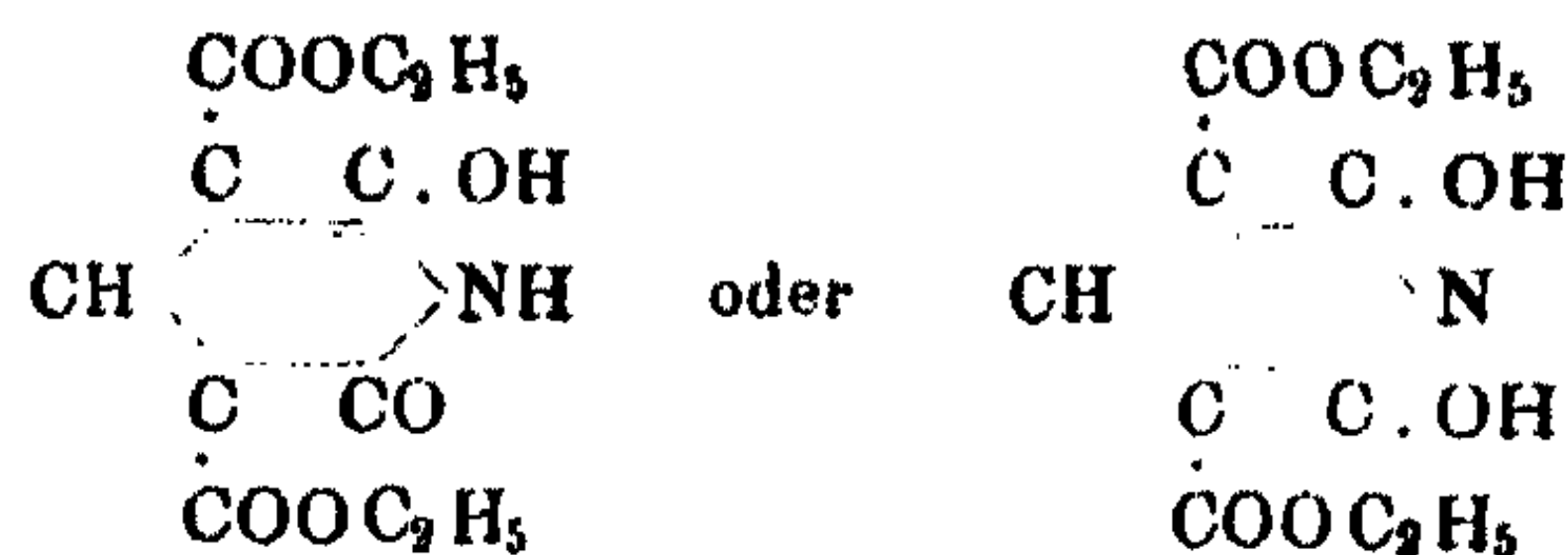


Ueberraschend ist die bisherige Beobachtung, dass dem Oel nicht
die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ zukommt, sondern ein
um ein Molekül wasserärmeres Product vorzuliegen scheint. Die
Constitution desselben könnte dann $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}$
: $\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ sein. Die Sicherstellung dieses Körpers ist aber
noch nicht gelungen. Bei der Behandlung des Oeles mit alkalischen
Mitteln in der Hitze entwickelt sich zwar eine gewisse Menge Am-
moniak, allein Glutaconsäure konnte noch nicht isolirt werden. Die
Charakterisirung dieses öligen Productes ist ebenfalls eines der
nächsten Ziele.

Ammoniak entweicht auch nach kurzem Kochen aus einer heiss
bereiteten Lösung des Körpers (Schmp. 179°) in Alkalilauge, was
ebenfalls mit der Imidformel in gutem Einklange steht.

Die interessanteste und für die Constitutionsformel wichtigste
Eigenschaft ist aber ohne Zweifel die durch Wärmeeinfluss so leicht
und glatt herbeigeführte Umbildung zu einem Isomeren von durchaus
anderem chemischen Charakter.

Für die Constitution dieses Umwandlungsproductes (Schmp. 199°) kommen nach den vorher gegebenen Auseinandersetzungen nur die beiden Formeln:



in Frage.

Nach der ersten Atomgruppierung wäre der Körper zu benennen:

α -Oxy- α' -ketodihydropyridin- β , β' -dicarbonsäure-
äthylester

und nach der zweiten:

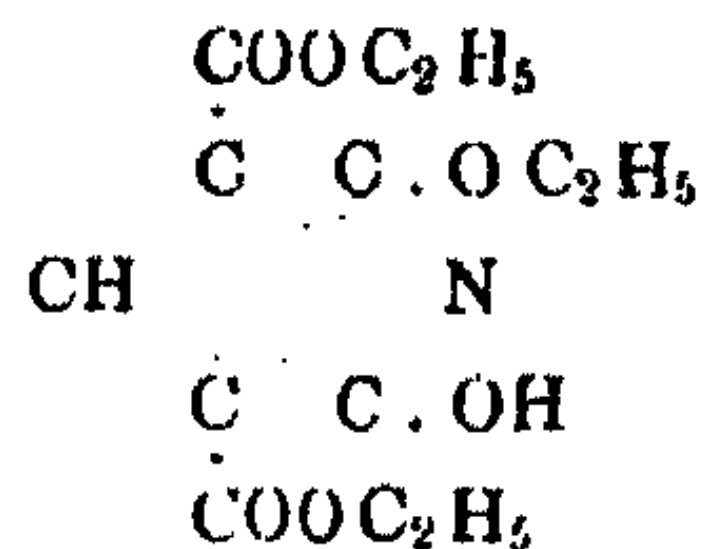
$\alpha\alpha'$ -Dioxy-pyridin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureäthylester
oder $\alpha\alpha'$ -Dioxydinicotinsäureäthylester.

Mit beiden Formeln kann man die an diesem Körper studirten Reactionen nahezu gleich gut vereinigen.

Die Bildung der schwer löslichen Mononatriumverbindung steht in besserem Einklange mit der ersteren; doch könnte man sich immerhin vorstellen, dass ihrer grossen Schwerlöslichkeit wegen der Eintritt des zweiten Natriumatomes schwierig gemacht würde.

Der Entstehung einer Diacetverbindung, sowie dem glatten Uebergange in $\alpha\alpha'$ -Dichlordinicotinsäureester tragen beide Formeln beinahe gleichwerthig Rechnung.

Ganz entschieden zu Gunsten der Dioxyform aber spricht die so glatte Ueberführung in den weiter äthylirten Ester, dessen Formel:

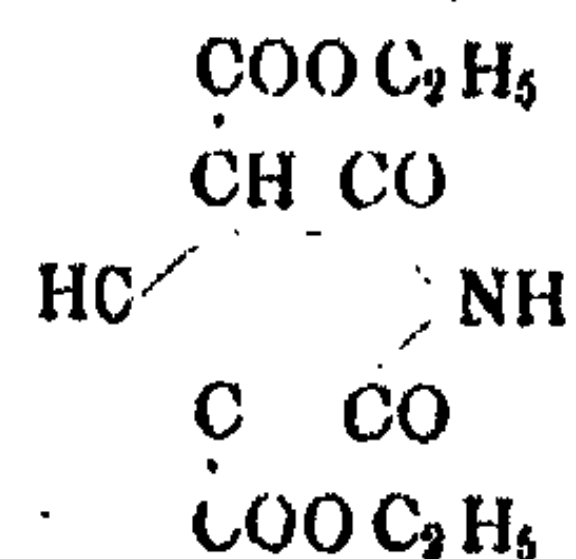


der Phenolreaction mit Eisenchlorid wegen, wohl kaum eine andere Deutung zulässt. Zur Erklärung dieser Umbildung aus der Ketonform müsste erst eine nochmalige Atomverschiebung der $\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot$ in die $\cdot\text{N}:\text{COH}\cdot$ -Gruppe angenommen werden. Es hat diese Auffassung allerdings gerade nichts Auffallendes, da tautomeres Verhalten bei vorliegender Atomgruppierung erfahrungsgemäss meistens vorhanden ist.

So ist eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden oben aufgestellten Formeln nicht zu treffen.

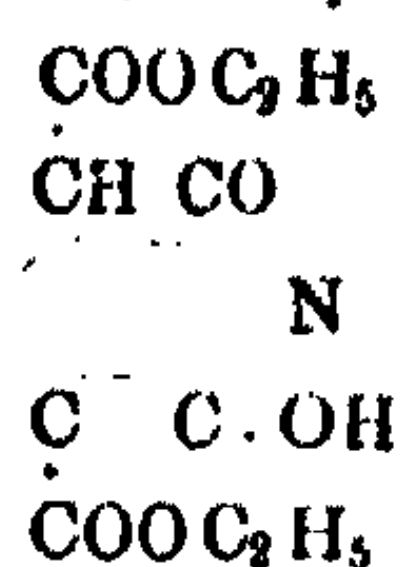
Dem etwa noch möglichen Einwurfe, es seien die beiden Isomeren auf die nachstehenden zwei Formulierungen zurückzuführen:

Product I, Schmp. 179°



und

Product II, Schmp. 199°



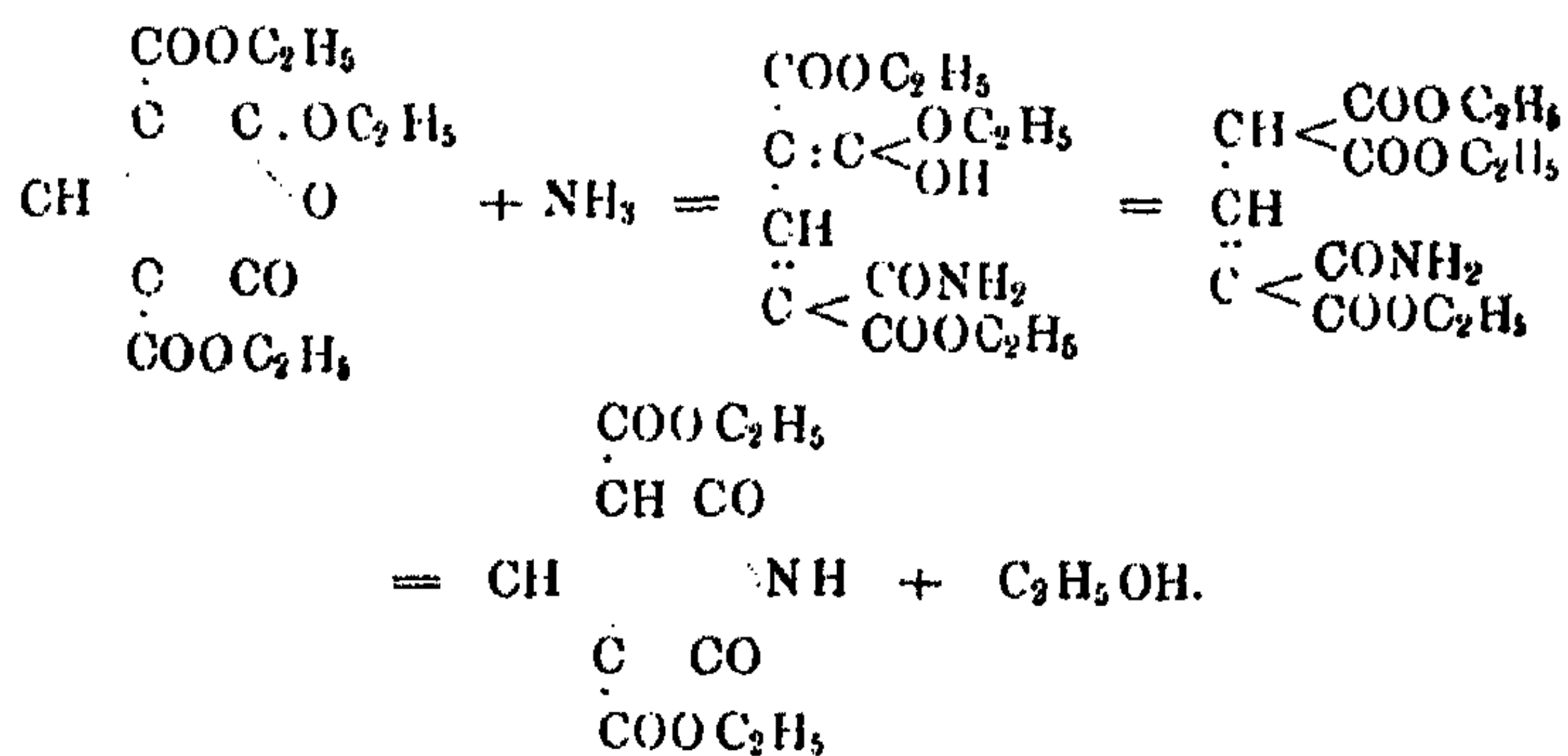
lässt sich leicht begegnen.

Erstens ist die Ueberführung der Mononatriumverbindung in den seiner Constitution nach bekannten Aethoxyloxynicotinsäureester nur durch höchst unwahrscheinliche Atomverschiebungen zu erklären.

Zweitens aber spricht am kräftigsten dagegen beweisend die Thatsache, dass auch die Einwirkungen von Aethylamin und Anilin auf den Aethoxycumalindicarbonsäureester in ganz ähnlicher Weise zu je zwei isomeren Producten geführt haben, in welchen sicher die Aethyl- resp. die Phenylgruppe am Stickstoffatom angelagert ist. Hr. Haussmann und Hr. Band sind im hiesigen Laboratorium mit diesen Untersuchungen noch beschäftigt. Nach Abschluss dieser Arbeiten, durch welche sich jedenfalls noch weitere Gesichtspunkte zur Aufklärung der hier in Frage kommenden Bildungsvorgänge ergeben werden, und nach Ausfüllung der bei vorliegender Untersuchung oben angedeuteten Lücken soll später darüber zusammenfassend berichtet werden.

Aus eben diesen Gründen will ich daher hier auch nicht näher auf den Mechanismus des Reactionsverlaufes eingehen, welcher unter den beschriebenen Umständen zur Bildung des Dicarboxylglutacinsäureesterimids Veranlassung gab.

Man wird den Entstehungsvorgang allerdings kaum anders auffassen können, als nach dem folgenden Schema verlaufend:



Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Haussmann für die sichere und gewandte Ausführung der Analysen meinen besten Dank auszudrücken.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

Anmerkung: Erst nach Absendung vorliegender Abhandlung kommt es mir zur Kenntniss, dass L. Claisen (Ann. d. Chem. 277, 185) eine ganz ähnliche Art von Isomerie, wie die nachstehend beschriebene, beobachten konnte, und will ich nicht unterlassen, auf dieselbe hier hinzuweisen.

523. L. Gattermann und A. E. Lockhart:
Ueber Thionaphten.

(Eingegangen am 28. November).

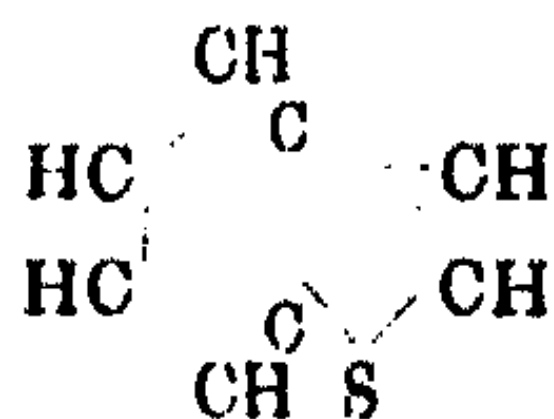
Wie sich vom Benzol durch Ersatz zweier benachbarter CH-Gruppen durch ein Schwefelatom das Thiophen ableitet, so könnten aus dem Naphtalin zwei Thiophenderivate entstehen, indem 1. beide Benzolringe und 2. nur einer derselben in den Thiophenring übergeht. Ein Körper von der ersteren Zusammensetzung ist bereits vor Jahren von P. Jacobson und A. Biedermann durch Destillation von Citronensäure resp. Tricarbaldehydsäure mit Schwefelphosphor erhalten und unter dem Namen »Thiophen« beschrieben worden, während die von verschiedenen Seiten ausgeführten Versuche zur Darstellung eines halb der Benzol-, halb der Thiophenreihe angehörigen Naphtalins bislang ohne Erfolg gewesen sind. Dass ein solcher Körper existenzfähig ist, folgte aus der Synthese eines Oxyderivates desselben, des sogen. Oxythionaphtens, welches analog der Fittig-Erdmann'schen α -Naphtolsynthese von V. Meyer durch Condensation von Thiophen-aldehyd mit Bernsteinsäure erhalten wurde.

Angeregt durch eine Synthese der entsprechenden Sauerstoff-Verbindung, des Cumarons, welche von Komppa ausgeführt ist, (vergl. diese Berichte 26, Ref. 677) versuchten wir, ob nicht auch das Thionaphten in ähnlicher Weise zu erhalten sei und gelangten wir auf diesem Wege in der That zum Ziele.

o-Amidochlorstyrol $C_6H_4 \begin{matrix} CH:CHCl \\ \backslash \\ NH_2 \end{matrix}$ wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung nach der Methode von Leuckart unter Kühlung in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kali eingetragen, wobei sich das Diazoxanthogenat in Form gelber Flocken abscheidet. Erwärmt man nun allmählich auf dem Wasserbade, so geht die Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung in ein dunkles

Öl über, welches sich nur schwer reinigen lässt, jedoch ohne Zweifel aus der Verbindung $\text{CS} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH Cl} \end{matrix}$ besteht.

Kocht man dieses mehrere Stunden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so findet zunächst Verseifung zu dem Thiophenol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{CH Cl} \\ \text{SH} \end{matrix}$ statt, dieses verliert weiterhin ein Molekül HCl, wobei sich das Thionaphten



bildet. Um dieses rein zu erhalten, wurde der Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstande das Thionaphten mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das hierbei übergehende Öl enthält neben dem gewünschten Körper noch beträchtliche Mengen anderer Schwefelverbindungen. Um das Thionaphten von diesen zu trennen, wurde die Mischung mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich eine schwerlösliche Doppelverbindung von Thionaphten mit Pikrinsäure abscheidet. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man dieselbe in Form prächtiger goldgelber Nadeln, welche bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{S} + \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$

Procente: S 8.82.

Gef. » » 9.1.

Um aus dieser Doppelverbindung das freie Thionaphten darzustellen, wurde dieselbe mit Ammoniak versetzt und letzteres mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die hierbei übergehenden Öltropfen erstarren in der Vorlage zu farblosen Naphtalin-ähnlichen Blättchen, welche bei $30-31^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$.

Procente: C 71.64, H 4.48, S 23.88.

Gef. » » 71.45, » 4.28, » 24.18.

Der Geruch des Thionaphtens gleicht täuschend demjenigen des Naphtalins, erinnert jedoch gleichzeitig etwas an Naphtylamin. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sich dasselbe mit Leichtigkeit auf; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine rothe Färbung. Mit Bromwasser versetzt, erhält man ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat. — Mit der Untersuchung des Thionaphtens sowie seiner Derivate sind wir zur Zeit beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

524. L. Gattermann und K. Koppert: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[II. Mittheilung].

(Eingegangen am 29. November).

Im 13. Hefte dieser Berichte S. 1852 ff. haben wir einen Körper beschrieben, welcher bei der elektrolytischen Reduction des *p*-Nitrotoluols in schwefelsaurer Lösung in glatter Reaction entsteht und bezüglich dessen wir die Vermuthung aussprachen, dass er als ein Nitroamidobenzyltoluol aufzufassen sei. Die Entstehung eines solchen Körpers erklärten wir uns durch die Annahme, dass sich bei der Reduction zunächst *p*-Tolylhydroxylamin bildet, welches sich zu *p*-Amidobenzylalkohol umlagert. Indem sich dieser in Analogie mit der von Meyer und Wurster aufgefundenen Condensation des Benzylalkohols mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Molekül *p*-Nitrotoluol unter Wasseraustritt condensirt, muss ein Körper von jener Zusammensetzung resultiren. Um unsere Annahme zu beweisen, haben wir uns zunächst bemüht, den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff darzustellen, indem wir die Diazoverbindung des aus dem Nitroamin durch Reduction gewonnenen Diamins nach verschiedenen Methoden zu reduciren versuchten, wobei wir jedoch stets unerquickliche Harze erhielten. Wir haben dann weiterhin aus dem Diamin das entsprechende Hydrazin dargestellt und dieses der Oxydation mit Kupfervitriol unterworfen. Durch Destillation mit Wasserdampf erhielten wir hierbei, allerdings nicht in guter Ausbeute, einen flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher einen Siedepunkt von 275—280° (uncorr.) zeigte. Zur Identificirung stellten wir uns dann das bislang noch nicht in reinem Zustande erhaltene *o*-Benzyltoluol dar, indem wir das aus *o*-Toluylsäurechlorid und Benzol gewonnene *o*-Tolylphenylketon mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirten, wobei wir ebenfalls einen flüssigen Kohlenwasserstoff erhielten, welcher den gleichen Siedepunkt zeigte. Unsere Versuche, die auf beide Weisen erhaltenen Körper durch Reactionen, wie Bromiren, Nitriren, Oxydiren u. s. w., in krystallisirte Substanzen überzuführen, waren vergeblich, indem hierbei stets nur ölige Substanzen erhalten wurden. Da der Weg des Abbaues demnach nicht zum Ziele führte, so beschränkten wir den Weg der Synthese. Wie der eine von uns gezeigt hat, sind unter Umständen auch aromatische Nitrokohlenwasserstoffe der Friedel-Crafts'schen Reaction zugänglich, und erschien es nicht unmöglich, dass *p*-Nitrobenzylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich mit *p*-Nitrotoluol unter Salzsäureaustritt zu dem dem Nitroamin entsprechenden Dinitrokörper condensiren konnte. Ein Versuch in dieser Richtung führte jedoch auch zu keinem Resultat. Wohl aber gelangten wir zum Ziele, als analog der Meyer-Wurster'schen Reaction

p-Nitrobenzylalkohol mit *p*-Nitrotoluol durch concentrirte Schwefelsäure condensirt wurde.

p-Nitrobenzylalkohol und *p*-Nitrotoluol.

Eine Mischung von 5 g *p*-Nitrobenzylalkohol und 7 g *p*-Nitrotoluol wurde mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure so lange im Oelbade auf 120—130° erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe reichliche Mengen eines in kaltem Alkohol schwer löslichen Körpers lieferte. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen, der hierbei entstandene Niederschlag zur Entfernung überschüssigen Nitrotoluols mit kaltem Alkohol verrieben und der ungelöst bleibende Antheil aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so hellgelbe Nadeln, welche bei 137—138° schmolzen und sich bei der Analyse als Dinitrobenzyltoluol erwiesen.

Analyse: Berechnet für $(\text{NO}_2)\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Procente: N 10.29.

Gef. » » 10.33.

Derselbe Körper wurde auch erhalten, als an Stelle des Nitrobenzylalkohols dessen Acetat verwandt wurde. Wir versuchten dann, ob nicht durch partielle Reduction nur einer Nitrogruppe das elektrolitische Reductionsproduct des *p*-Nitrotoluols daraus zu erhalten sei; bislang waren diese Versuche jedoch ohne Erfolg. Der Dinitrokörper wurde deshalb mit Zinnchlorür sofort zu dem Diamin reducirt. Da dieses selbst jedoch nicht sehr wohl charakterisirt ist, so führten wir dasselbe in der in unserer ersten Mittheilung angegebenen Weise in die Dioxyverbindung über und erhielten hierbei ein Phenol, welches sich in allen Eigenschaften mit dem auf elektrolitischem Wege erhaltenen vollkommen identisch erwies, so dass damit unsere frühere Annahme experimentell erwiesen war.

Auch auf einem anderen Wege gelang es uns noch, das Gleiche nachzuweisen, indem wir nämlich das elektrolitische Reductionsproduct direct aus *p*-Amidobenzylalkohol durch Condensation mit *p*-Nitrotoluol synthetisch darstellen konnten.

p-Amidobenzylalkohol und *p*-Nitrotoluol.

Eine Mischung von 1 g *p*-Amidobenzylalkohol mit 2 g *p*-Nitrotoluol wurde mit 8 ccm concentrirter Schwefelsäure einige Minuten auf 160—170° erwärmt. Giesst man das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit zu einem Brei von Krystallnadeln, welcher vollkommen dem auf elektrolitischem Wege erhaltenen gleicht. Das in derselben Weise wie in unserer ersten Mittheilung behandelte Reaktionsproduct lieferte beim Versetzen mit Alkali eine Base, welche sich in allen Eigenschaften mit dem elektrolitischen Reductionsproduct des *p*-Nitrotoluols identisch erwies. Was die weitere Constitution dieses Körpers anbelangt, so folgt aus der

Bildung von Anthracen aus dem entsprechenden Dioxykörper, dass die Hydroxylgruppe des Alkohols mit dem zur Methylgruppe des *p*-Nitrotoluols in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatom ausgetreten ist. Durch diese Reaction ist nicht nur die Constitution des letzteren aufgeklärt, sondern es folgt auch daraus der Mechanismus der elektrolytischen Reduction.

Aromatische Hydroxylaminderivate können demnach drei Arten von Umlagerung erleiden:

- 1) in *p*-Amidophenole,
- 2) in *o*-Amidophenole,
- 3) in Derivate des *p*-Amidobenzylalkohols.

Die oben beschriebene Condensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen wird in weiteren Fällen noch näher untersucht.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

525. G. Pulvermacher: Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbasids.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. November.)

Die in diesem Heft befindliche¹⁾ Abhandlung von Freund und Wischewiansky veranlasst mich, die bisher gewonnenen Resultate einer Untersuchung anzugeben, welche ich seit längerer Zeit unter gütiger Einwilligung von Hrn. Prof. Curtius begonnen habe. Weitere Collisionen auf dem Arbeitsgebiete sind durch eine mit Hrn. Dr. Freund getroffene Vereinbarung beseitigt worden.

Lässt man Seaföle auf Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unter Kühlung einwirken, so erhält man monoalkylirte Thiosemicarbazide von der Formel $CS < \begin{matrix} NHR \\ NH \end{matrix} . NH_2$.

So ist aus dem Phenylsenföle die mit dem von E. Fischer und Besthorn²⁾ dargestellten Phenylthiosemicarbazid $CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} . NHC_6H_5$ isomere Verbindung $CS < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH \end{matrix} . NH_2$ in Form messbarer sechseitiger Säulen vom Schmelzpunkt 140° erhalten worden.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3S$.

Procente: C 50.29, H 5.39, N 25.15, S 19.16.

Gef. » » 50.38, » 5.62, » 24.66, » 18.99.

¹⁾ S. 2877.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 324.

Die analogen Verbindungen sind bereits aus einigen Senfölen der Fettreihe gewonnen und analysirt worden.

Was die Nomenclatur derselben anlangt, so dürfte es sich empfehlen, unter Beibehaltung der von E. Fischer gewählten Bezeichnungsweise die Isomeren durch beigefügte Zahlen zu kennzeichnen. Schreibt man die Stammsubstanz, das Thiosemicarbazid, im Sinne folgenden Formel-

bildes: $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$, so ist der von E. Fischer und Besthorn

dargestellte Körper: 1. Phenylthiosemicarbazid, die neue Verbindung: 4. Phenylthiosemicarbazid zu benennen.

Die in Rede stehenden 4. Alkylthiosemicarbazide sowie ihre bisher dargestellten Derivate zeichnen sich durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Mit Aldehyden liefern sie Condensationsproducte, welche aus gleichen Molekülen der Componenten durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden sind.

Eigenartig gestaltet sich die Einwirkung von z. B. Ameisensäure. Während in der Methyl- und Allylreihe — in letzterer arbeitet auf meine Veranlassung Hr. stud. Hempel — unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zunächst die Formylverbindungen erhalten werden, geht bei Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen die Reaction in der Phenylreihe weiter, und man gelangt unter Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser zu einer sauerstofffreien Verbindung $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$, für welche demnach eine ringförmige Constitution angenommen werden muss. In ähnlicher Weise entsteht aus dem 4. Phenylthiosemicarbazid durch Behandlung mit Benzoylchlorid nicht ein Benzoylderivat, sondern eine um ein Molekül Wasser ärmere, sauerstofffreie Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$.

Ich hoffe, nach eingehendem Studium dieser Verbindungen in nicht allzulanger Zeit der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können und möchte mir nur durch vorstehende Angaben das ungestörte Weiterarbeiten nach der angedeuteten Richtung hin sichern.

528. F. Krafft und W. Vorster: Ueber Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid und Diphenylselenid.

(Eingegangen am 26. November.)

Da wir durch die Freundlichkeit des »Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim« über beträchtliche Mengen von Diphenylsulfon (Sulfo-benzid) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ verfügten, haben wir diese von Mitscherlich entdeckte Substanz der Einwirkung verschiedener Reagentien unterworfen, um von ihr zum Phenylsulfid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und gleich-

zeitig zu einer Reducionsmethode für die Sulfone zu gelangen. Im Schwefel fand sich sehr bald dasjenige Reagenz, mit Hilfe dessen man Sulfobenzid unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Phenylsulfid überführen kann, welches letztere so kiloweise darstellbar ist. Obwohl nun die erforderliche hohe Reactionstemperatur einer allgemeinen Anwendbarkeit des Schwefels bei minder beständigen Sulfonen hinderlich ist, so hätte man doch vielleicht nach Vorstehendem annehmen dürfen, dass die aufgeworfene Frage in Betreff der Reduction der Sulfone wenigstens im genannten Falle ihre experimentelle Beantwortung gefunden habe und dass der Sulfogruppe aller Sauerstoff beim Erhitzen mit Schwefel durch diesen entzogen worden sei. In Widerspruch zu einer solchen naheliegenden Erklärung trat aber bald die auffallende Wahrnehmung, dass gelber Phosphor trotz seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff das Diphenylsulfon selbst bei 250° ganz unverändert lässt.

Hiernach schien der obige Process wesentlich auf der eigenartigen Natur des Schwefelatoms zu beruhen, das im Gegensatz zum Phosphor leicht auf die ihm unter den verschiedensten Gesichtspunkten nahestehende Sulfogruppe einwirkt. Und es ergab sich in der That, dass auch das Selen, im periodischen System der Nachbar des Sauerstoffs und des Schwefels, wenn man es mit Diphenylsulfon, im Verhältniss von 1 Atom Selen zu 1 Molekül des Sulfons, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, der Sulfogruppe zwar nicht den Sauerstoff entzieht, wohl aber diese Gruppe vollständig verdrängt: man gelangt so, mit recht guter Ausbeute, vom Diphenylsulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ zum Phenylselenid $C_6H_5 \cdot Se \cdot C_6H_5$.

Dem Anscheine nach erfolgen diese Metamorphosen in der Art, dass Schwefel und Selen sich mit dem Sulfon zu leicht zersetzbaren Körpern, möglicherweise zu $C_6H_5 \cdot S_2O_2 \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot SeSO_2 \cdot C_6H_5$, verbinden und diese letzteren in der Wärme einer wie der andere alsbald unter Abtrennung von Schwefeldioxyd sich zersetzen, sodass im ersten Falle Phenylsulfid, im zweiten dagegen Phenylselenid resultirt. Eine Stütze findet diese Vermuthung über den vorliegenden Reactionsmechanismus weiter noch in der unten zu erwähnenden Beobachtung, dass Phenylsulfid beim Erhitzen mit Schwefel in Phenyldisulfid $C_6H_5 \cdot S_2 \cdot C_6H_5$ übergeht.

Einwirkung von Schwefel auf Sulfobenzid.

Das durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol gewonnene Sulfobenzid, ist offenbar wie auch andere aromatische Sulfone ein Condensationsproduct der zunächst entstehenden Benzolsulfosäure mit einem weiteren Molekül Benzol, nach der aus quantitativen Versuchen des Einen von uns sich ergebenden Endgleichung:

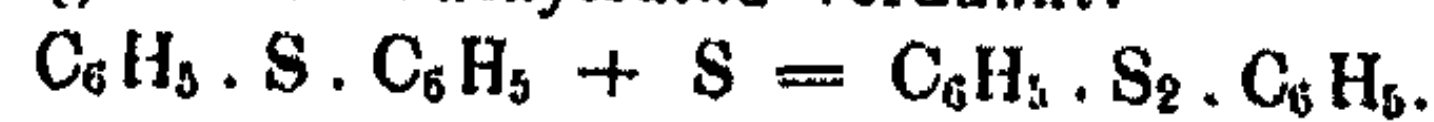


Eine Destillation und Auskochen des gepulverten Products mit Alkohol, besser noch eine Krystallisation aus demselben, genügen zur Reinigung des Sulfobenzids: es schmilzt dann bei 128° und siedet unter 18 mm bei 232.5°.

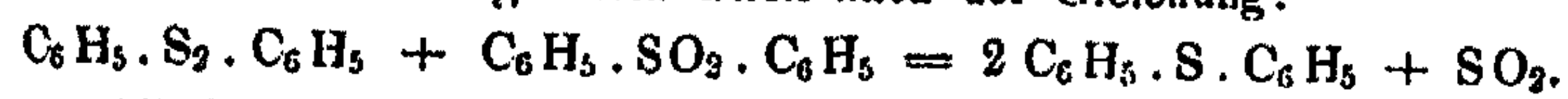
Erhitzt man Sulfobenzid (1 Mol.) mit Schwefel (1 Atom) in einer Retorte, und zwar unter gewöhnlichem Druck, dann erfolgt in der Nähe der Siedetemperatur bald lebhaftere Entwicklung von Schwefeldioxyd und der Process verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:



Destillirt man, sobald die Entwicklung von schwefeliger Säure nachgelassen hat, in die Vorlage über und rectificirt das entstandene Phenylsulfid sodann im stark luftverdünnten Raume, so erhält man daneben noch das höher siedende Phenyldisulfid vom Schmelzpunkt 60°. Wie ein Sonderversuch zeigte, ist dieses Phenyldisulfid ein secundäres Product, das seine Entstehung wohl nur der Anlagerung von Schwefel an das zuerst gebildete Phenylsulfid verdankt:



Durch Erhitzen von reinem Phenylsulfid mit Schwefel, nach den Gewichtsverhältnissen der vorstehenden Gleichung, während etwa 3 Stunden bis zum gelinden Sieden der Mischung erhält man nämlich ein Product, aus dessen unter 15 mm zwischen 185—205° siedender und theilweise erstarrender Hauptfraction das Phenyldisulfid sich in reichlicher Menge abscheiden lässt. Aus Weingeist umkrystallisirt hat es den richtigen Schmelzpunkt und destillirt unter 15 mm bei 190 bis 192° über. Natürlich ist bei Einwirkung des Schwefels auf Sulfobenzid, unter Anwendung der obigen Mengenverhältnisse, in Folge der Entstehung von Phenyldisulfid, eine äquivalente Menge von Sulfobenzid unangegriffen geblieben und in dem höchst siedenden Antheil des rohen Phenylsulfids enthalten. Man ist indessen im Stande, die Bildung des Phenyldisulfids und das Zurückbleiben vom Sulfobenzid selbst, bei der Umsetzung des letzteren mit 1 Atom Schwefel, zu vermeiden oder doch auf ein Minimum zu beschränken; denn gleiche Moleküle Phenyldisulfid und Sulfobenzid zersetzen sich schon bald, wenn man ihre Mischung im offenen Gefäss zu gelindem Sieden, also über 300°, erhitzt, zum weitaus grössten Theil nach der Gleichung:



Mit Rücksicht hierauf verfährt man zur möglichst vortheilhaften Umwandlung des Sulfobenzids durch Schwefel in Phenylsulfid folgendermaassen. Nachdem man Sulfobenzid und Schwefel, in den obigen Verhältnissen, während mehrerer Stunden erhitzt hat, lässt die Entwicklung von Schwefeldioxyd besonders auch deshalb nach, weil das nun schon vorwiegende Phenylsulfid (Sdp. 292°) die Siedetemperatur der Mischung soweit herabdrückt, dass die Reaction aufhört. Destillirt

man aber nunmehr das Phenylsulfid langsam ab, dann steigt allmählich der Siedepunkt des Rückstandes wieder, und es findet erneute Reaction und weitere Bildung von Phenylsulfid, namentlich auch im Sinne der letzten obigen Gleichung, statt. Solange dieses wiederum der Fall ist, destillirt man nicht weiter ab, sondern erhitzt nur bis zur Entwicklung von Schwefeldioxyd; erst wenn diese nochmals stockt, wird das neugebildete Phenylsulfid übergetrieben und mit dem ersten Destillat vereinigt. Durch nochmalige Wiederholung eines derartigen Verfahrens erhält man, bei sorgfältiger Abscnderung des Phenylsulfids, dieses aus dem Diphenylsulfon mit einer Ausbeute von etwa 75 pCt. der theoretisch möglichen und wird wahrscheinlich auch noch höhere Ausbeuten erzielen können.

Das Phenylsulfid bildete, übereinstimmend mit demjenigen anderer Darstellungen, ein farbloses, lauchartig riechendes Oel, das unter 16.5 mm bei 157—158° siedete und auch nach einigem Verweilen in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}S$

Procente: C 77.42, H 5.33.

Gef. » » 77.41, » 5.70.

Das spec. Gewicht des Phenylsulfids ergab sich zu $D_4 = 1.1300$; $D_{15.5} = 1.1175$, während Stenhouse, der die Substanz zuerst darstellte, die einfache Angabe 1.119 macht. Mit Brom gab auch das neue Präparat das in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierende Dibromphenylsulfid $(C_6H_4Br)_2S$ vom Schmelzpunkt 109.5°, das schon sowohl direct aus Phenylsulfid, wie auch aus Thioanilin, durch dessen Diazoverbindung hindurch, dargestellt worden ist (diese Berichte 7, 1165).

Einwirkung von Schwefel auf $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon.

Erhitzt man 10 Theile Dinaphtylsulfon, vom Schmelzpunkt 177°, mit 1 Theil Schwefel, so entweicht Schwefeldioxyd und bei vorsichtig geleiteter Reaction verläuft der Process nach der Gleichung:



Das Rohproduct ging unter 15 mm bei 292—300° über, während $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid unter demselben Druck bei 292—293° destillirt (diese Berichte 22, 821). Nach nochmaliger Rectification und dem Umkrystallisiren aus Alkohol mit etwas Schwefelkohlenstoff oder aus Amylalkohol wurden weisse, silberglänzende Blätter erhalten, vom Schmelzpunkt 151°, wie er für $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid angegeben ist.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}S$

Procente: C 83.91, H 4.89.

Gef. » » 83.95, » 4.89.

Die Umwandlung des Dinaphtylsulfons in Naphtylsulfid gelingt milder leicht und sicher, als diejenige des Diphenylsulfons in Phenylsulfid.

Ein Versuch, auch das Diparatolylsulfon $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$ vermittelst Schwefel ins entsprechende Sulfid überzuführen, scheiterte theils an der Unbeständigkeit dieses Sulfons, das schon beim längeren Sieden für sich Spaltung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Toluoldämpfen erleidet; theils daran, dass beim Erhitzen mit Schwefel alabald Einwirkung dieses letzteren auf die aliphatischen Seitenketten des Sulfons unter Verharzung und Entweichen von Schwefelwasserstoff erfolgt, der nebenher mit dem sich abspaltenden Schwefeldioxyd Wasser und Schwefel bildet. — Die Nothwendigkeit, bis zum Eintritt der Reaction, und daher sehr hoch zu erhitzen, verhinderte bisher auch die Umwandlung des Sulfons $m \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in sein Sulfid, indem hier zwar auch die Sulfogruppen durch Schwefel eliminirt wurden, jedoch unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls, wobei Phenylsulfid, Phenylmercaptan und Phenyldisulfid als Endproducte auftraten. Bei der Annahme eines so complicirten Reactionsmechanismus, wie er oben in Vorschlag gebracht wurde, hat es nichts Befremdendes, dass vorläufig die Reaction nur für die beständigsten Sulfone zu dem gewünschten Ergebniss führte. Zu versuchen bleibt übrigens, ob nicht die oben angegebene Wechselwirkung zwischen einem Disulfid und einem Sulfon mitunter die Gewinnung des entsprechenden Sulfids gestattet.

Da das Erhitzen mit Schwefel in einzelnen Fällen den Uebergang vom Sulfon zum Sulfid ermöglicht, in anderen dagegen nicht, schien es angezeigt, auch die so stark reducirende Fähigkeit des Phosphors zum gleichen Zweck zu erproben. Rother Phosphor wirkte indessen bei 200° nicht auf Sulfobenzid ein, und als sodann gelber Phosphor zur Anwendung gebracht wurde, war auch mit diesem selbst bei 250° eine Reduction des Sulfons nicht erkennbar. Wie bereits oben dargelegt wurde, gab dieses negative Resultat mit Phosphor die Veranlassung, versuchsweise die Einwirkung des Selens auf Sulfobenzid zu prüfen. Das Ergebniss dieses Versuchs war ein recht interessantes.

Diphenylselenid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$, durch Erwärmen von Diphenylsulfon mit Selen.

Erhitzt man Diphenylsulfon (1 Mol.) in einem Destillirkolben mit einem Atom rothem, durch schweflige Säure gefälltem Selen, dann geht dieses letztere zunächst in seine graue metallische Modification über, und löst sich, sobald dieselbe geschmolzen ist, im verflüssigten Sulfon auf. Erhitzt man nun weiter bis zur reichlichen Entwicklung von Schwefeldioxyd und destillirt nach einigen Stunden beim Nachlassen der Gasentwicklung vorsichtig ab, dann besteht das gelbrothe ölige Destillat fast nur aus Diphenylselenid. Im Kolben bleiben noch unangegriffenes Diphenylsulfon und Selen, wahrscheinlich auch Diphenyldiselenid zurück, die nach Entfernung des flüchtigeren Selenids

und in Folge der hierdurch wieder steigenden Siedetemperatur des Kolbeninhalts aufs Neue in Reaction treten, was man mit Rücksicht auf die Ausbeute durch nochmaliges Erhitzen bis zur Entwicklung von Schwefeldioxyd, genau so wie beim Schwefelversuch, zu berücksichtigen hat. Erst hierauf destillirt man auch den Rest über. Der Process, dessen muthmaassliche Zwischenproducte vielleicht nur schwer zu isoliren sind, vollzieht sich mit einer Ausbeute von mindestens 60—70 pCt. an Selenid nach der Endgleichung:



Das gebildete Diphenylselenid lässt sich sehr leicht durch wiederholte Rectification im luftverdünnten Raume von constantem Siedepunkt und rein erhalten. Es bildet dann ein vollkommen farbloses, stark lichtbrechendes Oel und gleicht in seinen äusseren Eigenschaften dem Phenylsulfid in jeder Hinsicht. Unter einem Druck von 16.5 mm destillirte es scharf bei 167°, während Phenylsulfid unter genau denselben Umständen bei 157—158° überging. Während ferner Phenylsulfid unter gewöhnlichem Druck bei 292.5° siedete, kochte Phenylselenid bei 301—302°. In Wasser ist das Phenylselenid so gut wie unlöslich; mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältniss; völlig rein besitzt es einen nur schwachen Geruch, wie das übrigens auch für Phenylsulfid der Fall ist. Das specifische Gewicht des reinen Phenylselenids ergab sich zu $D_0 = 1.3712$; $D_{15.2} = 1.3561$; ein noch nicht ganz reines Präparat hatte $D_0 = 1.3696$. Durch sein specifisches Gewicht unterschied sich mithin das Selenid sehr deutlich vom Sulfid. Der selenhaltige Körper wurde mit Hülfe von Bleichromat verbrannt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Se}$

Procento: C 61.80. H 4.29.

Gef. " " 61.79, " 4.58.

Der naheliegende Analogieversuch, Erhitzen von Tellur mit Sulfobenzid, ergab kein Resultat, anscheinend in Folge der hohen Schmelztemperatur des Tellurs. Zwar schmilzt dieses, in seiner »amorph« und pulverförmigen Modification zur Anwendung gebracht, unter dem stark erhitzten Sulfobenzid alsbald zu einem metallischen Regulus zusammen, dieser liegt aber wirkungslos in dem bei etwa 380° siedenden Sulfobenzid da, und ändert das Tellur dann auch nach dem nochmaligen Pulverisiren sein passives Verhalten nicht.

Phenylselenidbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$, und Phenylselenoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$.

Während das Phenylsulfid durch Brom in der Kälte sofort substituirt wird, zeigt das Phenylselenid ein hiervon ganz abweichendes Verhalten. Lässt man Brom zu der kalten ätherischen oder alkoholischen Lösung des Phenylselenids zutropfen, dann scheidet sich bei nicht zu

starker Verdünnung fast sofort ein prächtig orangerother, nadligkrystallinischer Niederschlag aus. Sowohl die unmittelbar erhaltenen, wie auch die aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Nadeln zeigen unter dem Mikroskop die Gestalt vierseitiger Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen. Beim Erwärmen schmilzt dies Bromproduct unter Zersetzung gegen 140° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}SeBr_2$

Procente: C 36.69, H 2.55.

Gef. » » 35.70, » 2.76.

Das Gesamtverhalten dieser Substanz zeigt, dass kein im aromatischen Ring bromirtes Product vorliegt, sondern dass sie als Phenylselenidbromid, $(C_6H_5)_2SeBr_2$, aufzufassen ist. Verwendet man auf ihre Darstellung mehr als zwei Atome Brom, so wirkt der Ueberschuss desselben kaum ein. Da jedoch die Analyse das Bromid von einem nur um zwei Wasserstoffatome ärmeren Disubstitutionsproducte kaum unterscheiden lässt, wurde zur Controlle seiner Zusammensetzung ein quantitativer Darstellungsversuch des Bromids ausgeführt. Hierbei lieferte 2.1 g Phenylselenid, in ätherischer Lösung mit abgewogenen Brommengen successive behandelt, bis keine Fällung mehr eintrat, 3.3 g des orangerother, sehr schwer löslichen Additionsproducts, also 93 pCt. der theoretischen Ausbente im Sinne der Gleichung: $(C_6H_5)_2Se + Br_2 = (C_6H_5)_2SeBr_2$. Verbraucht wurden insgesamt 1.75 g Brom, oder, auf die Gleichung berechnet, 120.7 pCt. der theoretisch nothwendigen Menge. Dieses Brom hätte aber nur 2.16 g eines Körpers $(C_6H_4Br)_2Se$ liefern können. Zieht man noch die unvermeidlichen Bromverluste, sowie den verbleibenden kleinen Bromüberschuss in Betracht, so entscheidet der Versuch, bei welchem ausserdem kein Bromwasserstoff entbunden wurde, vollkommen zu Gunsten eines Additionsproducts.

Das Phenylselenidbromid wurde schon beim Kochen mit Wasser, Aethyl- oder Isobutylalkohol zersetzt; aus Wasser schied sich beim Abkühlen eine weisse, milchige Trübung aus, an deren Stelle jedoch nach einiger Zeit wieder die orangefarbenen Prismen des Selenidbromids traten, diesmal zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt. Am glatteiten verläuft jedoch die Zersetzung des Bromids durch Alkalien. Uebergiesst man eine Probe der Substanz unter dem Mikroskop mit mässig verdünnter Natronlauge, so gehen die orangerothern Prismen alsbald in farblose compactere Kryställchen von anscheinend rhomboëdrischem Habitus über. Erwärmt man das Selenidbromid mit stark verdünnter Natronlauge, dann bleibt auch nach dem Erkalten Alles gelöst und erst auf Zusatz von concentrirter Natronlauge erfolgt eine reichliche farblose krystallinische Ausscheidung. Hiernach wurde die Zersetzung des Bromids so ausgeführt, dass man es in der Kälte allmählich, unter Vermeidung starker Wärmeentwicklung, mit einem

Ueberschuss von 15procentiger Natronlauge verrieb und schliesslich ganz gelinde erwärmte. Nach dem Erkalten wird die wässrige Lauge abgesaugt, der Rückstand getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Analyse des im Vacuumexsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten und gegen 113—114° nahezu scharf schmelzenden Präparats führte zur Formel eines Phenylselenoxyds, $(C_6H_5)_2SeO$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}SeO$

Procente: C 57.83, H 4.01.

Gef. » » 57.61, » 3.89.

Die Ausbeute an trockenem Selenoxyd ist eine nahezu theoretische. Der etwa einen Tag an der Luft gelegene, wie auch der aus wässrigen Lösungen gewonnene Körper schmolz in der Regel schon bei etwa 75—76°, indem das in beschränktem Maasse hygroskopische Selenoxyd dann wasserhaltig ist. Der Procentgehalt an Wasser hängt von den äusseren Umständen ab sowie von der Beschaffenheit des Selenoxyds, das bei Wasseraufnahme zusammenbackt, und schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen um den für ein Hydrat mit 1 H_2O geforderten Betrag. Ein- bis zweitägiges Verweilen im Vacuumexsiccator genügen zum Trocknen der Substanz (s. o.).

Nicht uninteressant ist das Verhalten des Phenylselenoxyds $(C_6H_5)_2SeO$ bei höheren Temperaturen. Erhitzt man es im Probierrohr über der directen Flamme, so tritt schwache Verpuffung unter röthlicher Lichterscheinung ein und man erhält ein öliges Product; erwärmt man aber in einer Kohlendioxydatmosphäre und im Oelbad vorsichtig auf 230—240°, dann erfolgt der Zerfall des Selenoxyds auch ohne lebhaftere Anzeichen; am glattesten vollzieht sich jedoch seine Spaltung, wenn man kleine Mengen des Oxyds (1—2 g) bei stark vermindertem Druck destillirt. Es geht dann, bisweilen unter sehr heftiger plötzlicher Gasentwicklung, ein Oel über, welches den genauen Siedepunkt und alle Eigenschaften des Diphenylselenids besitzt; die Identität mit letzterem wurde auch durch Ueberführung in das Selenidbromid bestätigt. Hiernach zerfällt das Phenylselenoxyd in der Wärme, unter günstigen Bedingungen recht glatt, in Phenylselenid und Sauerstoff.

Das Phenylselenoxyd ist ein Körper mit basischen Eigenschaften, obwohl diese nicht stark hervortreten, wie schon aus dem leichten Zerfall (s. o.) des Selenidbromids im gelösten Zustande sich ergibt. Versetzt man die wässrige Lösung des Phenylselenoxyds mit überschüssiger Salzsäure, dann wird ein krystallinisches Dichlorid ausgefällt, oder krystallisirt auch, bei vorsichtigem Salzsäurezusatz, in schön glänzenden Prismen aus. Dieses Diphenylselenidchlorid $(C_6H_5)_2SeCl_2$ schmilzt im Capillarröhrchen bei mässig raschem Erhitzen des Bades meist ziemlich scharf bei 179—180°; bei sehr langsamem Erwärmen schon einige Grade tiefer, bei raschem aber erst

etwas höher, indem sein Schmelzen von einer Zersetzung unter Gasentwicklung begleitet wird. Analysirt wurde ein in etwas grösserer Menge ausgefälltes Präparat; die Zahlen beweisen hinlänglich dessen Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}SeCl_2$

Procente: C 47.89, H 3.29.

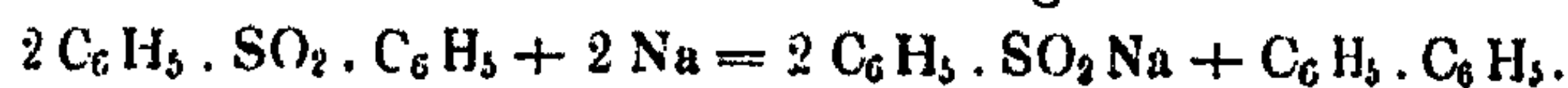
Gef. » 46.78, » 3.57.

Versuche, das Phenylselenid durch Oxydation, beispielsweise mit Kaliumbichromat in Eisessiglösung, in ein »Selenon« umzuwandeln, entsprechend der Ueberführung des Phenylsulfids in Phenylsulfon (Sulfobenzid), ergaben gleichfalls Phenylselenoxyd, das durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt seines Chlorids (180°) identificirt wurde. Es fragt sich, ob das gesuchte Selenon nicht doch auf geeignetem Wege darstellbar ist, oder ob seine Bildung in Folge der lockeren Bindung des Sauerstoffs an das Selen, überhaupt auf Schwierigkeiten stösst.

Auch zu anderen Versuchen erscheint das leicht zugängliche Phenylselenid sehr wohl geeignet. —

Spaltung des Diphenylsulfons durch Natrium.

Die nachstehenden Versuche waren die ersten, welche zur Reduction des Diphenylsulfons angestellt wurden und mögen deshalb hier noch Erwähnung finden. Während das Sulfon aus seinem Gemenge mit Zinkstaub unverändert abdestillirt, wird es von Natrium verhältnissmässig leicht und rasch angegriffen; jedoch erfolgt auch hierbei keine Reduction des Diphenylsulfons, vielmehr wird dasselbe in benzolsulfinsaures Salz und Diphenyl gespalten. Nachdem die in heisser Toluollösung vorgenommenen Versuche bei Anwendung von zunächst vier, dann von nur zwei Atomen Natrium auf ein Molekül des Sulfons gezeigt hatten, dass ein Theil des Natriums unangegriffen blieb, erwies sich die Spaltung des Sulfons als vollständig schon mit einem Atom Natrium auf ein Sulfonmolekül. Der Process, welcher bequem die Darstellung grösserer Mengen Benzolsulfinsäure gestattet, verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:



Zur Gewinnung von benzolsulfinsaurem Salz löst man Sulfobenzid in 3—4 Theilen heissen Xylols, und trägt in diese Lösung allmählich feinzerteiltes Natrium ein, wie man es durch Schmelzen des abgewogenen Metalls unter Steinöl und Schütteln während des Wiedererstarrens bekommt. Auf 1 Molekül Sulfon verwendet man 1 Atom Natrium. Die Luft verdrängt man aus dem Reaktionskolben durch einen Strom von trockenem Kohlenoxyd. Die feinen Natriumkugeln wirken bei etwa 140° sofort energisch auf das gelöste Sulfon ein, indem sie sich mit einer dunkelbraunen Kruste bedecken, die sich

alsbald stark aufbläht. Um das eingeschlossene Metall wieder blosszulegen, und ein Zusammenbacken der Masse zu verhindern, genügt häufiges Umschütteln des Kolbens. Nach dem Eintragen des Natriums erhitzt man noch 1–2 Stunden. Das erkaltete, natriumfreie Reaktionsgemisch wird mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt, und die von einem harzigen Nebenproduct abfiltrirte wässrige Lösung auf dem Wasserbad in einer Kohlendioxydatmosphäre eingeengt.

Die bis zur beginnenden Krystallisation beim Erkalten concentrirte Lösung des Natriumsalzes wurde, unter Abkühlung durch eine Kältemischung, mit Salzsäure in kleinen Mengen versetzt, worauf sie zu einem Krystallbrei von Benzolsulfinsäure erstarrte. Diese letztere schmolz nach dem Umkrystallisiren aus einer zur völligen Lösung ungenügenden Wassermenge bei etwa 80°, und nach nochmaliger Krystallisation bei 83–84°. In seinen Eigenschaften stimmte das Präparat mit den über Benzolsulfinsäure vorliegenden Angaben ¹⁾ ganz überein. Das für den analytischen Nachweis dieser Säure geeignete Zinksalz liess sich am leichtesten rein erhalten durch Verreiben der frisch dargestellten Säure mit Zinkcarbonat und wenig Wasser, Ausziehen der Masse mit viel siedendem Wasser und Eindampfen. Die ausgeschiedenen feinen glänzenden Nadeln besaßen einen Krystallwasser- und Zinkgehalt entsprechend der Formel $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2Zn + 2H_2O$.

Als zweites Product der Natriumspaltung des Sulfobenzids konnte in der Xylollösung nach dem vorsichtigen Abdestilliren des Xylols Diphenyl nachgewiesen werden, durch den Schmp. 71°, den Sdp. 254° und seine übrigen Eigenschaften leicht zu erkennen. Jedoch entsprach die Menge dieses Kohlenwasserstoffs nicht ganz der von obiger Gleichung geforderten, was mit dem meist nicht unbedeutlichen Auftreten eines eigenthümlichen, in Xylol und Wasser nicht löslichen harzartigen Körpers in Zusammenhang zu stehen scheint.

Die Natriumspaltung des Sulfobenzids entspricht in theoretischer Hinsicht der Wurtz-Fittig'schen Reaction, speciell der Umwandlung von Jodbenzol in Diphenyl, und hat mit jener in ihrem Verlauf eine unverkennbare äussere Aehnlichkeit.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

¹⁾ Kalle, Ann. d. Chem. 119, 153; Otto, diese Berichte 9, 1584.

527. F. Krafft und A. Roos: Ueber Sulfonsäureester. II.

(Eingegangen am 22. November.)

Das Verhalten der Sulfonsäurealkylester gegen Alkohole in der Wärme ist ein ganz eigenthümliches und erscheint von besonderem Interesse, da man nur bei dessen Kenntniss die Gewinnung solcher Ester mit einiger Sicherheit in der Hand hat.

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über Sulfonsäurealkylester haben wir dargelegt, dass man, entgegen älteren Angaben, diese Substanzen ganz allgemein und leicht erhält »durch Auflösen von Sulfochloriden im mehrfachen Gewichte des betreffenden Alkohols in der Kälte und einfaches Stehenlassen der Mischung in einem kühlen Raume, bis der Geruch nach Sulfochlorid ganz verschwunden ist. Erwärmung hat man hierbei möglichst zu vermeiden.« Hierzu ist weiter zu bemerken, dass auch beim Erwärmen der Sulfochloride mit den ersten Gliedern der Methylalkoholreihe im Ueberschuss ebenfalls ganz allgemein Umsetzung erfolgt; wenn indessen genügend lange oder hoch erhitzt wurde, enthält das Product ausnahmslos keine Sulfonsäureester mehr, sondern nur freie Sulfosäuren.

Einwirkung von Methylalkohol auf β -Naphthalinsulfochlorid in der Wärme.

Durch mehrtägiges Stehen mit Methylalkohol in der Kälte geht nach unseren früheren Angaben das β -Naphthalinsulfochlorid in den β -Naphthalinsulfonsäuremethylester über, den man durch Eingiessen der Lösung in Wasser sofort annähernd rein (vom Schmelzpunkt 54°) gewinnen kann. Anders wirken dagegen die beiden erstgenannten Substanzen in der Wärme auf einander ein. In Einschmelzröhren wurden je 5 g β -Naphthalinsulfochlorid und 4 g Methylalkohol während mehrerer Stunden auf $110-120^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren, in denen starker Druck war, und dem Verjagen des Methylalkohols durch gelindes Erwärmen im Vacuum schied sich im Vacuum-exsiccator ein kaum gefärbter, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt circa 123° aus. Derselbe wurde nicht nur von Alkohol ausserordentlich leicht aufgenommen, sondern löste sich auch in Wasser sehr reichlich und mit stark saurer Reaction. Diese Lösung zersetzte Carbonate mit Leichtigkeit. Dagegen war der Körper auch im Vacuum nicht destillirbar, sondern erlitt beim stärkeren Erhitzen alsbald tiefgehende Zersetzung. Bei näherem Zusehen ergab sich bald die Identität dieses Products mit β -Naphthalinsulfosäure.

Eine Analyse, welche mit dem stets vor Feuchtigkeit geschützten und im gewöhnlichen Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrockneten,

¹⁾ Diese Berichte 25, 2255.

hygroskopischen Präparate sorgfältig ausgeführt wurde, lieferte Zahlen, die gut auf die Formel $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ stimmen.

Analyse: Ber. für $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_3\text{H}$

Procente: C 53.09, H 4.43.

Gef. » » 53.15, » 4.75.

Die Wasserbestimmung dieses Hydrats geschah durch 10- bis 12stündiges Erwärmen im heizbaren Vacuum (15 mm), auf 80—85°.

Analyse: Ber. für Austritt von H_2O aus $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

Procente: 7.96.

Wasserverlust: Gef. » 8.06 und 7.94.

Während der Schmelzpunkt der im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure bei 124 bis 125° gefunden wurde (derselbe ist wegen Wasseraustritts nur annähernd bestimmbar), schmolz die wasserfreie Säure $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_3\text{H}$ schon bei 100—102°.

Das Baryumsalz verlor in der Wärme 3.35 pCt. Wasser und enthielt 23.93 pCt. Baryum, während sich für $\beta\text{-(C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ein Wasserverlust von 3.16 pCt. und ein Baryumgehalt von 24.06 pCt. berechnete. Das Calciumsalz verlor bei 140° nichts von seinem Gewicht und enthielt 8.66 pCt. Calcium, während der Formel $(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.SO}_3)_2\text{Ca}$ 8.79 pCt. Calcium entsprechen. Diese Befunde, ebenso die Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften beider Salze, stimmen mit den über die β -Naphtalinsulfonate vorliegenden Angaben überein. Somit geht das β -Naphtalinsulfochlorid beim Erhitzen mit Methylalkohol glatt in seine Sulfosäure über. Ein besonderer Versuch zeigte, dass dieselbe Umwandlung auch schon ohne Anwendung von Druck sich vollzieht; denn nach etwa zehnstündigem Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Methylalkohol auf 50° war das β -Naphtalinsulfochlorid ebenfalls so gut wie vollständig in die in Wasser lösliche, durch ihr Barytsalz leicht identifizierbare Sulfosäure umgesetzt worden. Hieraus ergibt sich, dass bei der Darstellung eines Sulfonsäuremethylesters aus dem Sulfochlorid mittels des Alkohols schon die Anwendung solcher mässiger Wärmegrade für die Ausbeute sehr nachtheilig werden kann und dass man die Mischung oder Lösung von Sulfochlorid mit dem Alkohol zweckmässig in einem recht kühlen Raume stehen lässt.

Einwirkung von Aethylalkohol auf β -Naphtalinsulfochlorid und β -Naphtalinsulfonsäureester in der Wärme.

Nach dem Obigen bekommt man aus denselben Materialien, einem Sulfochlorid mit Alkohol, sogar bei Innehaltung derselben Verhältnisse, in der Kälte den Sulfonsäureester, während in der Wärme die freie Sulfonsäure resultirt. Das nähere Studium dieser Beobachtungen hat nun gezeigt, dass diese je nach den wechselnden Temperatur-

bedingungen abweichenden Versuchsergebnisse auf dem Stattfinden von zwei nach einander verlaufenden Reactionsphasen beruhen: dass nämlich der Sulfonsäureester stets als erstes Product entsteht und hierauf aus ihm durch Einwirkung von überschüssigem Alkohol die freie Sulfosäure neben einem Alkyläther gebildet wird. Einige mit Aethylalkohol — der zu bequemer fassbaren Producten, wie der Holzgeist führt — angestellte Versuche bestätigen diese Auffassung.

Zunächst wurden 10 g β -Naphthalinsulfochlorid mit 30 g Aethylalkohol mehrere Stunden auf $130-135^\circ$ erhitzt, worauf kein merklicher Druck im Rohr sich zeigte. Ueber der auch hier wiederum gebildeten, dunkel gefärbten Sulfosäure befand sich indessen eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Nachdem der ganze Röhreninhalt in einen Destillirkolben gebracht worden war, ging schon bei gelindem Erwärmen eine Flüssigkeit genau bei 35° über, die sich als reiner Aethyläther erwies. Im Wesentlichen war der Process nach den beiden folgenden Gleichungen verlaufen:

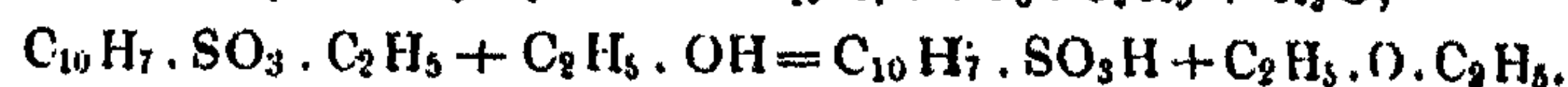


Da jedoch der nach der ersten Gleichung frei werdende Chlorwasserstoff — welcher die Bildung von Chloräthyl veranlasst, das bei einem weiteren Versuch im offenen Gefäss leicht zu beobachten war — die Ursache der Aetherbildung hätte sein können, wurde die Richtigkeit der zweiten Gleichung durch einen besonderen Versuch geprüft. Auf die bereits früher beschriebene Art gewonnener β -Naphthalinsulfosäureäthylester wurde mit überschüssigem Alkohol im Einschmelzrohr auf 160° erhitzt. Hierbei bildete sich in der That Aethyläther in reichlicher Menge, das zurückbleibende Product war vollständig in Wasser löslich und erwies sich als freie Naphthalinsulfosäure. Somit zerlegt der Alkohol zweifellos den Naphthalinsulfosäureäthylester nach der letzten der vorstehend angegebenen Gleichungen.

Jedoch erklärte diese Gleichung noch nicht den »Wassergehalt« der gebildeten β -Naphthalinsulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, wie derselbe im ganz analogen Falle mit Methylalkohol oben analytisch nachgewiesen worden ist; ebensowenig aber liess dieser Wassergehalt sich unter den beobachteten Vorsichtsmaassregeln bei der Arbeit auf die Hygroskopicität der Sulfosäure zurückführen. Dieser Umstand legte nun die weitere Vermuthung nahe, dass die in erster Linie gebildete, krystallwasserfreie Sulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, noch weiter wasserentziehend und mithin zugleich ätherbildend auf den Alkohol eingewirkt haben müsse.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden nunmehr 8.36 g im heizbaren Vacuum getrockneter wasserfreier Sulfosäure, β - $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$,

zusammen mit 2 Molekülen = 5 g Aethylalkohol während 6 Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Bei der Erwärmung des Reactionproducts im Fractionirkolben war auch hier das Resultat eine Flüssigkeit, die bei 35° destillirte und an ihren Eigenschaften mit Sicherheit als Aethyläther erkannt wurde. Zahlreiche, seitdem durch den Einen von uns (F. K.) mit Sulfosäuren ausgeführte Versuche lassen nicht den geringsten Zweifel daran, dass die Sulfosäure in diesem Falle nach Art der Schwefelsäure ätherisirend auf den Alkohol eingewirkt hatte, und dass die Aetherbildung das Ergebniss eines in zwei Phasen verlaufenden Processes war, im Sinne der Gleichungen:



Einwirkung von Aethylalkohol auf Benzolsulfochlorid und Benzolsulfosäureäthylester in der Wärme.

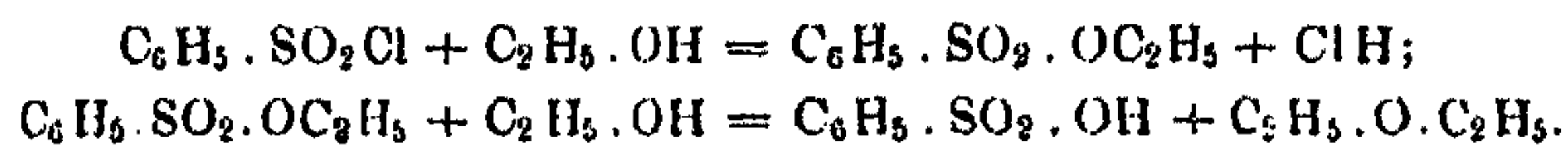
Um festzustellen, dass das Verhalten der Naphtalinsulfonsäureester gegen Alkohole den Sulfonsäureestern allgemeiner zukomme, wurden weiterhin einige Versuche mit dem Chlorid und dem Ester der Benzolsulfosäure ausgeführt. Zuvörderst sei daran erinnert, dass nach unseren früheren Angaben auch das Benzolsulfochlorid mit Alkoholen in der Kälte bei mehrtägigem Stehenlassen ziemlich glatt die entsprechenden Ester liefert.

Benzolsulfochlorid (5 g) und Methylalkohol (0.86 g) wurden im Verhältniss gleicher Moleküle unter Druck während mehrerer Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten der Einschmelzröhre entwich bei deren Oeffnen ein brennbares Gas, das theilweise aus Chlormethyl bestand. Der Röhreninhalt war in Wasser nicht vollständig löslich und enthielt noch unzersetztes Sulfochlorid. Nach längerem Stehen des gelösten Theils der Reactionsmasse im Exsiccator krystallisirte in der Kälte Benzolsulfosäure aus, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 42—47° lag.

Bringt man einen Ueberschuss von Methylalkohol oder auch viel Aethylalkohol zur Anwendung, so geht übrigens das Benzolsulfochlorid schon unter gewöhnlichem Druck nach mehrstündigem Erwärmen vollständig in Benzolsulfosäure über; mit Aethylalkohol entstand reichlich Aether, und als Nebenproduct wurde auch Chloräthyl beobachtet.

Der gebildete Aether verdankte auch hier seine Entstehung wesentlich der Zerlegung von Benzolsulfosäureäthylester, als intermediärem Zwischenproduct, durch Alkohol in der Wärme. Dieses ergibt sich aus Folgendem: 5 g des rein dargestellten Esters wurden mit 5 g Aethylalkohol im Einschmelzrohr während etwa 6 Stunden auf 150° erhitzt. Es fanden sich dann in der Einschmelzröhre zwei Schichten, deren obere leicht mit Aethyläther zu identificiren war, während die untere aus Benzolsulfosäure bestand.

Die Versuche zeigen also, dass auch das Benzolsulfochlorid durch Aethylalkohol in der Wärme, im Sinne der beiden nachfolgenden Gleichungen, in Benzolsulfosäure übergeführt wird:



Schliesslich mag noch betont werden, dass der vorstehend festgestellte Mechanismus der Umwandlung von Sulfochloriden in die Sulfosäuren, beim Erhitzen mit Alkoholen, keineswegs selbstverständlich ist. Vielmehr könnte z. B. die oberflächliche Betrachtung des Versuchs, wie er zuerst mit β -Naphthalinsulfochlorid und Methylalkohol angestellt wurde, und wobei sich neben Naphthalinsulfosäure beim Öffnen des Einschmelzrohres das leicht kenntliche Methylchlorid (zunächst unter Nichtbeachtung des hierbei gleichfalls entstehenden Dimethyläthers) hatte wahrnehmen lassen — sehr leicht zur Aufstellung der nachfolgenden, freilich unrichtigen Gleichung für den Reactionsverlauf verleiten:



Es wurde dagegen oben bereits angedeutet, dass Chlormethyl, Chloräthyl u. s. f. nur secundäre Nebenproducte sind (aus den Alkoholen und der freiwerdenden Salzsäure, die bei der Darstellung von Sulfonsäurealkylestern aus Sulfochloriden in der Kälte leicht als freie Säure zu beobachten ist). Zudem würde diese letzte Gleichung ausser Stande sein, die Entstehung der krystallwasserhaltigen Sulfosäure in ungezwungener Weise zu deuten.

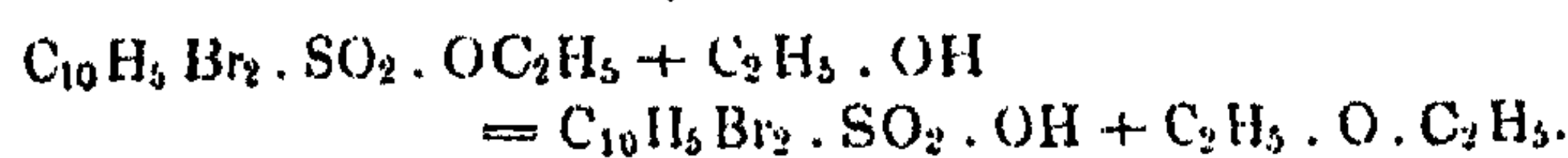
Einwirkung von Alkohol auf 1,4-Dibromnaphthalinsulfochlorid in der Wärme.

Eine Reihe von Beobachtungen, völlig analog den bei Benzol- und Naphthalinsulfosäure gemachten, deren Aufzählung deshalb hier zu weit führen würde, berechtigt uns zu dem Schlusse, dass alle Sulfochloride gegen die Anfangsglieder der Holzgeistreihe ein übereinstimmendes Verhalten zeigen. Selbstverständlich hängen sowohl die Umwandlung des Sulfochlorids in den Sulfonsäureester, wie auch diejenige der letzteren in die freien Sulfosäuren von der Reactionsfähigkeit der Sulfochloride und der Alkohole ab: und demnach werden in einzelnen Fällen die Sulfonsäureester beständiger und leichter zugänglich sein, wie in anderen.

In diesem Sinne von Interesse sind Beobachtungen Armstrong's und Rossiter's über die Darstellbarkeit einiger Dibromnaphthalinsulfonsäureester (diese Berichte 25, Ref. 749). Mit Rücksicht auf unsere obige verallgemeinernde Schlussfolgerung schien es uns indessen zweckmässig, in einem der von den Genannten untersuchten Fälle noch besonders zu erweisen, dass beim Erwärmen von Sulfochloriden

mit Alkoholen nicht nur mitunter die Sulfonsäureester, mitunter aber durch »vollkommene Verseifung des Sulfochlorids« nur die freien Sulfosäuren entstehen: sondern dass auch bei den Dibromnaphthalinsulfochloriden stets die beiden von uns zuverlässig ermittelten Reactionsphasen, als successive stattfindend, beobachtet werden können.

1,4-Dibromnaphthalin vom Schmp. 82–83° wurde in das bei 120° schmelzende 1,4-Dibromnaphthalinsulfochlorid, $C_{10}H_6Br_2 \cdot SO_2Cl$, übergeführt. Nach der vorliegenden Angabe zeichnet sich dieses durch die schnelle und glatte Art aus, in welcher es durch Kochen mit wasserfreiem Alkohol in den Sulfonsäureäthylester übergeht. Wir können zwar vollkommen bestätigen, dass die erwähnte Umsetzung sehr leicht gelingt, allein bei mehreren Versuchen ist es uns niemals geglückt, die Ueberführung des Sulfochlorids in den Ester in der Wärme so zu bewerkstelligen, dass dabei nicht schon kleinere oder grössere Mengen des Esters durch weitergehende Einwirkung des Alkohols in die Sulfosäure umgewandelt worden wären. Setzt man das Erhitzen von 1,4-Dibromnaphthalinsulfochlorid und überschüssigem Alkohol auf dem Wasserbade überhaupt eine gewisse, gar nicht sehr lange Zeit fort, dann erhält man auch hier gar keinen Ester mehr, sondern nur die wasserlösliche Sulfosäure. Die aus dem Sulfochlorid freigewordene Salzsäure spielt bei dieser Zersetzung des zunächst entstandenen Esters keine wesentliche Rolle; denn wenn man den rein dargestellten 1,4-Dibromnaphthalinsulfonsäureester vom Schmelzpunkt 156–157° mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr erhitzt, zerfällt er, wie der Versuch uns zeigte, vollständig in Sulfosäure und den leicht zu identificirenden Aethyläther, nach der Gleichung:



Sowohl die direct beim Erwärmen von 1,4-Dibromnaphthalinsulfochlorid mit Alkohol erhaltene, gut krystallisirende Dibromnaphthalinsulfosäure, wie auch die beim Erhitzen des gereinigten Dibromnaphthalinsulfonsäureesters mit Alkohol im Rohr entstandene, wurden zur Identificirung in die Barytsalze übergeführt, die aus sehr viel heissem Wasser in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln anschossen.

In einem Falle verlor das lufttrockene Barytsalz bei 110° 4.26 pCt. Wasser und enthielt sodann 15.64 pCt. Baryum; im anderen Falle betrug der Wasserverlust 4.13 pCt., und das trockene Salz enthielt 15.4 pCt. Baryum. Für $(C_{10}H_6Br_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ berechnen sich 3.99 pCt. Wasser und für das wasserfreie Salz 15.8 pCt. Baryum.

Das 1,4-Dibromnaphthalinsulfochlorid verhält sich gegen Alkohol somit genau wie alle übrigen von uns untersuchten Sulfochloride. —

Die Zersetzbarkeit der Sulfonsäurealkylester durch Alkohole in der Wärme unterscheidet diese ganze Körperklasse scharf von den

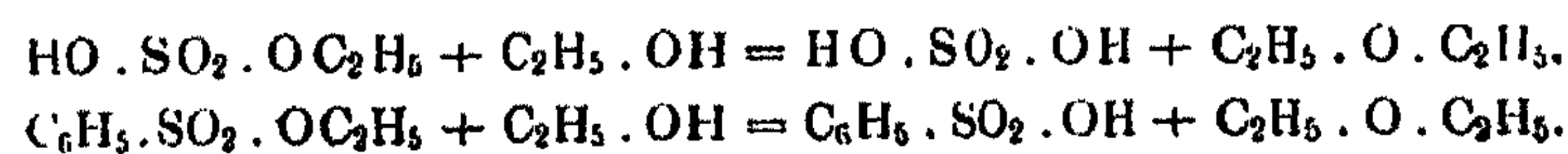
gegen Alkohole höchst beständigen Carbonsäureestern. Wenn die Alkylester der Sulfonsäuren, trotz ihrer guten Eigenschaften, vor unserer früheren ersten Mittheilung sehr schwer zugänglich und daher nahezu unbekannt gewesen sind, so lag dies eben daran, dass ihr eigenartiges Verhalten gegen Alkohole und die hieraus sich ergebenden Vorsichtsmaassregeln bei der Darstellung nicht früher richtig erkannt wurden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

528. F. Krafft: Ueber ein Verfahren zur Darstellung des Aethyläthers und seiner Homologen vermittelt aromatischer Sulfosäuren.

(Eingegangen am 26. November.)

Wie die in der vorstehenden Mittheilung von mir und A. Roos beschriebenen Versuche zeigen, herrscht zwischen den Sulfosäurealkylestern und der Methyl- oder Aethylschwefelsäure in Bezug auf das Verhalten zu Alkoholen in der Wärme eine vollständige Uebereinstimmung. Was Williamson 1851 durch seine schönen Arbeiten zur Aufklärung des Aetherbildungsprocesses für die genannten esterartigen Verbindungen der Schwefelsäure erwiesen hat, gilt auch für die Sulfosäurealkylester: sie zerfallen ganz so wie die Alkylschwefelsäuren beim Erwärmen mit Alkoholen unter Aetherbildung. Somit hat man die beiden sehr ähnlichen Gleichungen:



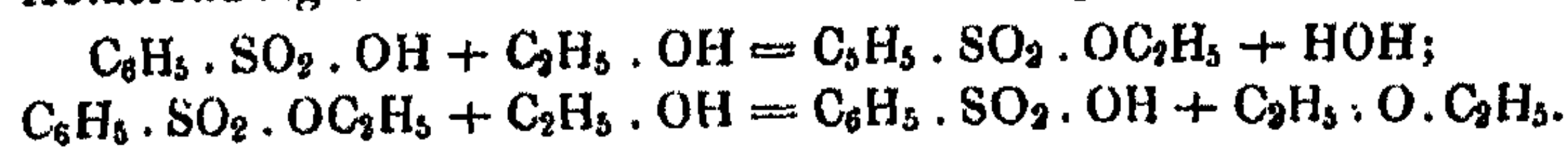
Diese Thatsache und eine nähere Bekanntschaft mit dem Verhalten der theilweise sehr leicht in genügender Reinheit zugänglichen Sulfosäuren brachten mich auf den Gedanken, dass sich der althergebrachten Darstellungsweise des Aethyläthers eine neue, vielleicht gleichwerthige werde anreihen lassen, wenn man die Schwefelsäure durch Sulfosäuren ersetzt.

Obwohl schon seit geraumer Zeit der Process der Aetherbereitung vermittelt der jetzt äusserst billigen Schwefelsäure als nicht mehr verbesserungsfähig betrachtet wird, veranlassten mich doch die folgenden Ueberlegungen, im engen Anschluss an die in der vorangehenden Mittheilung erwähnten Thatsachen, die Ausarbeitung eines neuen, womöglich auch im Grossen verwendbaren Aetherdarstellungsprocesses zu unternehmen. Bekanntlich zerfällt die Schwefelsäure in Gegenwart oxydirbarer Substanzen, also auch des Alkohols, verhältnissmässig

leicht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd; in den Sulfosäuren, wie $C_6H_5 \cdot SO_3H$, ist dagegen die leichtbewegliche und für die Aetherbildung, wie die obigen Gleichungen zeigen, entbehrliche Hydroxylgruppe der Schwefelsäure $HO \cdot SO_3H$ durch ein meist sehr beständiges und an die Sulfogruppe festgebundenes negatives Radical, wie Phenyl, β -Naphthyl u. s. f., ersetzt: in Folge dessen besitzen die Sulfosäuren bei der Reactionstemperatur eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit den Alkoholen gegenüber und diese letzteren werden deshalb nur ätherificirt, aber nicht im geringsten oxydirt. Ferner hält die Schwefelsäure das Wasser auch in der Wärme noch recht energisch zurück, was anfangs freilich keinen Nachtheil bringt, jedoch schon sehr bald eine Verdünnung herbeiführt, die zur Unterbrechung des Processes oder zum Ersatz der Säure zwingt, ehe noch ein bedeutendes Vielfaches an Alkohol durch die angewandte Menge der Schwefelsäure oder Aethylschwefelsäure hindurchgegangen ist; bei ähnlichen Temperaturen sind zwar die Sulfosäuren für den Aetherificirungsprocess noch sehr leistungsfähig, geben jedoch das Wasser wesentlich leichter wieder ab, wie die Schwefelsäure.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich in der That, dass die Gewinnung des Aethers und seiner Homologen aus Alkoholen mittelst Sulfosäuren sehr wohl in offenen Gefässen und in beliebigem Maassstabe, namentlich aber in äusserst continuirlicher Weise ausführbar ist. Man kann eine fast unbegrenzte Zeit hindurch zu einer auf geeignete Temperatur erhitzten Sulfosäure den Alkohol zufließen lassen, und erhält hierbei ein Destillat von Aether neben Wasser und dem noch unzersetzten Alkohol, während die Sulfosäure immer wieder regenerirt und gleichzeitig hinreichend entwässert wird.

Bei Anwendung beispielsweise von Benzolsulfosäure vollzieht die Aetherbildung sich dann in den beiden nachfolgenden Phasen:



Die Richtigkeit dieser beiden Gleichungen ergiebt sich aus Folgendem. Lässt man zu erhitzter Benzolsulfosäure Alkohol zufließen und unterbricht den Process, nachdem er eine Zeitlang fortgeführt wurde, so gelingt es leicht, durch Eingiessen der erkalteten, dickflüssigen Reactionsmasse in Wasser den Benzolsulfosäureester, als wenig lösliches schweres Oel, das an seinem Siedepunkt (156° unter 15 mm) leicht zu erkennen ist, abzuscheiden; dass aber dieser Ester durch den überschüssigen Alkohol im Sinne der zweiten Gleichung unter Aetherbildung wieder zerlegt wird und somit das Zwischenproduct des vorliegenden Aetherificirungsvorganges ist, ergiebt sich bereits aus dem in der vorhergehenden Mittheilung Gesagten.

Zur Ausführung des Processes lassen sich, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe, Benzolsulfosäure, Benzoldisulfo-

säure, *p*-Toluolsulfosäure, *p*-Naphtalinsulfosäure und alle anderen, durch ihre Beständigkeit und sonstigen Eigenschaften hierzu geeigneten Sulfosäuren, oder deren Ester, verwenden.

Als Laboratoriumsversuch oder zu Demonstrationszwecken kann man die Darstellung des Aethyläthers aus Alkohol vermittelt Sulfosäuren ohne Weiteres in einem Apparat ausführen, wie er für den Schwefelsäureprocess gewöhnlich benutzt wird. Will man jedoch auch schon mit kleinen Mengen, etwa mit 80 — 120 g einer Sulfosäure in möglichst hoher Schicht arbeiten, so eignet sich als Reaktionsgefäss sehr wohl ein starkwandiger, etwa 25 — 30 cm hoher und 5 cm breiter Reagenzcyliner. Auf diesen wird, nachdem man die Sulfosäure hineingegeben hat, ein dreifach durchbohrter Korkstopfen festgebunden. Zu der geschmolzenen und auf etwa 135 — 145° erhitzten Sulfosäure lässt man den Alkohol mit Hilfe eines Systems von zwei übereinander gestellten Tropftrichtern zufließen: die Röhre des oberen, als Reservoir für den Weingeist dienenden Trichters ist in die Gefässöffnung des unteren vermittelt eines Korks luftdicht eingesetzt und das Ablaufrohr dieses unteren Trichters durch den festgebundenen Korkstopfen hindurch bis auf etwa 1 cm Entfernung zum Boden des Reactionscylindeis hinabgeführt. Man kann derart den Alkoholzufluss bei dessen Passiren durch das Gefäss des unteren Tropftrichters fortwährend controliren und vermeidet zugleich Stauungen, besonders wenn man dafür gesorgt hat, dass die in eine Spitze ausgezogene Ablaufröhre des oberen Tropftrichters von Anfang an vollständig mit Weingeist gefüllt ist. Durch die zweite Durchbohrung des auf den Reagenzcyliner festgebundenen Korks wird ein Thermometer in die siedende Mischung eingetaucht, und in die dritte Korköffnung setzt man das zur Condensationsvorrichtung gehende Dampfableitungsrohr ein. In der Vorlage sammeln sich bei Ausführung des Versuchs Aethyläther und Wasser, neben wenig unzersetztem Alkohol an und können dann leicht von einander getrennt werden. Der obere Trichter lässt sich natürlich durch ein grösseres Reservoir ersetzen.

Eine Mischung von fuselfreiem Alkohol und Sulfosäure lässt sich wochenlang unter beständigem Alkoholzufluss im Sieden halten. Schon die anfängliche Beobachtung, dass die Benzolsulfosäure mehr wie das Hundertfache ihres Gewichtes von Aethylalkohol in Aethyläther überzuführen vermag, ohne hierdurch merklich alterirt zu werden, schien genügende Garantie für die Brauchbarkeit des durch meine Versuche mit A. Roos theoretisch vorbereiteten und durch meine weiteren Feststellungen als bequem ausführbar befundenen Verfahrens zu bieten ¹⁾.

Bei einzelnen Sulfosäuren hat man nur einen Verlust derselben, in Folge des langsamen Mitgerissenwerdens der betreffenden Sulfon-

¹⁾ Vgl. diese Berichte 26, Ref. 653.

säureester von den überhitzten Dämpfen, in geeigneter Weise vorzubeugen. Unter günstigen Bedingungen vermag man dann mit einer bestimmten Menge Sulfosäure sogar deren mehrtausendfache Gewicht Alkohol in Aether überzuführen. Diese Thatsache, wonach man hier wohl den continuirlichsten aller künstlich hervorgerufenen chemischen Prozesse vor sich hat, lässt die anfänglichen Angaben für Sulfosäure nahezu verschwinden und lenkt die Aufmerksamkeit vor Allem auf die sofortige Reinheit der mittels Sulfosäure erzeugten Producte.

Als ein weiteres Beispiel für die gute condensirende Wirkung der Sulfosäuren sei daher noch die Darstellung des Methylpropyläthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, angeführt, den man bisher, nach älteren vergeblichen Versuchen, nur mit Hülfe von Jodmethyl und Natriumpropylat¹⁾, minder leicht noch aus Chlormethyläther und Zinkäthyl²⁾ hat herstellen können. Lässt man eine Mischung von Propylalkohol und Methylalkohol (von letzterem dem Gewichte nach etwas mehr als vom ersteren) zwei- bis dreimal durch eine mindestens sechs bis acht Centimeter hohe Schicht Sulfosäure, beispielsweise durch β -Naphthalinsulfosäure bei einer Temperatur von ca. 122 bis 126° der siedenden Mischung, hindurchgehen, dann sind die Alkohole ätherificirt. Die gut gekühlte Vorlage enthält Methylpropyläther in reichlicher Menge; daneben findet sich noch der höher siedende Di-propyläther vor, sowie ein in Lösung gebliebener Theil des gasförmigen Dimethyläthers. Bei der Fractionirung im Colonnenapparat geht der rohe Methylpropyläther sogleich bei 36—39° über und siedet nach dem Waschen und dem Trocknen mit Chlorcalcium und Natrium schon das zweite Mal innerhalb eines Grades, unter 752 mm bei 36.6 bis 37.4°. Das spec. Gew. dieses Präparats, dessen vollkommene Reinheit übrigens von ganz reinen Ausgangsmaterialien und einer möglichst niedrigen Reactionstemperatur abzuhängen scheint, war $D_0 = 0.7460$. Dobriner giebt für denselben Aether als Siedepunkt 38.9° und das Volumgewicht $D_0 = 0.7471$ an; Henry fand 41° und $D_{20} = 0.7381$; Chancel beobachtete zuerst für den Siedepunkt sogar 49—52°. Uebrigens bestätigte eine von Hrn. Dr. P. Eitner ausgeführte Verbrennung die Reinheit des vermittelst β -Naphthalinsulfosäure von mir gewonnenen Products, welches auch die richtige Dampfdichte zeigte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Procente: C 64.81, H 13.31.

Gef. » » 64.95, » 13.68.

Von dem isomeren Aethyläther unterscheidet sich der Methylpropyläther nicht nur in den schon angeführten, sondern auch in seinen übrigen Eigenschaften äusserst wenig; wie der Aethyläther, besitzt er eine mässige Löslichkeit im Wasser; sein Geruch ist, ganz

¹⁾ Dobriner, Ann. d. Chem. 243, 2.

²⁾ P. Henry, diese Berichte 24, Ref. 858.

wie derjenige des gewöhnlichen Aethers, angenehm ätherisch und erinnert nebenher noch schwach an Chloroform. Erwägt man die nunmehrige bequeme Darstellbarkeit des Methylpropyläthers, so kann nach dem soeben Mitgetheilten der Aethyläther seinen alten Ruf als eine der am leichtesten und sichersten erkennbaren Substanzen zunächst wenigstens nicht mehr aufrecht erhalten.

Mit Hilfe des »Sulfonsäureprocesses« lassen sich natürlich auch Dimethyl- und Dipropyläther bei Anwendung reiner Alkohole in einfachster Weise gewinnen.

Wenn reiner Holzgeist in eine auf etwa 140—150° erhitzte Sulfosäure einfließt, dann entweicht der Methyläther in regelmässigem Strome. Aus Normalpropylalkohol konnte ebenso, bei einer zweckmässigen Reactionstemperatur von etwa 125°, Dipropyläther, $C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$, in beliebiger Menge gewonnen werden; derselbe siedete bei 750 mm vollständig zwischen 89.5—90° und hatte bei 21.2° spec. Gew. 0.7448, während Zander für ein mittels Jodpropyl erhaltenes Präparat den Siedepunkt 90.7° (corr.) und die Dichte $D_{21.2} = 0.7443$ fand. Die Dampfdichte des Propyläthers, der aus dem Alkohol durch Benzolsulfosäure dargestellt worden war, führte zum Moleculargewicht 102.9, ber. 102; die Verbrennung ergab Procente C 70.76 und H 13.63, während der Formel $C_6H_{14}O$ 70.59 C und 13.72 H entsprechen. — Aus Isobutylalkohol kann man vermittelst Sulfosäuren den Isobutyläther, bei einer Reactionstemperatur von etwa 120°, bereiten, der sich bisher nur aus Isobutyljodid, nicht aber aus dem Alkohol mit Hilfe von Schwefelsäure erhalten liess.

Die vorstehenden Thatsachen zeigen, dass die Sulfosäuren neben anderen, schon lange bekannten und vielfach verwertheten Eigenschaften auch diejenige von höchst brauchbaren Condensationsmitteln für die Aetherdarstellung besitzen. Diese Wahrnehmung giebt Veranlassung zu einer Reihe von Fragen, deren Bearbeitung, mit der Weiterverfolgung des schon Mitgetheilten, vorbehalten bleibt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

529. P. Eitner: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. November.)

1. Acetonitril.

In der für das Benzonitril vor einiger Zeit angegebenen Weise¹⁾ liess ich auch auf vollkommen trockenes Acetonitril Schwefeltrioxyd einwirken. Während aber beim Benzonitril schon nach kurzer Zeit

¹⁾ Diese Berichte 25, 461 ff.

sich Krystalle ausschieden, bildete hier das Reaktionsgemisch ein hellgelbes dickflüssiges Oel, welches zu einem citronengelben Krystallbrei erstarrte, sobald die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte. Zur Entfernung des überschüssigen Acetonitrils wurde die Masse mit wasserfreiem Aether durchgearbeitet, auf einem Filter mehrmals mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das gelbe, sandige, ausserordentlich hygroskopische Product löst sich leicht unter Hydratbildung in Wasser. Es gelang nicht, dasselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen: in allen indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether etc. erwies es sich als unlöslich. Da der Körper sich auch selbst im Vacuum nicht destilliren liess, so wurden zur Ermittlung seiner Zusammensetzung von 4 verschiedenen, in der angegebenen Weise dargestellten Rohproducten nachstehende Analysen gemacht, nach deren Ergebnissen die Formel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 \cdot 2\text{SO}_3$ als die wahrscheinlichste anzunehmen wäre:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel:	Berechnet für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 \cdot 2\text{SO}_3$
C	25.61 pCt.	24.42 pCt.	21.10 pCt.	24.82 pCt.	24.74 pCt.	25.42 pCt.
H	3.91 »	3.78 »	3.33 »	3.07 »	3.52 »	3.19 »
N	13.29 »	12.59 »	13.60 »	14.09 »	13.39 »	14.87 »
S	22.09 »	23.16 »	23.81 »	23.26 »	23.08 »	22.64 »
O	35.10 »	36.05 »	35.16 »	34.76 »	35.27 »	33.88 »

Aus einer möglichst concentrirten wässrigen Lösung dieses Additionsproductes lässt sich durch Zusatz von Alkohol und Aether ein flockiger, fast weisser Niederschlag ausfällen, der, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ein äusserst hygroskopisches Pulver darstellt. Eine Analyse ergab:

Procente: C 23.46, H 4.73, N 14.36, S 21.14, O 36.31,

Zahlen, die auf die Formel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 \cdot 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ führen. Dieselben zeigten jedoch, dass dieses Hydrat selbst bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure sein hygroskopisches Wasser nicht vollständig verliert. Für eine zweite Analyse wurde es daher während 6 Stunden im heizbaren Vacuumexsiccator bei 45° über Phosphorpentoxyd getrocknet:

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_3 \cdot 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Procente: C 23.90, H 3.66, N 13.99, S 21.28.

Gef. » » 23.67, » 4.36, » 13.72, » 21.46.

Die Lösung des Hydrats reagirt, wie zu erwarten war, stark sauer. Gleichwohl ist es bisher trotz mannigfaltiger Versuche nicht gelungen, Salze von bestimmter, constanter Zusammensetzung durch Neutralisation der Säure zu erhalten. Ebenso konnten bisher keine Spaltungsproducte nachgewiesen werden, die einen sicheren Schluss

auf die Constitution der untersuchten Substanzen gestatten, so dass von denselben vorläufig nicht viel mehr als ihre Existenz zu verzeichnen ist.

Viel interessanter als vorstehend beschriebenes Additionsproduct ist ein Körper, den man bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das Acetonitril erhält. Die Reaction verläuft dann ähnlich der beim Benzonitril beobachteten.

Zu seiner Darstellung lässt man zu 6 Theilen durch Eis und Kochsalz gut gekühlten wasserfreien Acetonitrils sehr allmählich 5 Theile rauchender Schwefelsäure von 28 pCt. Anhydridgehalt eintropfen und sorgt durch fortwährendes Schütteln für gleichmässige Mischung und Kühlung. Die vorher leicht bewegliche Flüssigkeit wird dabei zu einem schwach gelblich gefärbten Oel, das noch etwa 12—24 Stunden in der Kältemischung verbleiben muss. Während dieser Zeit erstarrt das Reactionsgemisch zu einem schön citronengelben Krystallbrei, der mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden kann.

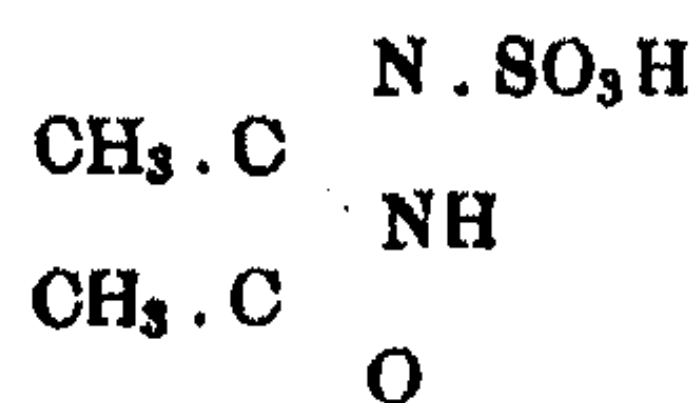
Um ein zur Analyse taugliches Präparat zu erhalten, wurde das in der eben beschriebenen Weise dargestellte Rohproduct, das sich ausserordentlich hygroskopisch erwies, in einer möglichst geringen Menge eiskalten Wassers gelöst und nach dem Filtriren der tiefgelben Lösung durch Zusatz von Alkohol und Aether wieder ausgefällt. Nach dem Waschen mit wasserfreiem Aether und Trocknen über Schwefelsäure wurde die resultirende, fast weisse, sehr hygroskopische Masse noch etwa 24 Stunden im heizbaren Vacuumexsiccator bei ca. 80° über Phosphorpenoxyd getrocknet und sofort analysirt. Es wurden Zahlen erhalten, die auf die Formel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2 \text{SO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ führen:

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2 \text{SO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$

Procente: C 26.64, H 4.45, N 15.59, S 17.79, O 35.53.

Gef. » » 26.01, » 4.72, » 14.48, » 18.27, » 36.52.

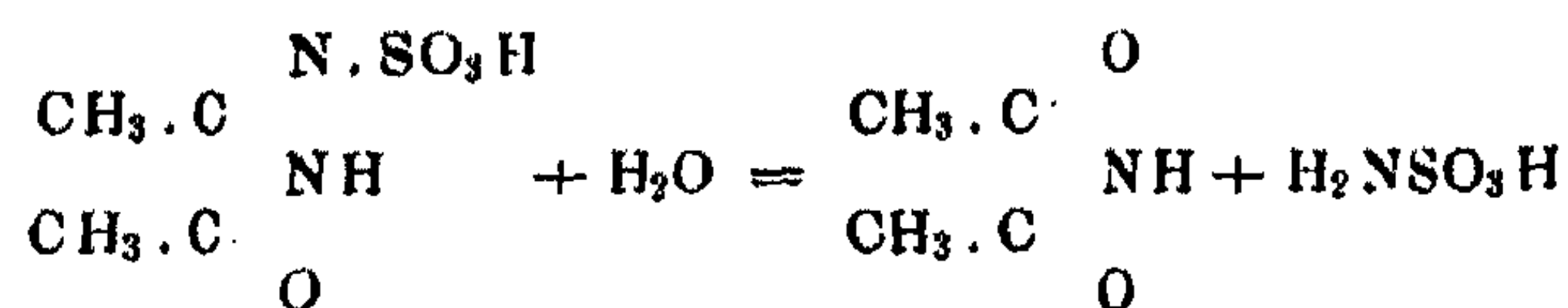
Nach Analogie mit dem früher beschriebenen Benzonitrilderivat würde diese Verbindung rationell folgendermaassen zu formuliren sein:



und ihr der Name Acetylsulfoacetamidinsäure zukommen.

Noch deutlicher, als aus den analytischen Daten, geht die Zusammensetzung und gleichzeitig die Constitution des untersuchten Körpers aus einer einfachen Spaltung desselben hervor. Löst man nämlich das gelbe Additionsproduct in Wasser, so kann man nach einiger Zeit durch Aether leicht Diacetamid ausschüteln, das beim

Verdunsten des Aethers in feinen weissen Krystallen zurückbleibt, während in der wässrigen Lösung Amidosulfonsäure (oder Sulfaminsäure) vorhanden ist, die reichlich in schönen Krystallkrusten erhalten werden kann, wenn man zur Lösung des Additionsproductes eine möglichst geringe Menge Wassers anwendet:



Das Diacetamid zerfällt dabei selbst theilweise in Essigsäure und Acetamid. Erstere wird leicht an ihrem Geruch erkannt, letzteres geht beim Ausschütteln zum Theil mit in die ätherische Lösung und bleibt beim Verdunsten des Aethers gemischt mit dem Diacetamid zurück. Zur Trennung der beiden Basen wurde das trockene Gemisch derselben in wasserfreiem Aether gelöst und das Acetamid durch Einleiten von Salzsäuregas als Chlorhydrat niedergeschlagen. Nach dem Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung und nochmaliger Reinigung des Rückstandes durch Umkrystallisiren aus Aether konnte das Diacetamid durch seinen Schmelzpunkt 78.3° und durch die scharfen Daten der Analyse ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden:

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$
 Procente: C 47.50, H 6.94, N 13.90, O 31.66.
 Gef. » » 47.56, » 7.11, » 13.93, » 31.40.

Auch das andere Spaltungsstück, die Sulfaminsäure, liess sich leicht isoliren. Sie wurde aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt und lieferte nach dem Trocknen im Vacuum nachstehende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$
 Procente: N 14.46, H 3.01, S 33.01, O 49.56.
 Gef. » » 14.49, » 3.43, » 33.41, » 48.67.

Durch Neutralisation der Säure mittels Baryumcarbonats wurde das sulfaminsaure Baryum erhalten. Dasselbe bildet, aus der wässrigen Lösung durch successiven Zusatz von Alkohol ausgefällt, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Für eine Baryumbestimmung wurde das Material bei 105° getrocknet. Es ergaben sich 41.75 pCt. Ba, während die Formel $(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$ 41.65 pCt. Ba verlangt.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde eine concentrirte Lösung der Säure mit einem geringen Ueberschuss einer 10procentigen Silbernitratlösung versetzt, worauf das entstandene Silbersalz durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden konnte. Dasselbe bildet feine, weisse, luftbeständige, sich etwas verfilzende Nadeln. Es ist wasserfrei und

lieferte bei der Metallbestimmung 52.88 pCt. Silber. Für die Formel H_2NSO_3Ag berechnen sich 52.94 pCt. Silber.

Hierdurch sind die Spaltungsproducte, Diacetamid und Amidosulfonsäure mit Sicherheit nachgewiesen und damit auch die Zusammensetzung und die Constitution der Acetylsulfoacetamidinsäure gegeben.

2. G. Baldracco: *p*-Tolunitril.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Baldracco habe ich ferner die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf *p*-Tolunitril untersucht und Resultate erhalten, die den beim Benzunitril beobachteten durchaus ähnlich sind.

Zur Darstellung des *p*-Toluylsulfo-*p*-tolenylamidinsäureanhydrids musste, da das *p*-Tolunitril bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, die sonst in der früher beschriebenen Weise geleitete Operation bei etwa 45° vorgenommen werden. Wie beim Benzunitril, erstarrt auch hier das Reactionsgemisch sehr bald zu einem gelben Krystallbrei, aus dem man nach ca. 12stündigem Stehenlassen das überschüssige Nitril durch wasserfreien Aether auswaschen kann. Nach dem Trocknen im Vacuum ist das gelbe, sandige Product beinahe gar nicht hygroskopisch. Aus warmem Benzol mehrmals umkrystallisirt liefert es schöne, glänzende, farblose Prismen, die in ihrem Gesamtverhalten, wie auch äusserlich dem niedrigeren Homologen fast vollkommen gleichen. Sie unterscheiden sich aber wesentlich von demselben durch einen Gehalt an Krystallbenzol, das sie sehr langsam und unter Zerfall abgeben.

Bei einer quantitativen Benzolbestimmung ergab sich ein Gewichtsverlust von 10.79 pCt., während die Formel $2(C_7H_7 \cdot CN)_2SO_3 + C_6H_6$ einen solchen von 11.04 pCt. verlangt.

Zur ersten vollständigen Analyse des Anhydrids wurde benzolfreies Material verwandt:

Analyse: Ber. für $(C_7H_7 \cdot CN)_2SO_3$

Procente: C 61.26, H 4.47, N 8.94, S 10.20.

Gef. » » 61.42, » 4.96, » 9.09, » 10.24.

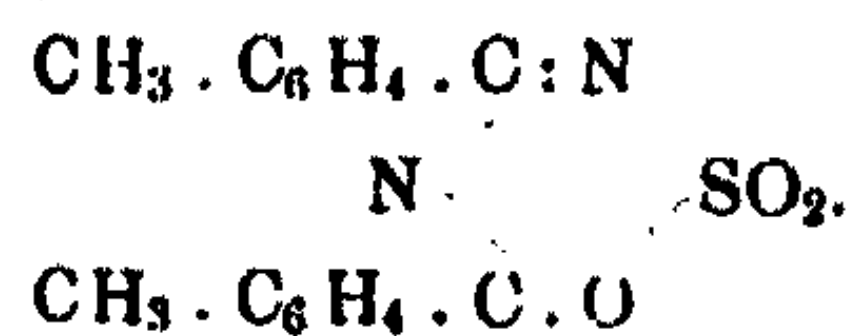
Eine Analyse des benzolhaltigen Productes ergab:

Analyse: Ber. für $2(C_7H_7 \cdot CN)_2SO_3 + C_6H_6$

Procente: C 64.55, H 4.85, N 7.95, S 9.08.

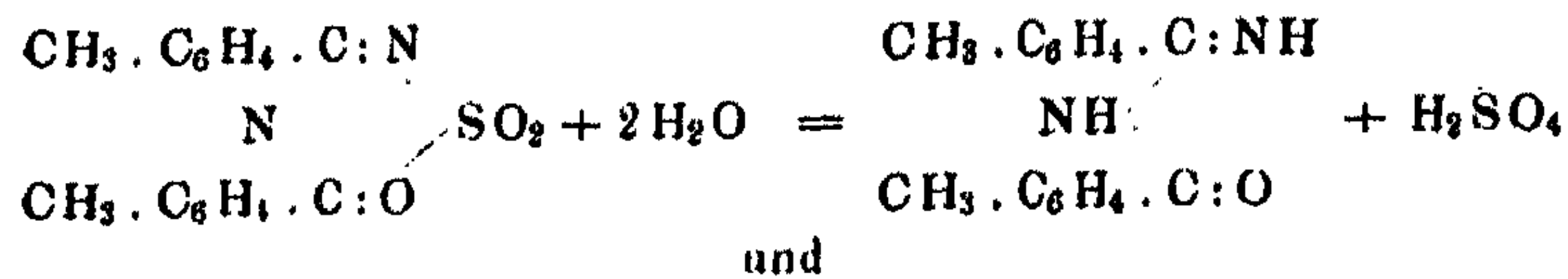
Gef. » » 64.54, » 4.99, » 8.39, » 9.28.

Zahlen, die über die Zusammensetzung keinen Zweifel lassen. Die Constitution wird, ähnlich wie beim Benzunitrilderivat, durch folgende Formel gegeben:

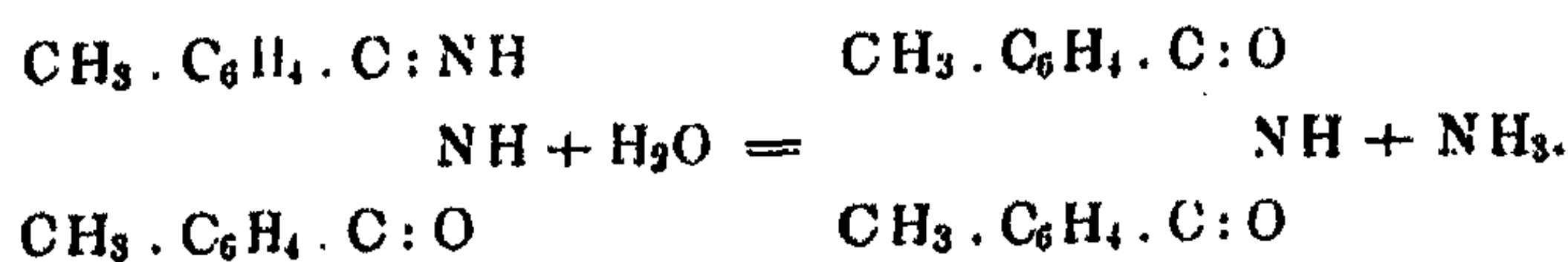


Die Verbindung färbt sich bei etwa 145° gelb und schmilzt bei 161.5–162° zu einer braunen Flüssigkeit; nach dem Wiedererstarren liegt der Schmelzpunkt erheblich tiefer.

Aus dem beschriebenen Anhydrid wurde nach dem seiner Zeit angegebenen Verfahren durch Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser das Imidodi-*p*-toluylamid und aus diesem das Di-*p*-toluylamid gewonnen.

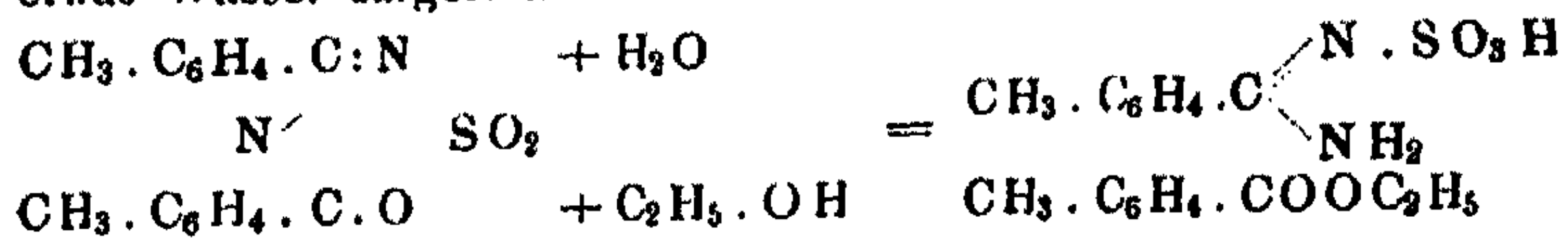


und



Die Eigenschaften dieser Basen sind vor kurzer Zeit von F. Krafft und H. Kurstens¹⁾ eingehend beschrieben worden, so dass wir uns mit dem Nachweise derselben begnügen konnten.

Ferner haben wir auch die Sulfo-*p*-toluylamidinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NSO}_3\text{H}$, analog der Sulfo-benzamidinsäure durch Digeriren des Anhydrids in benzolischer Lösung mit Alkohol und etwas Wasser dargestellt:



Die nach etwa 24stündigem Stehen des Reaktionsgemisches reichlich in feinen Krystallen ausgeschiedene Säure wurde durch Waschen mit heissem Benzol, kaltem Alkohol und endlich mit kaltem Wasser von den verschiedenartigen, durch Nebenreactionen entstehenden Beimengungen befreit und im Vacuum getrocknet. So stellt die Säure ein weisses, luftbeständiges Krystallpulver dar, das bei 250 bis 251° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Sie löst sich nicht in Kohlenwasserstoffen, auch nicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform; in Wasser ist sie schwer löslich. Von der Sulfo-benzamidinsäure unterscheidet sie sich wesentlich durch ihre Löslichkeit in Alkohol. Aus Wasser oder Alkohol krystallisirt sie in Prismen oder Nadeln. Die Reinheit des untersuchten Materials wurde durch folgende Analyse bestätigt:

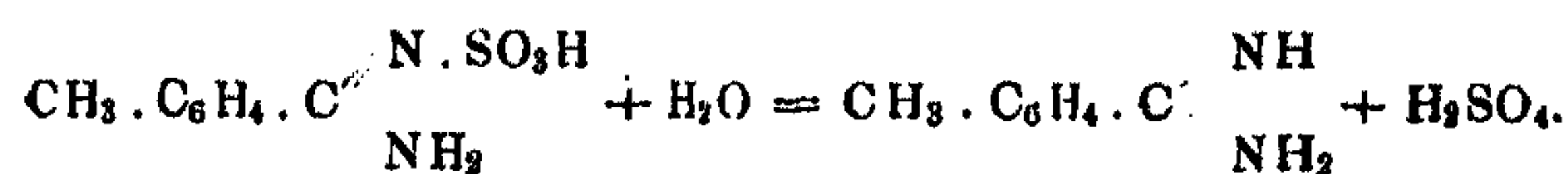
Analyse:	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NSO}_3\text{H}$			
	Procente:	C 44.82,	H 4.68,	N 13.12, S 14.97.
Gef.	»	» 44.82,	» 4.56,	» 13.06, » 15.36.

¹⁾ Diese Berichte 25, 454 f.

Durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat wurde ein Baryumsalz derselben erhalten, das bei langsamem Verdunsten der Lösung in prachtvollen, farblosen Prismen anschoss. Dasselbe war wasserfrei und lieferte bei einer Baryumbestimmung 24.42 pCt. Ba, während die Formel $(C_7H_7 \cdot C(NH_2) : N \cdot SO_3)_2 Ba$ 24.35 pCt. Ba verlangt.

Der bei der Darstellung der Säure gleichzeitig entstehende *p*-Toluylsäureäthylester liess sich ebenfalls leicht isoliren und an seinen charakteristischen Eigenschaften, speciell an seinem Siedepunkte 230.7° erkennen. Bei seiner Verseifung lieferte er *p*-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 180—181°.

Endlich haben wir auch die Spaltung der Sulfo-*p*-tolenylamidinsäure in Amidin und Schwefelsäure durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführt:



Wir erhielten ein saures Sulfat, das nach gründlicher Reinigung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Aether bei 240—241° schmolz. Es bildet feine weisse Blättchen, die stark sauer reagiren und sich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether lösen. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel



führen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2 \cdot SO_4H_2$

Procente: C 41.35, H 5.18, N 12.10, S 13.81.

Gef. » » 41.27, » 5.55, » 12.25, » 14.35.

Die Einwirkung des Schwefeltrioxyds auf *p*-Tolunitril verläuft demnach der früher für das Benzonitril mitgetheilten durchaus analog. Die Spaltungen des Productes führen ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Derivaten, deren Eigenschaften nur in wenig Punkten von denen der beschriebenen Homologen abweichen. Dass auch das *o*-Tolunitril mit rauchender Schwefelsäure in ganz ähnlicher Weise zu reagiren im Stande ist, geht schon aus der oben citirten Arbeit von F. Krafft und H. Karstens unzweideutig hervor.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

530. P. Eitner und H. Wetz: Ueber einige stickstoffhaltige
Derivate der höheren Fettsäuren.

(Ringogangon am 26. November.)

Das Ausgangsmaterial zu den nachstehenden Versuchen bildeten die Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl von C_{12} bis C_{18} und eine Dicarbonsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, die Sebacinsäure, die zunächst nach den Methoden von F. Krafft gereinigt, hierauf in die Amide und dann weiter durch Wasserabspaltung in die Nitrile übergeführt wurden.

Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, dass wider Erwarten die hochmolecularen Amide der Monocarbonsäuren unter stark vermindertem Druck fast vollkommen unzersetzt flüchtig sind. Erst beim Amid der Palmitinsäure trat eine kaum nachweisbare, bei dem der Stearinsäure schon eine erheblichere Spaltung ein. Dagegen zerfiel das Amid der Sebacinsäure unter analogen Umständen nahezu vollständig. Die bei der Destillation unter 12 mm Druck beobachteten Siedepunkte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Sdp.	Druck
Laurinsäureamid, $C_{12}H_{25}ON$. . .	199–200°	12.5 mm
Myristinsäureamid, $C_{14}H_{29}ON$. . .	217°	12 „
Palmitinsäureamid, $C_{16}H_{33}ON$. . .	235–236°	12 „
Stearinsäureamid, $C_{18}H_{37}ON$. . .	250–251°	12 „

Von den aus den Amidn gewonnenen Nitrilen gelangten wir nun zu einer Reihe von Imidverbindungen. Zunächst wurden nach den Angaben von A. Pinner und Fr. Klein¹⁾ durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf ein Gemenge gleicher Moleküle des Nitrils und Isobutylalkohols die entsprechenden salzsauren Imidoisobutyläther erhalten. Die Methode wurde nur insofern abgeändert, als beim Palmitonitril die Sättigung des Reaktionsgemisches bei 24°, beim Stearonitril bei 31° begonnen wurde, da das Gemisch schon bei 17 resp. 29° erstarrte; erst nach etwa einer Stunde wurde die Temperatur sehr allmählich auf 0° gebracht. Da stets nach ca. 18- bis 20stündiger Einwirkung das Reaktionsgemisch noch flüssig war, wurde dasselbe im Vacuumexsiccator über Natronhydrat etwa 8 bis 14 Tage sich selbst überlassen, während welcher Zeit es zu einer weissen, mikrokristallinen Masse erstarrte. Diese wurde, sobald sie keine Salzsäure mehr abgab, aus warmem, trockenem Aether bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkristallisiert.

Das Chlorhydrat des Laurimidoisobutyläthers bildet ein weisses, mikrokristallinisches Pulver und ist ausserordentlich hygroskopisch. Sein Schmelzpunkt wurde bei etwa 65–66° gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1889 ff.

Derselbe lässt sich jedoch wegen der eben erwähnten Hygroskopizität kaum mit Sicherheit feststellen. Das Salz ist in warmem Aether und in Alkohol sehr leicht, in kaltem Aether schwer löslich. In Wasser löst es sich vollkommen klar, wird jedoch schon nach kurzer Zeit in der für die niederen Homologen beobachteten Richtung zersetzt. Die Analyse lieferte Zahlen, die gut mit den für die Formel $C_{16}H_{33}ON \cdot HCl$ berechneten übereinstimmen:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{33}NOCl$
 Procente: C 65.85, H 11.69, N 4.82, Cl 12.16.
 Gef. " 65.69, " 11.77, " 4.74, " 12.28.

Das Chlorhydrat des Myristimidoisobutyläthers, dem vorigen durchaus ähnlich, schmilzt bei etwa 69—70°, doch lässt sich auch hier der Schmelzpunkt nur sehr schwierig genauer bestimmen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{39}NOCl$
 Procente: C 67.58, H 11.92, N 4.39, Cl 11.10.
 Gef. " " 67.39, " 12.18, " 4.43, " 11.17.

Das Chlorhydrat des Palmitimidoisobutyläthers weicht durch seine geringere Löslichkeit und erheblich geringere Hygroskopizität von den niedrigeren Gliedern dieser Körperklasse merklich ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 73°. Die Reinheit des untersuchten Präparates wurde durch folgende Analyse festgestellt:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{49}NOCl$
 Procente: C 69.04, H 12.11, N 4.04, Cl 10.20.
 Gef. " " 69.10, " 12.32, " 4.15, " 10.09.

Das Chlorhydrat des Stearimidoisobutyläthers zeigt nur noch geringe Hygroskopizität. Es ist entsprechend dem höheren Moleculargewicht in Aether weit schwerer löslich, als seine niedrigeren Homologen. Schmelzpunkt 77—78°. Eine Analyse gab nachstehende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{51}NOCl$
 Procente: C 70.28, H 12.28, N 3.74, Cl 9.44.
 Gef. " " 70.37, " 12.44, " 3.97, " 9.49.

Das Chlorhydrat des Sebacinimidoisobutyläthers war in Folge der doppelt eingeführten charakteristischen Gruppe in Aether fast ganz unlöslich. Zur Reinigung wurde es daher in Alkohol gelöst, von etwa vorhandenem Salmiak durch Filtration getrennt und mit Aether wieder ausgefällt, dann mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis in einer geschmolzenen Probe keine Spur von Salmiak mehr zu erkennen war.

Das reine Product zeigte sich nur wenig hygroskopisch und war in seinem Aussehen kaum von den oben beschriebenen Körpern verschieden. Es schmolz unter Zersetzung bei 135°. Eine Analyse bestätigte, dass die Reaction in gleicher Weise bei beiden Nitrilgruppen eingetreten war:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{35}N_2Cl_2$
 Procente: C 56.09, H 9.89, N 7.29, Cl 18.41.
 Gef. » » 55.96, » 9.95, » 7.98, » 18.53.

Aus den salzsauren Imidoäthern erhielten wir nach den Angaben von Pinner und Klein ¹⁾ die Reihe der entsprechenden Amidinchlorhydrate in folgender Weise: die alkoholische Lösung der Imidoäther wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak längere Zeit, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 50° digerirt, bis das anfänglich ausgeschiedene Chlorammonium möglichst vollständig wieder in Lösung gegangen war. Nach dem Abkühlen wurde filtrirt und das gebildete Amidinchlorhydrat durch Zusatz einer grossen Menge wasserfreien Aethers gefällt. Der mit Aether gewaschene Niederschlag zeigte sich nach dem Trocknen noch salmiakhaltig; er wurde deshalb mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen abermals aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt.

Die höheren Amidinchlorhydrate bilden feine weisse Blättchen oder dünne Prismen von prächtigem Seidenglanz und zeigen auch bei längerem Liegen an der Luft keine Spur von Hygroskopizität. Durch Zusatz von Platinchlorid zur concentrirten alkoholischen Lösung dieser Chlorhydrate lassen sich leicht die entsprechenden Platindoppelsalze erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist feine, gelbe, sich etwas verfilzende Nadeln bilden.

Lauramidinchlorhydrat

schmilzt bei 128—129° und zersetzt sich nicht bis 180°. Es ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer, in Aether gar nicht löslich. Aus Wasser kann es in glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten werden. Eine Analyse ergab:

Ber. für $C_{19}H_{37}N_2Cl$
 Procente: C 61.38, H 11.54, N 11.97, Cl 15.11.
 Gef. » » 61.44, » 11.68, » 12.08, » 15.04.

Bei der Metallbestimmung im Platindoppelsalz wurden 23.98 pCt. Platin gefunden, während sich für die Formel $(C_{19}H_{37}N_2Cl)_2PtCl_4$ 24.16 pCt. berechnen.

Myristamidinchlorhydrat

ist in Wasser sehr schwer löslich und kann daraus kaum noch krystallisirt erhalten werden. Es erweicht bei 135° zu einer höchst viskösen, trüben Flüssigkeit, die erst bei 176—177° klar wird. Nach dem Erkalten ist der Schmelzpunkt genau derselbe; eine Zersetzung tritt also bei den angegebenen Temperaturen nicht ein. Die Analyse ergab folgende Werthe:

¹⁾ Diese Berichte 10, 1893 f.

Ber. für $C_{14}H_{31}N_2Cl$

Procente: C 63.97, H 11.83, N 10.70, Cl 13.50.

Gef. » » 64.12, » 12.10, » 10.92, » 13.47.

Die Platinbestimmung lieferte 22.61 pCt. Pt, während 22.60 pCt. für die Formel $(C_{14}H_{31}N_2Cl)_2PtCl_4$ berechnet wurden.

Palmitamidinchlorhydrat

ist in Wasser nur noch spurenweise löslich. Es erweicht bei ungefähr 136° zu einer gallertartigen Masse, die bei 217° unter geringfügiger Zersetzung dünnflüssig wird. Eine Analyse des Salzes ergab:

Ber. für $C_{16}H_{33}N_2Cl$

Procente: C 66.06, H 12.07, N 9.67, Cl 12.20.

Gef. » » 66.29, » 12.41, » 9.59, » 11.94.

Die Platinbestimmung im Doppelsalz lieferte 21.16 pCt. Pt anstatt der für die Formel $(C_{16}H_{33}N_2Cl)_2PtCl_4$ berechneten 21.22 pCt.

Stearamidinchlorhydrat

ist vor einiger Zeit von A. Pinner¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Wir beschränken uns daher auf die kürzeste Wiedergabe unserer eigenen Beobachtungen. Der Körper verhält sich wie die oben angeführten niedrigeren Homologen. Er ist in Wasser ganz, in Aether fast ganz unlöslich; in Alkohol löst er sich nur wenig schwerer, als die nächst niedrigeren Glieder der Reihe. Er erweicht wie diese zwischen 135 und 140° und schmilzt bei 244 — 245° unter theilweiser Zersetzung. Nachstehende Analyse bewies die Reinheit des untersuchten Präparates:

Ber. für $C_{18}H_{39}N_2Cl$

Procente: C 67.79, H 12.27, N 8.81, Cl 11.13.

Gef. » » 67.61, » 12.39, » 8.72, » 11.20.

Die Platinbestimmung im Doppelsalz ergab 20.15 pCt. Pt, während sich für die Formel $(C_{18}H_{39}N_2Cl)_2PtCl_4$ 20.00 pCt. berechnen.

Um das

Sebacinamidinchlorhydrat

darzustellen, muss man den salzsauren Imidoäther längere Zeit unter öfterer Erneuerung des alkoholischen Ammoniaks im Kochen erhalten. Von Salmiak kann der Körper nicht durch Waschen mit Wasser befreit werden, da er in demselben leicht löslich ist. Man ist genöthigt, durch oft wiederholtes Lösen der Substanz in absolutem Alkohol, Filtriren und Wiederausfällen mit Aether die Trennung zu bewerkstelligen. Das Salz schmilzt bei 166 — 167° und zersetzt sich nicht bis 200° . Bei der Analyse wurden folgende Daten erhalten:

Ber. für $C_{10}H_{21}N_4Cl_2$

Procente: C 44.26, H 8.86, N 20.72, Cl 26.16.

Gef. » » 44.18, » 9.07, » 20.48, » 26.09.

¹⁾ A. Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate, S. 130 ff.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Weingeist in feinen glänzenden gelben Blättchen. Die Metallbestimmung ergab 31.39 pCt. Pt anstatt der für die Formel $C_{10}H_{24}N_4Cl_2PtCl_4$ berechneten 32.05 pCt.

Endlich stellten wir das freie Palmitamidin dar, indem wir die alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten, filtrirten und die Lösung im Vacuum verdunsteten. Die Base wurde aus einer Mischung von einem Theil Alkohol und zwei Theilen Aether umkrystallisirt.

Das freie Amidin bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. In Alkohol ist die Base leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen; in Aether ist sie schwer löslich. Sie schmilzt unzersetzt bei 85° . Bei einem Versuch, den Körper im Vacuum zu destilliren, ging unter 13 mm Druck der grösste Theil bei 194° unverändert über. Nur eine geringe Menge zerfiel dabei in Nitril und Ammoniak. Eine Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}H_{34}N_2$

Procente: C 75.54, H 13.41, N 11.05.

Gef. » » 75.28, » 13.50, » 10.69.

Ferner haben wir die hochmolecularen Nitrile benutzt, um nach der Vorschrift von Tiemann und Krüger¹⁾ die Reihe der Amidoxime darzustellen. Wir wichen nur insofern ab, als wir bei den späteren Versuchen das Doppelte der berechneten Menge von Natriumcarbonat und salzsaurem Hydroxylamin in Anwendung brachten und nur eine geringe Menge Wasser zufügten. Die Digestion des Reaktionsgemisches bei ca. 75° dauerte 13 bis 25 Stunden; danach wurde die heiss filtrirte Lösung durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht, das Product mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen noch ein- oder zweimal aus warmem Benzol umkrystallisirt.

Die Körper sind einander ausserordentlich ähnlich. Sie bilden feine, weisse, glänzende Blättchen oder breite Prismen, die meist einen schwachen rosa oder grünlichen Schimmer zeigen. In Alkohol, Chloroform und warmem Benzol sind sie leicht, in Ligroin schwer, in Aether sehr schwer löslich. In Wasser sind sie unlöslich.

Lauramidoxim schmilzt bei $92-92.5^{\circ}$. Die Reinheit des Präparates wurde durch folgende Analyse festgestellt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{26}N_2O$

Procente: C 67.24, H 12.17, N 13.12.

Gef. » » 67.44, » 12.32, » 12.96.

Myristamidoxim schmilzt bei 97° . Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O$

Procente: C 69.37, H 12.42, N 11.60.

Gef. » » 69.32, » 12.48, » 11.62.

¹⁾ Diese Berichte 17, 128.

Palmitamidoxim. Der Körper schmilzt bei 101.5—102°. Eine Analyse desselben lieferte folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}N_2O$

Procente: C 71.07, H 12.62, N 10.40.

Gef. » » 71.19, » 12.82, » 10.25.

Stearamidoxim. Der Schmelzpunkt liegt bei 106—106.5°. Die Löslichkeit ist um Weniges geringer, als die der niedrigeren Homologen. Die Analyse des Präparates ergab:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}N_2O$

Procente: C 72.44, H 12.78, N 9.42.

Gef. » » 72.43, » 12.92, » 9.70.

Versuche, auch das Sebacinamidoxim darzustellen, führten uns trotz mannigfacher Abänderungen der Bedingungen nicht zu dem gewünschten Resultat. —

Das salzsaure Hydroxylamin liefert mit schwefliger Säure die Amidosulfonsäure. In der Hoffnung, durch die entsprechende Reaction von den Amidoximen zu den Sulfamidinsäuren zu gelangen, haben wir zunächst das Palmitamidoxim in benzolischer Lösung mit trockenem Schwefeldioxyd behandelt. Es schied sich sofort ein feines weisses Krystallpulver aus, welches jedoch nach dem Waschen mit Benzol und wasserfreiem Aether schon beim Trocknen im Vacuum, wie eine Analyse zeigte, zum Theil wieder in seine Componenten zerfiel. Der Körper wurde daher nochmals in trockenem Zustande während 12 Stunden einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd ausgesetzt, worauf der Ueberschuss des Gases durch einen Luftstrom verdrängt und das Präparat sofort der Analyse unterworfen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}N_2SO_2$

Procente: C 57.45, H 10.20, N 8.40, S 9.59.

Gef. » » 57.79, » 10.57, » 8.45, » 9.54.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass ein Molekül Schwefeldioxyd mit einem Molekül des Amidoxims zusammengetreten ist.

In derselben Weise wurden auch das Myristamidoxim und das Stearamidoxim behandelt. Das Derivat des ersteren ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{30}N_2SO_2$

Procente: C 54.86, H 9.82, N 9.17, S 10.47.

Gef. » » 55.12, » 10.02, » 9.35, » 10.50.

Bei dem Derivat des Stearamidoxims wurden folgende Daten erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{38}N_2SO_2$

Procente: C 59.63, H 10.52, N 7.75, S 8.85.

Gef. » » 59.47, » 10.83, » 7.85, » 8.80.

Das Lauramidoxim endlich wurde direct in trockenem Zustande während 24 Stunden einem langsamen Strome von Schwefeldioxyd ausgesetzt, worauf nach dem Verdrängen des überschüssigen Gases

durch trockene Luft eine Gewichtszunahme von 29.67 pCt. gefunden wurde, während sich für die Addition von einem Molekül Schwefeldioxyd eine solche von 29.91 pCt. berechnet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{26}N_2SO_3$

Procente: C 51.76, H 9.37, N 10.10, S 11.52.

Gef. » » 51.82, » 9.56, » 10.05, » 11.53.

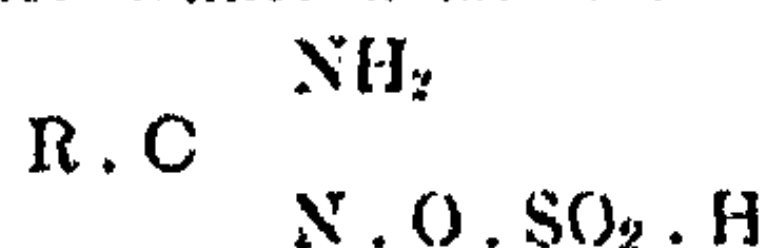
Was die Eigenschaften dieser Additionskörper anbelangt, so sind sie äusserlich nicht von einander zu unterscheiden. Sie bilden alle ein feines, weisses Krystallpulver, das schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher in der Wärme Schwefeldioxyd abgibt und, wie der Versuch zeigte, Amidoxim zurückbildet. Die Präparate schmelzen alle höchst unscharf gegen 100° , bei welcher Temperatur sie schon zum grossen Theil in ihre Componenten zerfallen sind. In Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin sind sie unlöslich, Alkohol, Benzol und Chloroform lösen sehr geringe Mengen derselben unzersetzt.

Um die Additionskörper als Säuren zu identificiren, wurde von dem Derivat des Palmitamidoxims ein Ammoniumsalz in der Weise dargestellt, dass dasselbe in trockenem Zustande mit Ammoniakgas gesättigt, und dann der Ueberschuss des letzteren durch Luft verdrängt wurde. Das erhaltene, weisse, krystallinische Product gleicht in seinem Aeussern, wie in seinem Verhalten, der freien Säure vollständig. Schon beim Liegen an der Luft spaltet es, wie diese, Schwefeldioxyd ab. Auf 130° erhitzt sintert es zusammen, ohne zu schmelzen. Ebenso ist es, wie die freie Säure, kaum unzersetzt löslich. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass dem Salz die Formel: $C_{16}H_{33}N_2SO_3 \cdot NH_4$ zukommt.

Ber. Procente: N 11.99.

Gef. » » 12.16.

Bezüglich der Constitution sei bemerkt, dass die besprochenen Säuren nach ihrem Verhalten weder Sulfonsäuren noch Sulfamidinsäuren sein können. Letztere liefern bei der Spaltung Amidine. Es ist vielmehr anzunehmen, dass in den beschriebenen Säuren der Schwefel durch Vermittlung von Sauerstoff an den Stickstoff gebunden ist und den Körpern daher wahrscheinlich die Constitutionsformel:



zukommt. Dementsprechend schlagen wir für dieselben die Bezeichnung amidoximschweflige Säuren vor.

Schliesslich sei es uns gestattet, noch eine Reihe von Versuchen kurz zu erwähnen, welche eine Addition von Bromwasserstoff an die Cyangruppe der hier untersuchten Nitrile bezweckten, um so zu Körpern zu gelangen, wie sie seiner Zeit zuerst von C. Engler¹⁾ aus den Anfangsgliedern der homologen Reihe erhalten worden sind.

Damals hatte sich ergeben, dass ein Molekül Nitril mit zwei Molekülen Bromwasserstoffsäure zu wohlcharakterisirten Verbindungen zusammengetreten war, die bei der Analyse die Zusammensetzung der Amidbromide zeigten.

Abweichend von der loc. cit. angegebenen Methode verfahren wir folgendermaassen:

Das Nitril wurde bei gewöhnlicher Temperatur (das Palmitonitril bei 35°, das Stearonitril bei 45°) mit vollkommen trockenem Bromwasserstoffgas gesättigt, wobei die Masse krystallinisch erstarrte. Im Vacuum über Natronhydrat zerfloss jedoch ein Theil des Reactionproductes wieder, weshalb dasselbe abermals mit Bromwasserstoff gesättigt und dann etwa 10 Tage über Natronhydrat im Vacuum sich selbst überlassen wurde. Darauf wurde das theilweise wieder zerflossene Product mit wasserfreiem Aether gewaschen und endlich solange aus warmem Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt scharf und constant geworden war. Bei dem Derivat des Palmito- und des Stearonitrils wurde zum Umkrystallisiren eine Mischung von Aether und Benzol verwandt.

Die so erhaltenen Derivate der Monocarbonsäuren bilden farblose, schmale Blättchen, die in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff mässig, in Aether und Ligroin schwer löslich sind. In Wasser sind sie nahezu unlöslich. Sie sind nicht hygroskopisch, doch scheinen sie allmählich durch geringe Mengen von Feuchtigkeit zersetzt zu werden. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Moleculargewicht erheblich ab.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche zweifellos zeigten, dass in diesen Körpern zwei Moleküle Nitril mit einem Molekül Bromwasserstoffsäure zusammengetreten waren. Dementsprechend bezeichnen wir dieselben als Dinitrilbromhydrate.

Während die beschriebene Reaction bei den Nitrilen der Monocarbonsäuren verhältnissmässig leicht eintritt, ist es uns bisher nicht gelungen, ein entsprechendes Derivat der Sebacinsäure darzustellen.

Die Schmelzpunkte der Dinitrilbromhydrate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Dilaurnitrilbromhydrat	$(C_{12}H_{23}N)_2 \cdot HBr$	Schmp. 75.5—76°
Dimyristonitrilbromhydrat	$(C_{14}H_{27}N)_2 \cdot HBr$	» 79.5—80.5°
Dipalmitonitrilbromhydrat	$(C_{16}H_{31}N)_2 \cdot HBr$	» 84—85°
Distearonitrilbromhydrat	$(C_{18}H_{35}N)_2 \cdot HBr$	» 88.5—89.5°

Die Constitution der Körper, sowie die Bildungsweise derselben sollen noch durch weitere Versuche sichergestellt werden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

1) Ann. d. Chem. 149, 306 ff.

591. Percy Kay: Ueber die Einwirkung von Säuren und Säureanhydriden auf Senföle.

(Eingegangen am 26. November.)

Die bereits mehrfach ventilirte Frage der Einwirkung von Carbonsäuren auf Senföle wurde unlängst auch von F. Krafft und H. Karstens¹⁾ einer gelegentlichen Prüfung unterworfen. Dieselben fanden hierbei entgegen früheren Angaben, jedoch in Uebereinstimmung mit anderen neueren Autoren, dass aus Phenylsenföl (und Essigsäure, Benzoesäure etc.) nicht diacidylirte Aniline (wie etwa Diacetanilid oder Dibenzoylanilid), sondern stets einfach acidylirte Aniline (also Acetanilid, Benzanilid) entstehen.

Weitere Versuche von H. Karstens²⁾ haben bestätigt, dass die Wechselwirkung von Phenylsenföl und Carbonsäuren, die bei verhältnissmässig niedriger Temperatur erfolgt, häufig mit Vortheil zur Darstellung von Aniliden verwerthbar ist. Erwärmt man beispielsweise gleiche Moleküle des Senföls und der Salicylsäure etwa 5 Stunden auf 160—170°, dann erhält man das aus schwachem Weingeist leicht krystallisirende, bei 134° schmelzende Salicylanilid, $C_6H_4(OH).CO.NH.C_6H_5$. Auf dieselbe Weise entsteht auch Zimmtanilid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.C_6H_5$, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 150° und Siedepunkt 271—272 (unter 15 mm); ebenso das seither auch von anderer Seite beschriebene Gallusanilid $C_6H_2(OH)_3.CO.NH.C_6H_5$. Ausserdem kann die Einwirkung von Carbonsäuren auf Senföle als eine höchst bequeme Methode zur Darstellung von Kohlenoxysulfid gelten.

Ich habe diese Beobachtungen auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Krafft etwas weiter ausgedehnt, und dabei ist es gelungen, Körper wie Diacetanilid, Dipropionanilid — also die bisher für unzugänglich geltenden diacidylirten Anilide mit einwerthigen Säureradicalen — auf mehrfache, leicht auch in grösserem Maassstabe durchführbare Weise zu gewinnen.

Allylbenzamid, $C_6H_5.CO.NH.C_3H_5$.

Erhitzt man eine moleculare Mischung von 130 g Allylsenföl und 160 g Benzoesäure etwa einen Tag am Rückflusskühler im Oelbade auf 120—125°, solange noch Kohlenoxysulfid in regelmässigem Strome entweicht, dann erfolgt die Umsetzung:



Bei der Rectification des öligen Productes unter stark vermindertem Drucke destillirt das Meiste innerhalb weniger Grade über und siedet alsbald unter 14 mm bei 173—174°. Das so gereinigte

¹⁾ Diese Berichte 25, 458.²⁾ Dissertation 1892.

Allylbenzamid $C_{10}H_{11}NO$ ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch und bitterem Geschmack; unter gewöhnlichem Druck kocht es unter Zersetzung. Erhitzen mit concentrirter Kalilauge spaltet in Benzoesäure und Allylamin.

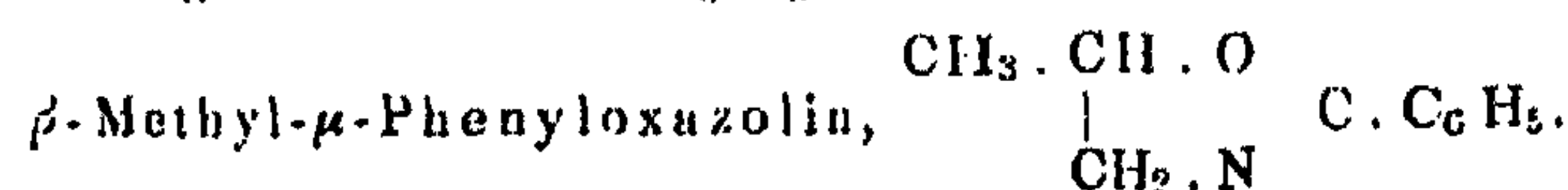
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}$

Procente: C 74.54, H 6.83, N 8.69, O 9.94.

Gef. » » 74.22, » 7.07, » 8.82, » 9.89.

Mit Brom vereinigt sich das Allylbenzamid zu einem aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden Bromid $C_{10}H_{11}Br_2NO$, vom Schmelzpunkt 135° (gef. Br. 49.63, ber. 49.80 pCt.).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Allylbenzamid nicht wasserentziehend, sondern unlagernd ein, und man erhält derart das auf diesem Wege äusserst leicht zugängliche



Die vorsichtig hergestellte Mischung von 30 Th. Allylbenzamid mit 80 Th. schwach anhydridhaltiger Schwefelsäure wurde 6—8 Stunden in Oelbad auf 90° erhitzt. Aus dem in Eiswasser gegossenen und alkalisch gemachten Product liess sich die Base mit Aether aufnehmen und leicht durch Vacuumdestillation reinigen. So resultirte ein chinolinartig riechendes Oel, das unter 14 mm bei 124° siedete; unter gewöhnlichem Druck bei $243-244^{\circ}$. Ausbeute mindestens 15—16 Th.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO$

Procente: C 74.54, H 6.84, N 8.69.

Gef. » » 74.22, » 6.98, » 8.96.

Das in orangefarbenen Kryställchen darstellbare Platindoppelsalz enthält 26.66 pCt. Platin, genau wie dies der Formel $(C_{10}H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ entspricht; die gelbe krystallinische Pikrinsäureverbindung schmolz bei 167° ; das gleichfalls analysirte Chlorhydrat bei 114° .

Alle diese Beobachtungen lassen keinen Zweifel daran, dass bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Allylbenzamid das von Gabriel und Heymann ¹⁾ beschriebene β -Methyl- μ -Phenyloxazolin entsteht; man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man für seine Bildung vorübergehende Anlagerung der Säure an das Amid und nachfolgende Abspaltung der ersteren unter Ringschliessung annimmt. Die Methode gestattet die Darstellung des Oxazolins in beliebigen Mengen.

Dasselbe bildet sich auch, wenn man die benzolische Lösung von Allylbenzamid mit Chlorwasserstoff sättigt und im Einschmelzrohr 8 bis 10 Std. auf etwa 130° erhitzt. Die Analyse des hierbei entstandenen, unter 14 mm bei $122-124^{\circ}$ siedenden basischen Oels gab die für die Formel $C_{10}H_{11}NO$ verlangten Procentzahlen mit 74.43 pCt. C, 7.18 pCt. H und 8.95 pCt. N.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2493.

Ausserdem aber erhält man in diesem letzteren Falle auch das bereits von den vorgenannten Autoren beobachtete β -Chlorpropylbenzamid $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CHCl.CH_3$ vom Schmelzpunkt 72 bis 73° ; von dem Oxazolin konnte dasselbe leicht durch seinen höheren Siedepunkt getrennt werden, indem es unter 14 mm bei $172-175^\circ$ überdestillirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NOCl$

Procente: C 60.79, H 6.08, N 7.09, Cl 17.93.

Gef. » » 60.75, » 6.28, » 7.12, » 18.08.

Allylcinnamid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.CH_2.CH:CH_2$.

Die Darstellung des Allylcinnamids erfordert etwa 12stündiges Erhitzen von 50 Th. Senföl mit 75 Th. Zimmtsäure am Rückflusskühler im Oelbad auf $120-125^\circ$, wobei die Umsetzung unter regelmässiger Entwicklung von Kohlenoxysulfid sich vollzieht. Das unter $14-15$ mm bei $180-230^\circ$ übergehende Product giebt die noch nicht angegriffene Zimmtsäure an verdünnte kalte Sodalösung ab und liefert sodann nach 3-4maliger Destillation das unter 14 mm bei $223-224^\circ$ siedende und nach einer Krystallisation aus Benzolligroin bei $90-90.5^\circ$ schmelzende Allylcinnamid. Ausbeute 22 Th.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO$

Procente: C 77.00, H 6.95, N 7.49.

Gef. » » 77.23, » 7.21, » 7.52.

Durch Kalilauge wird das Allylcinnamid wieder zu Zimmtsäure und Allylamin verseift; mit Brom liefert es ein Tetrabromid; ebenso wird Chlorwasserstoff addirt.

Allylphtalimid, $C_8H_7O_2:N.CH_2.CH:CH_2$.

Dasselbe ist sehr leicht aus Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid und Senföl zu gewinnen; es schmilzt in Uebereinstimmung mit den bereits vorliegenden Angaben von Wallach und Kamenski¹⁾ über denselben Körper bei $70-71^\circ$. Sein Siedepunkt liegt bei $178-180^\circ$ unter 16 mm und bei 295° unter gewöhnlichem Druck.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO$

Procente: C 70.58, H 4.81, N 7.48.

Gef. » » 70.74, » 5.21, » 7.97.

Kochen mit Alkalien spaltete das Allylphtalimid wieder in Phtalsäure und Allylamin. Mit Brom vereinigte es sich zu dem Additionsproduct $C_{11}H_9Br_2NO_2$ vom angegebenen Schmp. $113-114^\circ$.

Allylsuccinimid, $C_4H_4O_2:N.CH_2.CH:CH_2$.

Aus Bernsteinsäureanhydrid und Senföl erhält man das Allylsuccinimid als einen tiefschmelzenden Körper vom Sdp. $130-131^\circ$ unter 14 mm.

¹⁾ Diese Berichte 14, 171.

Analyse: Ber. für $C_7H_9NO_3$

Procente: C 60.41, H 6.51, N 10.07.

Gef. » » 59.91, » 6.45, » 9.82.

Die vorstehenden Angaben bilden einen Beleg für die allgemeine Anwendbarkeit der Senfölsreaction zur Darstellung substituierter Amide und Imide. Ein besonderes Interesse gewinnt dieselbe Reaction nun dadurch, dass man mit ihrer Hülfe sehr leicht auch zu den bisher kaum oder gar nicht zugänglichen diacylierten Aminen und Anilinen gelangen kann. Man hat dazu nur nöthig, statt der Carbonsäuren deren Anhydride auf die Senföle einwirken zu lassen und kommt dann fast mühelos zu den früher von verschiedenen Seiten vergeblich angestrebten Resultaten. Als Entstehungsgleichung des Diacetanilids hat man dann beispielsweise



Diacetylallylamin, $CH_2:CH.CH_2N(CO.CH_3)_2$.

Gleiche Theile Senföl und Essigsäureanhydrid wurden 6—8 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad (Badtemperatur $180-200^{\circ}$) erhitzt. Entwicklung von CSO findet hierbei langsam aber stetig statt. Bei der Destillation geht die Hauptmenge des Productes unter 14 mm bei $88-90^{\circ}$ über und sammelt sich als farblose Flüssigkeit in der Vorlage an. Der Analyse zufolge lag Diacetylallylamin, $CH_2:CH.CH_2.N(C_2H_3O)_2$, vor.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N(C_2H_3O)_2$

Procente: C 59.57, H 7.80, N 9.93.

Gef. » » 59.42, » 8.32, » 10.02.

Diacetanilid, $C_6H_5.N(CO.CH_3)_2$.

Zum diacylierten Anilin gelangt man, wenn man gleiche Moleküle Phenylsenföl (54 g) und Essigsäureanhydrid (41 g) 10—12 Stunden im Oelbad auf $170-180^{\circ}$ erhitzt. Der bei der Reinigung unter 14 mm zwischen $140-160^{\circ}$ übergehende Haupttheil des flüssig bleibenden Reactionsproductes siedete nach wiederholter Rectification unter 13 mm bei $145-146^{\circ}$. So resultirten 38 g, die nach kurzer Zeit gross-krySTALLINISCH erstarrten. Aus Ligroin umkrySTALLISIRT schmolzen die Krystalle bei $37-37.5^{\circ}$. In kaltem Wasser lösten sie sich nur wenig, leicht dagegen in Benzol, Toluol, Ligroin. Die Elementaranalyse zeigte, dass Diacetanilid vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N(CO.CH_3)_2$

Procente: C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » » 68.31, » 6.44, » 8.26.

Dipropionanilid, $C_6H_5.N(CO.C_2H_5)_2$.

Aus Phenylsenföl (25 g) und Propionsäureanhydrid (24 g) wird ohne jede Mühe das Dipropionanilid gewonnen. Nach wiederholter

Rectification siedet dasselbe unter 17 mm bei 165—166° und erstarrt in der Vorlage zu farblosen Krystallen, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 44° lag. Ausbeute 25 g.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO_2$

Procente: C 70.24, H 7.32, N 6.83.

Gef. » » 70.12, 70.38, » 7.43, 7.38, » 7.28, 7.05, 6.89.

Diacetparatoluid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$.

Das als Ausgangsmaterial dienende Paratolylsenföl wurde durch Aufkochen von 100 g Paratolylsulfocarbamilid (Schmp. 176°) mit 50 g Essigsäureanhydrid während 3—4 Minuten am Rückflusskühler gewonnen; längeres Erhitzen ist zu vermeiden, damit das Senföl durch die neben Acetoluid freiwerdende Essigsäure nicht weiter angegriffen wird. Nach Zusatz von Wasser destillirt man das Senföl im Dampfstrom über. So wurde es in Krystallen vom Schmp. 25° und Sdp. 245—246° erhalten.

Diacetparatoluid entsteht bei 8stündigem Erhitzen von 15 Theilen Paratolylsenföl und 11 Theilen Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler im Oelbad bei 170—180°. Es wurden so 8 Theile des tiefschmelzenden, unter 15 mm bei 160—161° siedenden Diacetparatoluids erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.26, » 6.89, » 7.41.

Dibenzamilid, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$.

Phenylsenföl (14 g) und Benzoesäureanhydrid (27 g) setzen sich unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid um, wenn man sie im Oelbade bei 230° während 5—6 Stunden erhitzt. Das durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Krystallpulver schmolz bei 160—161°, in Uebereinstimmung mit einer Angabe Steiner's (Ann. Chem. Pharm. 178, 235).

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{19}N_2O_2$

Procente: C 79.73, H 4.98, N 4.65.

Gef. » » 79.88, » 5.14, » 5.11, 4.96, 4.83.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, lassen sich die diacydylirten Anilide auch noch auf andere Weise gewinnen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

532. Percy Kay: Zur Darstellung diaacylirter Anilide.

(Eingegangen am 26. November.)

In den Lehrbüchern findet man des öfteren die Angabe, dass bei Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden auf Anilin oder verwandte Substanzen nur eines von dessen beiden typischen Wasserstoffatomen durch Säureradicale direct ersetzt werden könne. Nachdem nun, vorstehender Mittheilung zufolge, in der Zersetzung von Senfölen durch Säureanhydride eine allgemeine Methode zur Gewinnung diaacylirter Amine und Anilide ermittelt worden war, schien die Prüfung der eben angeführten Ansicht geboten. Dabei zeigte es sich, dass dieselbe nicht richtig ist, dass vielmehr z. B. das Acetanilid durch Acetylchlorid unter den geeigneten Bedingungen in



übergeht. Allerdings konnte Diacetanilid durch einfaches Kochen von Acetanilid mit Acetylchlorid, im Einklang mit jenen früheren Angaben, nicht erhalten werden. Uebergiesst man jedoch in einem Kolben 30 g Acetanilid mit 30 g Acetylchlorid und erhitzt am Rückflusskühler im Oelbad auf 170—180°, so vollzieht sich, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, die Reaction im gewünschten Sinne. Da die Wände des Kolbens durch die hohe Oelbadtemperatur stark überhitzt sind, sammelt sich dann das Acetylchlorid grossentheils im Kühltrohr als wieder condensirte Flüssigkeit an und das Acetanilid kommt derart fast nur in Berührung mit den überhitzten Dämpfen des Acetylchlorids. Mit der dann fortschreitenden Reaction verwandelt sich das Acetanilid bald in das tiefschmelzende und daher flüssig bleibende Diacetanilid und nach 3 bis 4 Stunden ist die Reaction beendigt.

Nach demselben Verfahren lassen sich auch beträchtlich grössere Mengen Acetanilid in Diacetanilid überführen, wenn man das Acetylchlorid zum gleichen Gewichte Acetanilid allmählich durch einen Tropftrichter zufließen und die Temperatur des Oelbades, in welches der Reaktionskolben eintaucht, nie unter ca. 180° sinken lässt. Damit keine zu grosse Menge von Acetylchlorid von den Chlorwasserstoffströmen mitgerissen werde, wodurch viel Acetanilid unangegriffen bleiben würde, ist für sehr gute Rückflusskühlung zu sorgen. Durch Verjagen des Acetylchlorids aus dem Wasserbad und wiederholte Rectification des braun gefärbten Rohproducts im luftverdünnten Raume kann man das Diacetanilid rein und frei von Acetanilid gewinnen.

Die Eigenschaften des so dargestellten Diacetanilids stimmen völlig mit denen des Products aus Phenylsenföl und Essigsäureanhydrid überein. Man gewinnt es als wasserhelles, unter 13 mm constant bei 145° siedendes Oel, das nach kurzer Zeit zu einer

schönen Krystallmasse erstarrt, die ausgepresst und aus Ligroin umkrystallisirt bei $37-37.5^{\circ}$ schmilzt. Aus 30 g Acetanilid werden mindestens 20 g Diacetanilid erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N(CO.CH_3)_2$

Procente: C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » » 67.76, » 6.37, » 8.21, 7.86.

Die Siedepunkte des Diacetanilids unter verschiedenen Minderdrucken wie auch diejenigen des Acetanilids wurden bestimmt, woraus sich ergab, dass der Eintritt einer zweiten Acetylgruppe ins Acetanilid eine Siedepunktserniedrigung von $26-28^{\circ}$ zur Folge hat.

Acetanilid.		Diacetanilid.	
Druck 11 mm; Siedep.	170° .	Druck 11 mm; Siedep.	142° .
» 16 » »	$178-179^{\circ}$.	» 16 » »	$150-151^{\circ}$.
» 30 » »	$194-195^{\circ}$.	» 30 » »	$166-167^{\circ}$.
» 100 » »	$226-227^{\circ}$.	» 100 » »	$199-200^{\circ}$.
» 760 » »	295° .	» 760 » »	nicht anzers.

Dipropionanilid.

Druck 11 mm; Siedep. 155° .

» 16 » » $164.5-165^{\circ}$.

» 30 » » $178.5-179.5^{\circ}$.

Diacetanilid ist verhältnissmässig beständig und wird beim Erwärmen mit Wasser nicht sofort verseift. Zerfall in Anilin und Essigsäure tritt dagegen beim Erhitzen mit Alkalilauge ein und ist vollständig, wenn man mit wässriger Normalalkalilösung etwa 4 Std. im Einschmelzrohr auf 125° erhitzt. Bei quantitativer Ausführung, unter Zurücktitrirung des überschüssigen Kalis, wurden so 48.84 und 46.78 pCt. $(CO.CH_3)$ gefunden, während auf das Doppelradical $(CO.CH_3)_2$ im Molekül $C_8H_9.N(CO.CH_3)_2$ sich 48.59 pCt. berechnen.

Paradiacettoluid und Orthodiacectoluid.

25 g Paraacettoluid und 30 g Acetylchlorid wurden in einem Kolben zusammengebracht und unter Rückfluss in einem Oelbad bei $170-190^{\circ}$ erhitzt. Auch hier entwich Salzsäure in Strömen und nach 3-4 Stunden war die Reaction beendet. Aus dem bräunlich gefärbten Product resultirte durch Rectification im Vacuum das Paradiacettoluid, wie das Product aus Paratolylsenföhl unter 12 mm bei 157° siedend. Vorläufig wurden nur die Siedetemperaturen für dieses Präparat festgestellt.

Paraacettoluid.		Paradiacettoluid.	
Druck 11 mm; Siedep.	$181-182^{\circ}$.	Druck 11 mm; Siedep.	$153.5-154.5^{\circ}$.
» 15 » »	$187-188^{\circ}$.	» 15 » »	$16^{\circ}-161^{\circ}$.
» 30 » »	$205-206^{\circ}$.	» 30 » »	$177.5-178.5^{\circ}$.
» 100 » »	$238-238.5^{\circ}$.	» 100 » »	$211.5-212^{\circ}$.

Orthodiacetoluid wurde bisher nur durch Erhitzen gleicher Gewichte Orthoacetoluid und Acetylchlorid ganz in der obigen Weise dargestellt, und nach Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids durch Rectification unter vermindertem Druck gereinigt. Es bildete dann ein wasserhelles Oel, das unter 11 mm bei 145° siedete und bei Sommertemperatur flüssig blieb. Aus 30 g Acetoluid wurden in diesem Falle 25 g Diacetoluid gewonnen; bei Verarbeitung grösserer Mengen sind vermuthlich die Verluste noch geringer.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.21, » 7.05, » 7.66.

Beim Vergleich der Siedepunkte von Orthoacetoluid und Orthodiacetoluid ergaben sich für das letztere entsprechend tiefere Zahlen, ganz wie bereits in den oben angeführten Fällen.

Orthoacetoluid		Orthodiacetoluid	
Druck 11 mm; Siedep.	172°.	Druck 11 mm; Siedep.	144—145°.
» 16 »	» 178—178.5°.	» 16 »	» 150—151°.
» 30 »	» 194—195°.	» 30 »	» 166—167°.
» 100 »	» 226.5—227°.	» 100 »	» 200.5—201°.

Dibenzanilid.

Beim 5—6stündigem Erhitzen von 20 g Benzanilid mit 13 g Benzoylchlorid im Oelbad bei 200—210° und unter Rückfluss entweicht Salzsäuregas. Das Product, welches nach dem Erkalten eine harzige Masse bildet, wurde zur Entfernung des unveränderten Benzoylchlorids mit wenig verdünnter Natronlauge behandelt und sodann durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin gereinigt. Der Schmelzpunkt lag dann zunächst bei 157—157°, stieg jedoch durch wiederholte Krystallisation aus Benzol auf 160—161°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$

Procente: N 4.65.

Gef. » » 4.81.

In seinen Eigenschaften erwies sich das Dibenzanilid aus Benzanilid und Benzoylchlorid als identisch mit demjenigen aus Phenylsenföl und Benzoesäureanhydrid. Immerhin gelingt die Einführung einer zweiten Benzoylgruppe vermittelst Benzoylchlorid weit weniger leicht, wie das nach obigem für Einführung eines zweiten Acetyls durch Einwirkung von Acetylchlorid bei genügend hoher Temperatur der Fall ist.

Da Benzanilid (Schmp. 163°) und Dibenzanilid sich durch ihre Schmelztemperaturen kaum unterscheiden, und über die letztere Substanz so ausserordentlich widersprechende Angaben in der Literatur vorliegen, schien es zweckmässig, die Natur des Dibenzanilids noch durch quantitative Bestimmung der Benzoylgruppen zu controliren.

Hierzu wurde das Präparat aus Phenylsenföl und Benzoësäureanhydrid verwendet. Kocht man Dibenzanilid am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali, oder erhitzt man es mit wässrigem Kali etwa 4 Std. auf 120—125°, dann wird nur eine Benzoylgruppe herausgenommen, wie die Menge des verbrauchten Kalis zeigte (das noch vorhandene überschüssige Kali wurde durch Titration bestimmt). Beide Benzoylgruppen werden dagegen abgespalten, wenn man das Dibenzanilid 3—4 Stunden mit alkoholischem Kali unter Druck auf 125—130° erhitzt: gefunden 69.3 und 67.7 pCt. »Benzoyl«, $(C_6H_5 \cdot CO)_2$, während Dibenzanilid, $(C_6H_5 \cdot CO)_2NC_6H_5$ 69.76 pCt. Benzoyl enthält.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

533. Ed. Bourgeois und J. Dambmann: Ueber den festen Zustand einiger Aldoxime.

(Eingegangen am 26. November.)

In einer Mittheilung, deren Fortsetzung bisher durch anderweitige Obliegenheiten noch nicht gegeben werden konnte¹⁾, wurde gezeigt, dass die Oxime leicht Schwefeldioxyd aufzunehmen im Stande sind und dabei in Imidosulfonsäuren übergehen.

Diese letzteren lassen sich, weil in den meisten Lösungsmitteln nur wenig oder nicht löslich, kaum weiter reinigen, sodass man darauf sehen muss, sie unmittelbar in einer möglichst reinen Form zu gewinnen. Der letztere Umstand veranlasste dazu, einige Oxime in vollständiger Reinheit darzustellen.

Hierbei machten wir einige nicht uninteressante Beobachtungen, worunter diejenige, dass mehrere von den Körpern, die bisher als Oele betrachtet wurden, feste und gut krystallisirende Substanzen sind.

Inzwischen haben schon andere Chemiker dieselbe Wahrnehmung gemacht und darüber auch bereits bei Gelegenheit berichtet.

Zunächst ist es Hrn. Franchimont²⁾ gegangen wie uns, indem derselbe ein käufliches Acetaldoxim durch Abkühlung leicht in Krystallen vom Schmp. 47° erhalten konnte. Ueber denselben Gegenstand berichteten bald darauf Dunstan und Dymond³⁾, indem sie sich bemühten, Unterschiede im chemischen Verhalten des festen und flüssigen Acetaldoxims und damit zugleich die Stereoisomerie der beiden Formen nachzuweisen. Wir nahmen deshalb Abstand von

¹⁾ F. Krafft und E. Bourgeois, diese Berichte 25, 472.

²⁾ Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 10, 236.

³⁾ Journ. chem. Soc. 61, 470; Chem. News 65, 246 und 66, 34.

einer Veröffentlichung der eigenen Beobachtungen, glauben indessen nun, nachdem die genannten Autoren über die Resultate ihrer Arbeit¹⁾ berichtet haben, auch unsere Wahrnehmungen zur Ergänzung des bereits Bekannten mittheilen zu dürfen.

Festes Benzaldoxim vom Schmp. 35°.

Ein uns freundlichst übergebenes Sammlungspräparat, das von Hrn. Prof. F. Krafft dargestellt und einmal unter stark vermindertem Drucke rectificirt worden war, erstarrte nach kurzem Verweilen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer grosskrystallinischen Masse. Dieselbe blieb auch bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils fest²⁾ und war wenigstens nach zweitägigem Stehen noch nicht verflüssigt. Nochmalige Rectification unter vermindertem Druck befreite von geringer Beimischung fremder Substanz und lieferte ein festes Benzaldoxim, das wir jetzt schon mehr als fünfzehn Monate ohne die geringste Veränderung aufbewahren konnten.

Eine nochmalige Darstellung des α -Benzaldoxims wurde von uns sorgfältig nach den Vorschriften von Beckmann³⁾ ausgeführt. Das im Vacuum zwar getrocknete, jedoch nicht einer Rectification unterworfenen Präparat erstarrte durch Abkühlung zu einer Krystallmasse, die von einer kleinen Menge eines schwach gelblichen Oels durchsetzt war. Bei gewöhnlicher Temperatur war jedoch alles wieder sehr bald geschmolzen; es gelang indessen auch in diesem Falle, durch zwei Rectificationen unter stark vermindertem Drucke ein dauernd festbleibendes Product zu erhalten, das unscharf bei etwa 30° schmolz. In der That ist aber auch ein derartiges Benzaldoxim noch nicht vollkommen rein.

Um dies Ziel zu erreichen, verfahren wir folgendermaassen: Das bei etwa 30° schmelzende Benzaldoxim wurde verflüssigt und das Gefäss in Wasser von 26—27° eingestellt. Nachdem in diese überschmolzene Masse ein kleiner Krystall von festem Benzaldoxim eingebracht war, entwickelten sich in dem Oel prächtige, glänzende Prismen von oft beträchtlicher Länge. Sobald etwa drei Viertel der Gesamtmasse erstarrt waren, wurden die Krystalle rasch durch Absaugen und scharfes Auspressen zwischen Filtrirpapier von allem noch anhaftendem Oele befreit.

Nochmals geschmolzen und demselben Reinigungsprocess unterworfen, erleiden die Krystalle nicht mehr die geringste Aenderung in ihren Eigenschaften.

¹⁾ Chem. News 67, 190.

²⁾ F. Krafft, Organische Chem. pag. 500 (April 1893).

³⁾ Diese Berichte 20, 2766.

Dergestalt gereinigtes Benzaldoxim krystallisiert in langen, glänzenden und harten Prismen, deren Schmelzpunkt genau bei 35° liegt; es siedet unter einem Druck von 14 mm völlig constant bei 117.5° (Quecksilberfaden im Dampf).

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure geht das feste Benzaldoxim vom Schmelzpunkt 35° in die β -Modification von Beckmann über, die rasch erhitzt bei 125° schmilzt.

Erhitzt man die β -Modification unter stark vermindertem Drucke rasch, so sublimiert bei ihrer Schmelzung eine geringe Menge; fährt man nun vorsichtig und langsam mit Erhitzen fort, dann verwandelt sie sich wieder in die α -Modification, die plötzlich lebhaft aufkocht und unter einem Drucke von 14 mm nahezu vollständig bei 117.5° überdestilliert.

Durch nochmalige Vacuumdestillation gereinigt, schmilzt das Präparat wieder scharf bei 35° . Die Analyse dieses Benzaldoxims (Schmelzpunkt 35°) gab völlig scharfe Zahlen.

Analyse: Ber. für C_7H_7NO

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 69.36, » 5.92, » 11.65.

Aus unseren Beobachtungen geht hervor, dass nur ein reines Benzaldoxim dauernd in festem Zustande verharrt. Die Gegenwart von selbst sehr geringfügigen Beimengungen veranlasst seine rasche Schmelzung, und wahrscheinlich wird das Erstarren vollständig dadurch verhindert, dass die Beimengungen gewisse Grenzen übersteigen. Darnach hängen also die Erreichbarkeit und Beständigkeit des festen Benzaldoxims vom Schmp. 35° von seiner vollständigen Reinheit ab.

Dergestalt erklärt es sich nach unserer Ansicht, dass man trotz sehr zahlreicher Arbeiten dieses Benzaldoxim als eine Flüssigkeit betrachtet hat.

Es sei übrigens daran erinnert, dass Beckmann auch für das β -Benzaldoxim eine auffallende Erniedrigung der Schmelztemperatur in Folge geringer Beimengungen beobachtete.

Aldoxime der Reihe $C_nH_{2n}NOH$.

Wenn man bei den Versuchen zur Auffindung stereoisomerer Alkyloxime die Ueberführung dieser ursprünglich als Flüssigkeiten beschriebenen Körper in den festen Zustand noch nicht öfter bewerkstelligt hat, so ist die Ursache auch hiervon hauptsächlich darin zu suchen, dass Beimengungen anwesend sind, die das Erstarren verhindern. Man weiss ja, dass die völlige Reindarstellung von Propion-, Butyr- und Isovaleraldehyd mit Schwierigkeiten verknüpft ist, und dasselbe lässt sich daher auch von deren Oximen sagen. Somit muss man den durch geringe Beimengungen verursachten Störungen, wie sie vorstehend für das Benzaldoxim nachgewiesen wurden, in noch

höherem Maasse bei den Alkylaloximen wieder begegnen, wenn es sich um deren Erstarren handelt.

Unsere Beobachtungen über Acet- und Propionaldoxim stimmen mit dem überein, was Dunstan und Dymond in ihren beiden letztcitirten Mittheilungen berichtet haben. Wir wollen daher zur Vervollständigung noch Einiges über Isovaleraldoxim und Oenanthaldoxim beifügen. Wie die genannten Autoren, konnten wir auch bis jetzt noch nicht das Isobutyraldoxim fest erhalten.

Festes Isovaleraldoxim.

Das feste Isovaleraldoxim wurde durch wiederholte Rectification in einem Columnenapparate gereinigt und siedete unter gewöhnlichem Drucke bei 164—165° (ältere Angabe 160—162), unter 14 mm Druck bei 67.5—68° (corr.). In einer Kältemischung erstarrt es theilweise; aber nur wenn man die Krystalle möglichst rasch absaugt und auspresst, erhält man das Präparat in fester Form. Aus dem abgesaugten Oel liessen sich wohl noch einige Krystalle gewinnen, dasselbe war jedoch nicht vollständig zum Erstarren zu bringen.

Völlig Entsprechendes bemerkten wir beim Propion- und Acetaldoxim, die niemals ganz erstarrten. Obwohl das abgesaugte Oel denselben Siedepunkt wie das gesammte Oxim zeigte, liess sich bei Beseitigung von etwas Vor- und Nachlauf aus diesem Oel immer noch eine Krystallisation erhalten; darnach erscheint es auch hier als wahrscheinlich, dass völliges Erstarren wesentlich durch geringe Beimengungen verhindert wird.

Das unter einem Drucke von 14 mm bei 67.5—68° überdestillirte, vorher feste Isovaleraldoxim verhält sich genau wie das ursprüngliche Oel, indem es bei der Abkühlung nur theilweise erstarrt. Uebrigens ist es uns auch trotz aller Vorsicht nicht möglich gewesen, das feste Isovaleraldoxim länger als drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufzubewahren. Die verflüssigte Masse wurde auch dann nur zum Theil wieder fest.

Dasselbe Bestreben sich zu verflüssigen haben wir, obwohl in weit geringerem Grade, auch für das feste Acetaldoxim und das Propionaldoxim beobachtet. Wir sind jedoch zu der Ansicht geneigt, dass, ebenso wie das Benzaldoxim eben nur bei hinlänglicher Reinheit fest bleibt, auch die tieferen Alkylaloxime im Zustande vollkommener Reinheit vollständig erstarren und dauernd fest bleiben dürften.

Die Schmelzpunktsbestimmung ist bei der leichten Zersetzlichkeit der Alloxime in der Wärme nicht ganz leicht durchzuführen. Hat man eine Substanzprobe an das Thermometer geheftet und das Bad allmählich stärker erwärmt bis die Schmelzung eintritt, so bleibt eine neue, ebenfalls im Röhrchen ins Bad bei der beobachteten Schmelztemperatur eingetauchte Probe geraume Zeit fest; sie schmilzt erst,

nachdem sie eine allmähliche und partielle Umwandlung in Oel erlitten hat, das die fest verbliebenen Antheile auflöst. Die Höhe des beobachteten Schmelzpunkts wird somit wesentlich davon beeinflusst, wie man das Bad erhitzt. Für genaue Bestimmungen wird man möglichst rasch erhitzen müssen oder noch besser verfahren, indem man das Bad langsam erhitzt und von Zeit zu Zeit Proben eintaucht, bis eine derselben in weniger als einer halben Minute schmilzt. Nach diesem letzteren Verfahren fanden wir den Schmelzpunkt des festen Propionaldoxims (Siedepunkt unter 100 mm bei 77°, unter gewöhnlichem Druck bei 135°) bei gegen 40° und denjenigen des festen Isovaleraldoxims bei 48.5°. Möglicher Weise liegen die Schmelzpunkte der absolut reinen Oxime noch etwas höher. Die Schmelzpunkte des Benzaldoxims, Oenanthaldoxims und Acetaldoxims liessen sich indessen für die durchaus reinen Präparate auf gewöhnliche Weise bestimmen.

Einmal geschmolzen, konnten wir jedoch die in Betracht kommenden Oxime entweder selbst in einer Kältemischung nicht mehr vollständig zum Erstarren bringen (Propion- und Isovaleraldoxim), oder sie schienen vollständig zu erstarren, hatten jedoch ihren Schmelzpunkt erniedrigt und zeigten dessen ursprüngliche Höhe erst nach kürzerem oder längerem Liegen.

Oenanthaldoxim.

Das Oenanthaldoxim wurde von Anfang an als fester Körper beschrieben, zeigt indessen ganz dasselbe Verhalten wie seine Homologen. Die Leichtigkeit, mit der man das Oenanthol nach dem Verfahren von F. Krafft völlig rein darstellen kann, gestattet eben ohne Weiteres mit einer fast theoretischen Ausbeute auch ein vollkommen reines Aldoxim zu gewinnen. Dieses letztere geht schon bei der ersten Rectification unter 14 mm Druck so gut wie vollständig bei 100.5° über. Auch hier erstarrt das Destillat nicht ganz vollständig, so dass die Trennung der Krystalle vom anhaftenden Oele in ähnlicher Weise wie beim Benzaldoxim ausgeführt werden musste. Indessen schmelzen auch die ganz reinen Krystalle von Oenanthaldoxim erst nach ein- bis zweitägigem Stehen bei 55.5° (ältere Angabe 50°); ein solches Präparat hat dann nach monatelangem Aufbewahren seinen Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Das geschmolzene und wieder erstarrte Präparat nimmt erst nach ein bis zwei Tagen dauernd seinen alten Schmelzpunkt wieder ein.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass von den untersuchten Substanzen Benzaldoxim und Oenanthaldoxim vollständig erstarren; das Acetaldoxim weitaus zum grössten Theil; Propionaldoxim und Isovaleraldoxim konnten dagegen immer nur theilweise in den festen Zustand übergeführt werden; bei dem Isobutyraldoxim wollte dies uns

bis jetzt überhaupt noch nicht gelingen. Nur diejenigen Oxime bleiben dauernd fest, die vollständig erstarren; je schwieriger das Festwerden eintritt, um so leichter verflüssigt sich nachher der festgewordene Antheil wieder. — Wir glauben für Benzaldoxim, Acetaldoxim und Oenanthaldoxim nachgewiesen zu haben, dass selbst sehr geringe Beimengungen das Festwerden erschweren oder verhindern und andererseits die Wiederverflüssigung der Krystalle begünstigen. Indem man diese Beobachtungen verallgemeinert, kann man die Erklärung für das Verhalten der anderen Oxime gleichfalls in ihrer unzulänglichen Reinheit suchen. Ueber die Natur der Beimengungen selbst wollen wir uns zunächst nicht aussprechen und bemerken nur vorläufig, dass unsere Beobachtungen sich nicht im Widerspruche mit der Annahme befinden, wonach auch diese Beimengungen gleiche procentische Zusammensetzung mit den von uns als homogen und beständig erkannten Präparaten haben können.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

534. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Cistransisomerie in der Terpenreihe.

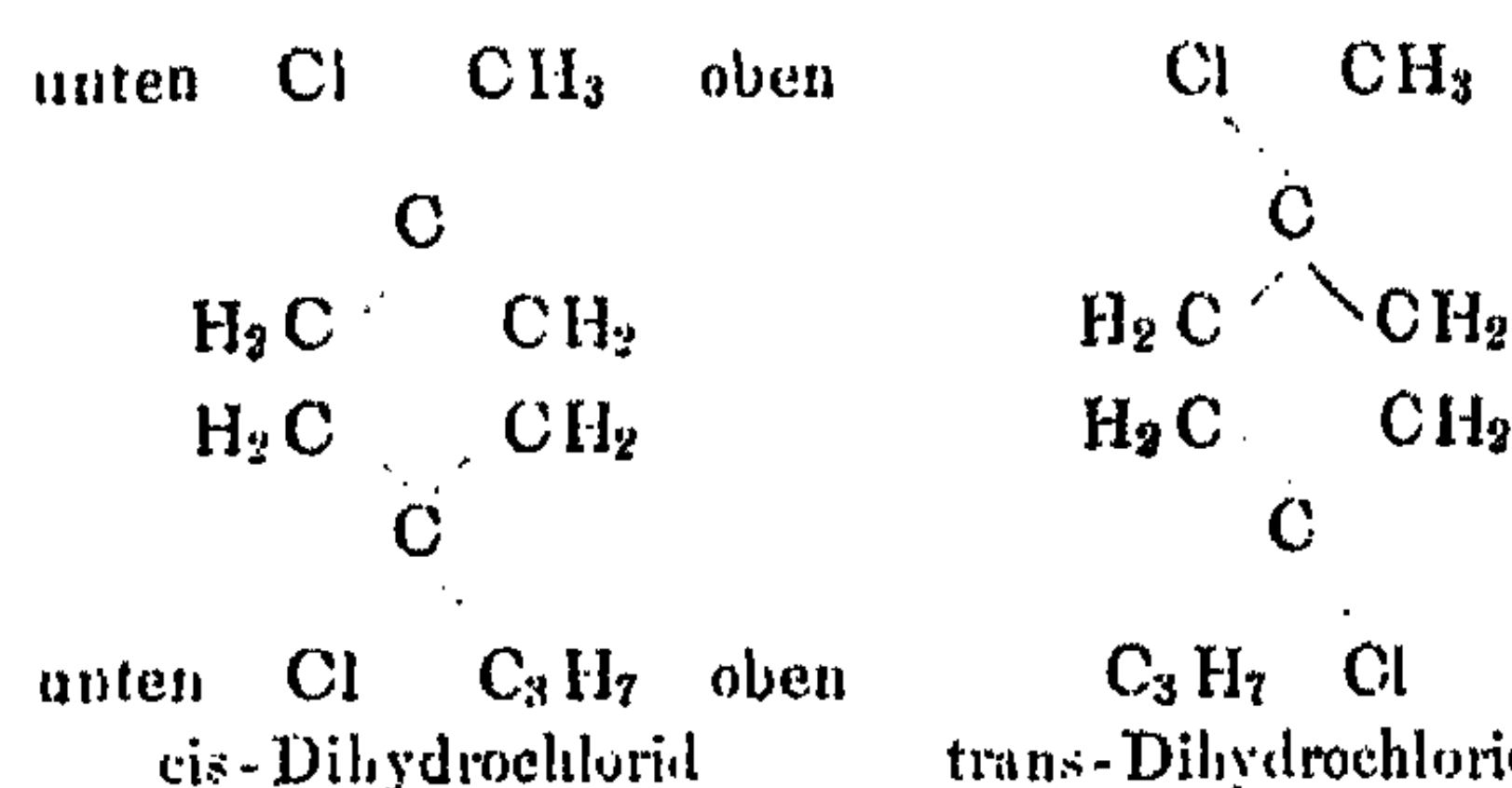
Wenn man die bisher angestellten Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene auf ihre Vollständigkeit prüft, so muss in erster Linie auffallen, dass in der Geschichte des Terpin und seiner Abkömmlinge Beobachtungen über das Vorkommen der Cistransisomerie gänzlich fehlen, während die bei dem Studium der Hexahydrobenzoldicarbonsäuren gemachten Erfahrungen zu der Annahme führen, dass alle gesättigten Derivate des Hexahydrocymols, zu denen das Terpin gehört, diese Art der geometrischen Isomerie zeigen müssen. Bei einer von diesem Gesichtspunkt aus durchgeführten Revision der bisher veröffentlichten Arbeiten konnte denn auch die Cistransisomerie ohne weiteres in allen Fällen nachgewiesen werden.

Die Halogenverbindungen.

Halogenwasserstoff addirt sich mit grosser Leichtigkeit zu Limonen und Dipenten unter Bildung eines schön krystallisirten Dihydrochlorids, -Bromids oder -Jodids. Dieselben Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Terpin, Terpeneol und Cineol. Da man früher verschiedene Schmelzpunkte für diese Verbindungen gefunden hatte, wurden die auf verschiedenem Wege erhaltenen Halogenverbindungen anfangs auch für verschieden gehalten,

bis es gelang, durch Umkrystallisiren alle auf denselben Schmelzpunkt zu bringen. Hierdurch wurde man zu der irrigen Meinung geführt, dass bei allen genannten Reactionen nur eine Art von Halogenverbindungen entstände, während sich in der That in der Regel zwei isomere Formen bilden. Die leichter lösliche bemerkte man nur deshalb nicht, weil sie durch Umkrystallisiren entfernt wurde. Da beide Formen in chemischer Beziehung sich ganz gleich verhalten, in physikalischer aber ähnliche Unterschiede zeigen, wie ich sie bei den geometrisch isomeren Hydrobenzocarbonsäuren beobachtet habe, ist man berechtigt, sie als Cistransisomere zu betrachten. Die Frage, welche von den beiden der cis-Reihe angehört, d. h. bei welcher Methyl und Isopropyl auf derselben Seite der Ringebene liegen, kann vorläufig nicht beantwortet werden, wie das bei den Hexahydrophthalsäuren möglich war. Ich werde daher, wie ich es bei den Hexahydroterephthalsäuren gethan habe, die leichter lösliche und niedriger schmelzende Form als die cis-Form bezeichnen, und bemerke dabei, dass dies ohne Bedenken geschehen kann, da die Glieder der einen Gruppe alle niedriger schmelzen, als die entsprechenden der andern.

Die Formeln der beiden geometrisch isomeren Chloride sind z. B. folgende:



Die Bildung der trans-Formen findet immer statt, wenn man in der Wärme operirt, indem dieselben offenbar einem Zustande grösserer Stabilität entsprechen. In der Kälte entstehen je nach dem Ausgangspunkt entweder cis- oder trans-Formen oder beide zugleich. Folgende Tabelle, welche so angeordnet ist, dass das folgende Glied immer mehr von der cis-Verbindung liefert als das vorhergehende, giebt eine Vorstellung von der grossen Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Verbindungen beim Operiren mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte:

Ausgangsmaterial		cis-Dihydrobromid	trans-Dihydrobromid
1) trans-Terpin	+ HBr	--	fast ausschliesslich
2) Terpeneol kryst.	+ HBr	--	fast ausschliesslich
3) cis-Terpinhydrat	+ HBr	--	fast ausschliesslich
4) cis-Terpin	+ HBr	wenig	viel
5) Limonon	+ HBr	wenig	viel
6) cis-Terpin	+ PBr ₃	etwa die Hälfte	etwa die Hälfte
7) Cineol	+ HBr	grösstentheils	wenig

cis-Dihydrochlorid des Dipentens.

Aus der obigen Tabelle ergibt sich, dass das Cineol der geeignetste Ausgangspunkt für die Darstellung der cis-Verbindung ist. Wenn frühere Versuche nur zu der trans-Form geführt haben, so liegt dies daran, dass die betreffenden Experimentatoren nicht bei niedriger Temperatur gearbeitet haben.

Ein Raumtheil krystallisirtes Eukalyptol (oder Cineol aus Wurm-samenöl) wird mit dem gleichen Volum Eisessig vermischt und ein langsamer Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff unter guter Kühlung mit Eis eingeleitet. Wenn die Ausscheidung von Krystallen der Cineol-Chlorwasserstoffverbindung aufhört, nimmt man die Flasche aus dem Eiswasser heraus und beobachtet nun bei fortwährendem Einleiten von Chlorwasserstoff erst ein Verschwinden der Krystalle und dann nach etwa zwei Stunden die Abscheidung eines Oeles, dessen Menge nach 5 bis 6 Stunden nicht mehr zunimmt. Giesst man jetzt den Inhalt der Flasche auf Eis, so erstarrt die obere Schicht zu einer weissen campherähnlichen Masse, die schon bei der Wärme der Hand zerfließt. Zur Reinigung wird die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser in Portionen ausgefällt. Die so erhaltenen Fractionen schmolzen bei folgenden Temperaturen: I 24—40°; II 24.5—29° III 24.5—26°.

Da die letzte Fraction bei Wiederholung der Operation den Schmelzpunkt nicht wesentlich ändert, so schmilzt das cis-Dihydrochlorid bei etwa 25°, während der Schmelzpunkt der trans-Form nach Wallach bei 50° liegt. Genauer untersucht wurde das Dihydrobromid.

cis-Dihydrobromid des Dipentens.

Das von Schimmel & Co. bezogene Eukalyptol wird mit dem gleichen Volum Eisessig verdünnt, sorgfältig mit Eis gekühlt und allmählich mit Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle der lockeren Verbindung lösen sich beim Zusatz von mehr Bromwasserstoff-Eisessig wieder auf. Plötzlich trübt sich dann die klare Lösung und es beginnt die Ausscheidung einer anderen Art von Krystallen, die nach etwa einer Stunde beendigt ist. Die, wie oben beschrieben, behandelte Masse lieferte Fractionen von folgendem Schmelzpunkte: I 39—55°; II 39—41°; III 38—39°. Die Fraction I war im Verhältniss zu den beiden anderen nur gering, es hat sich also zum grössten Theil die cis-Form gebildet, welche bei circa 39° schmilzt, während die früher bekannte trans-Form nach Wallach bei 64° schmilzt. Als bei der Darstellung nicht gekühlt wurde, zeigte das Product einen Schmelzpunkt von 62—64°, wodurch es erklärlich wird, dass frühere Beobachter das Auftreten der cis-Verbindung nicht bemerkt haben.

Limonen, Terpin, Terpinhydrat, Terpeneol liefern mit Bromwasserstoff-Eisessig ähnliche Gemische, in denen aber die trans-Verbindung vorwaltet. Von diesen Substanzen erzeugt Limonen am meisten, Terpeneol und Terpinhydrat am wenigsten von der cis-Verbindung.

Beispiele: Limonen lieferte Fractionen von folgendem Schmelzpunkt:

I 63—64°, II 63—64°, III 55—64°, IV 40—58°.

Terpin: I 62°, II 62°, III 40°.

Terpinhydrat: I 61—62°, II 63—64°, III 56—59°.

Terpeneol: I 63—64°, II 63—64°, III 61—64°, IV 55—62°.

Hierzu ist zu bemerken, dass die Fractionen nicht immer von gleicher Grösse waren und die Zahlen daher nur ein annähernder Ausdruck für die Zusammensetzung der Gemische sind.

Oppenheim¹⁾ hat Angaben über den Schmelzpunkt von den Dihydrochloriden, Bromiden und Jodiden gemacht, welche von ihm durch Einwirkung der Halogenphosphorverbindungen dargestellt worden waren. Da er die Zahl 42° für den Schmelzpunkt des Dihydrobromids gefunden hatte, vermuthete ich, dass sich nach seiner Methode, bei der Wasser und Eisessig ganz ausgeschlossen sind, aus dem Terpin mehr von der cis-Verbindung bilden müsse. Der Versuch hat dies auch bestätigt. Terpinhydrat wurde in kleinen Portionen zu Dreifachbromphosphor bei Eiskühlung gesetzt und die Masse nach einstündigem Stehen auf Eis gegossen. Der erhaltene Krystallkuchen zerfiel bei der fractionirten Fällung in folgende Theile:

I 63—64°, II 61—64°, III 39—55°, IV 38—40°.

Es waren darin also etwa gleich viel von der cis- und von der trans-Form enthalten.

Zur Reindarstellung des cis-Dihydrobromids wurden die niedriger schmelzenden Fractionen aus dem Eukalyptol einer weiterer Fractionirung unterworfen, welche zu folgenden Schmelzpunkten führte:

39—40.5°, 39—40°, 38—40°.

Hiernach kann daher der Schmelzpunkt der Cisverbindung vorläufig als bei 38—40° liegend betrachtet werden.

Das cis-Dihydrobromid krystallisirt in spitzigen Blättern, während die trans-Verbindung rhombische Tafeln bildet. Im trockenen Zustande besitzt die trans-Verbindung Atlasglanz, die cis-Verbindung stellt nur ein Pulver von mattem Glanze dar.

Die trans-Verbindung liefert nach Wallach beim Erhitzen mit Anilin Dipenten. Dasselbe ist bei der cis-Verbindung der Fall.

¹⁾ Ann. d. Chem. 129, 152.

7 g der bei 39—40° schmelzenden Verbindung wurden nach Wallach's¹⁾ Angaben mit 10 ccm Anilin erhitzt und der gebildete Kohlenwasserstoff isolirt. Derselbe siedete bei 178.5—180.5° corr. und lieferte ein bei 124° schmelzendes Tetrabromid, während Wallach den Siedepunkt 181—182° und den Schmelzpunkt 124° angiebt. Der Kohlenwasserstoff ist daher Dipenten.

Die Cistransisomerie hat daher keinen Einfluss auf die Bildung des Dipentens, was übrigens der Theorie durchaus entspricht. Andererseits könnte aber die Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten der beiden Stoffe den Verdacht erwecken, es lägen hier keine geometrisch isomeren, sondern nur physikalisch verschiedene Substanzen vor. Um dies zu prüfen, wurde versucht, die beiden Dibromide in Terpene zu verwandeln, da zu erwarten stand, dass die resultirenden Terpene im Falle der Cistransisomerie verschieden sein müssten. Das, was über die Umwandlungen der Halogenwasserstoffverbindungen in Terpin bekannt war, versprach nicht viel Erfolg, da Flawitzky²⁾ beim Stehenlassen des gewöhnlichen Dihydrochlorids mit wässrigem Alkohol auch nur das gewöhnliche Terpinhydrat erhalten hatte. Indessen übertraf diesmal das Ergebniss des Versuches die Erwartung. Ein jedes Dihydrobromid lieferte ein besonderes, von dem andern gänzlich verschiedenes Terpin, wodurch der Beweis des Vorhandenseins der Cistransisomerie in unwiderleglicher Weise geführt ist.

Das neue cis-Dihydrobromid entspricht dem bekannten
Terpin.

Das bei 39° schmelzende, aus Cineol dargestellte Dihydrobromid wurde in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit einem Ueberschuss von Silberacetat versetzt. Nach einigem Stehen wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt. Das Extract wurde darauf mit alkoholischem Kali verseift und zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen und Terpeneol mit Wasserdampf behandelt. Beim Erkalten schied sich nun aus der Flüssigkeit beinahe reines Terpinhydrat aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt 117.5° zeigte.

Das alte trans-Dihydrobromid entspricht einem neuen
Terpin.

Das bei 64° schmelzende alte Dihydrobromid lieferte bei der eben beschriebenen Behandlung mit essigsaurem Silber ein neues Terpin, das sich von dem bekannten durch den viel höheren Schmelzpunkt und den Mangel an Krystallwasser unterscheidet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 243. . ²⁾ Diese Berichte 12, 2358.

Da es aus dem höher schmelzenden trans-Dihydromid entsteht und selbst höher schmilzt, soll es als trans-Terpin bezeichnet werden und das alte bekannte als cis-Terpin.

Das trans-Terpin schmilzt bei 156—158° ohne Entwicklung von Wasserdämpfen, während das wasserfreie cis-Terpin bei 102—105° und das wasserhaltige bei 117.5° unter Entwicklung von Wasserdämpfen schmilzt. Das trans-Terpin besitzt wie die cis-Verbindung ein ausserordentlich grosses Krystallisationsvermögen. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser, Aether und Essigäther schwer löslich. Aus letzterem scheidet es sich am schönsten in kurzen Prismen oder sechseckigen Tafeln von starkem Glasglanz aus. Für das gewöhnliche wasserfreie Terpin giebt Wallach den Siedepunkt 258.5° an, der Siedepunkt des trans-Terpins wurde in demselben Gefässe 5° höher, also bei 263—265°, gefunden. Da ich aber sonst für die cis- und die trans-Verbindungen immer den gleichen Siedepunkt gefunden habe, lasse ich dahingestellt, ob der in diesem Falle beobachtete niedrigere Siedepunkt der cis-Verbindung von einem geringen Wassergehalt des, das Wasser so energisch anziehenden, cis-Terpins herührte. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 69.77, H 11.63.
Gef. » » 69.57, » 11.59.

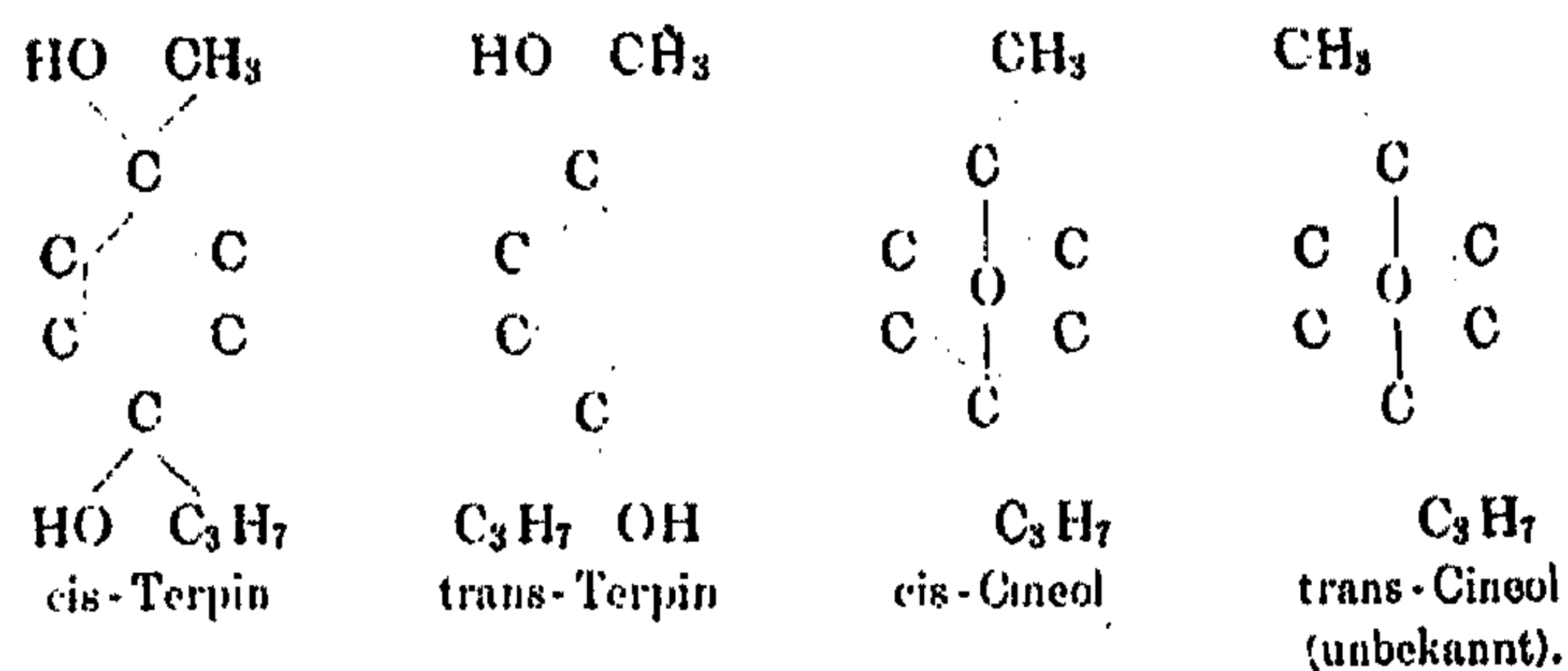
Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verhält sich das trans-Terpin genau wie das cis-Terpin, die klare Lösung trübt sich sehr bald unter Abscheidung eines nach Flieder riechenden Oeles, des Terpeneols. Mit Eisessigbromwasserstoff liefert das trans-Terpin ausschliesslich das bei 64° schmelzende trans-Dihydrobromid.

Das bekannte Cineol ist eine Verbindung der cis-Reihe.

Da das Cineol (Eukalyptol) in der Kälte fast ausschliesslich das cis-Dihydrobromid liefert, ist anzunehmen, dass das Cineol selbst auch eine cis-Verbindung und daher ein Anhydrid des längst bekannten cis-Terpins ist. Ob ein trans-Cineol existirt, muss dahingestellt bleiben. Es wäre leicht daran zu erkennen, dass es mit Eisessigbromwasserstoff auch in der Kälte das bei 64° schmelzende trans-Dihydrobromid geben würde.

Vom theoretischen Standpunkt aus ist die Möglichkeit der Existenz für die trans-Verbindung ebenso gross wie für die cis-Verbindung, da in beiden, nach dem Modell zu schliessen, eine gleich grosse Spannung herrscht. Dagegen ist die Möglichkeit der Bildung aus einem Terpin für die cis-Reihe viel wahrscheinlicher als für die trans-Reihe.

Die Formeln dieser Verbindungen sind folgende:



Unter den eben mitgetheilten Thatsachen sind zwei, welche im ersten Augenblick schwer verständlich erscheinen. Erstlich ist es befremdend, dass das Terpin bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure eine geometrische Umwandlung erleidet, während dies bei seinem Anhydrid, dem Cineol, nicht der Fall ist. Zweitens ist es auffallend, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Terpin die geometrische Umlagerung eintritt, während dies bei der umgekehrten Operation, der Rückbildung des Terpins aus dem Dihydrobromid, nicht der Fall ist. Ich möchte diese scheinbaren Anomalien folgendermassen erklären:

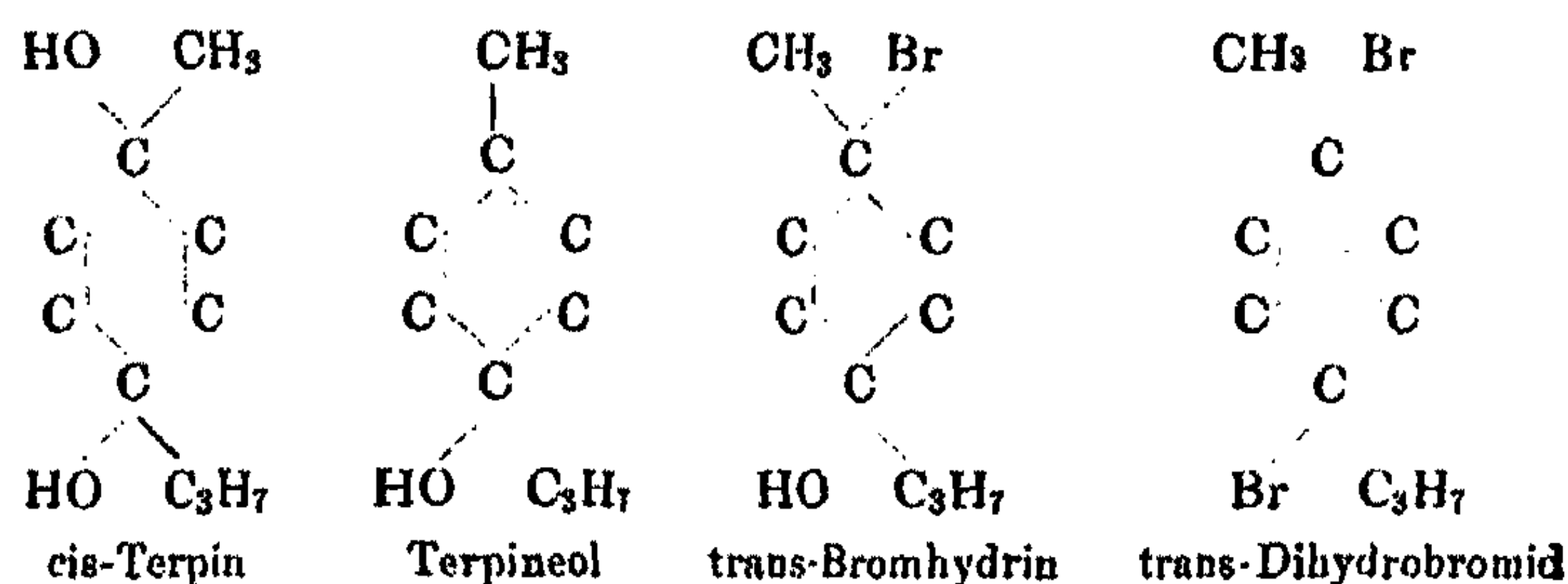
Bei Reactionen, die von gesättigten Substanzen zu gesättigten führen, ist bei niedrigen Temperaturen die Neigung zur geometrischen Umlagerung entweder sehr gering oder gar nicht vorhanden. Deshalb liefert das cis-Dihydrobromid ausschliesslich cis-Terpin und das trans-Bromid ausschliesslich trans-Terpin.

Bei Reactionen, welche dagegen von ungesättigten zu gesättigten Verbindungen führen, ist in dem Falle, wo das die geometrische Isomerie bedingende Kohlenstoffatom an der doppelten Bindung theilnimmt, die Entstehung einer cis- und einer trans-Verbindung gleich wahrscheinlich. Es wird sich also in diesem Falle hauptsächlich die trans-Verbindung bilden. Wenn daher aus cis-Terpin trans-Dihydrobromid entsteht, so muss angenommen werden, dass als Zwischenproduct eine ungesättigte Verbindung, also Terpeneol oder Dipenteu entsteht, welches alsdann erst unter Bromwasserstoffaddition das trans-Dihydrobromid liefert. Wallach¹⁾ hat bekanntlich das Auftreten von Dipenteu bei der Behandlung des Terpins mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 beobachtet und daraus den Schluss gezogen, dass das Dihydrobromid überhaupt nicht direct aus dem Terpin entstände. Bei höheren Temperaturen mag dies auch der Fall sein, bei der Temperatur des schmelzenden Eises und der Anwendung von Bissigbromwasserstoff findet aber offenbar nur die Abspaltung von einem Molekül Wasser unter Bildung von Terpeneol als Zwischen-

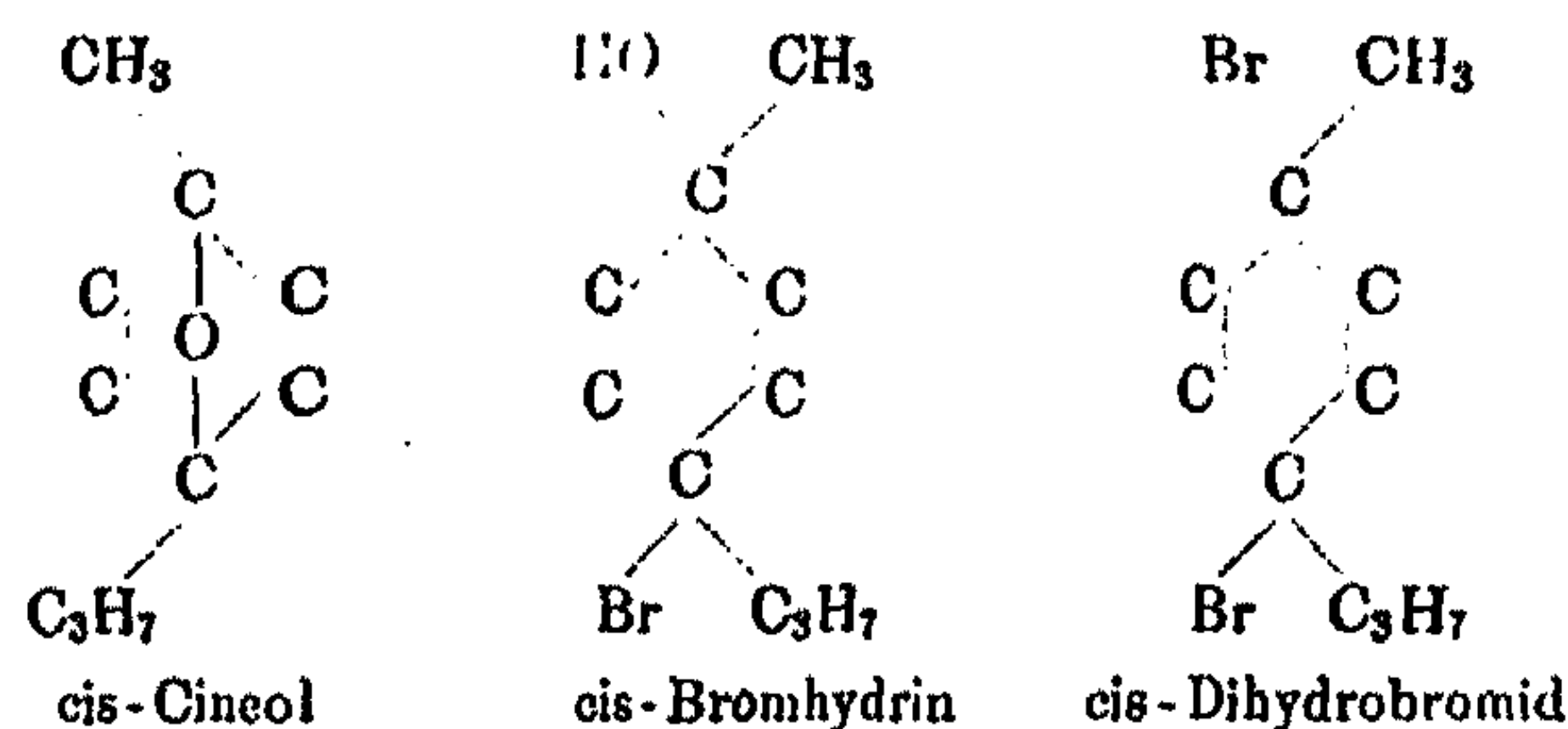
¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 18.

vorgang statt. Nimmt man dieses an, so erklären sich alle geschilderten Vorgänge auf das Befriedigendste.

Wenn nämlich cis-Terpin in dieser Weise mit Bromwasserstoff behandelt wird, bildet sich Terpeneol, das durch Addition von einem Molekül Bromwasserstoff nach obigen Sätzen fast ausschliesslich das trans-Bromhydrin liefern muss, da eine doppelte Bindung aufgelöst wird. Das trans-Bromhydrin wird dann durch ein zweites Molekül in das trans-Dihydrobromid übergeführt, weil hierbei das Hydroxyl direct ohne Durchgang durch eine doppelte Bindung durch Brom ersetzt wird.



Dass die Wasserabspaltung unter den genannten Umständen nicht bis zur Bildung von Dipenten vorschreiten kann, geht aus dem Verhalten des cis-Cineols hervor, welches in diesem Falle ebenso gut trans-Dihydrobromid liefern müsste, da bei dem betreffenden Vorgang als Zwischenproduct ein Bromhydrin entsteht. Beim Cineol entsteht kein ungesättigtes Zwischenproduct, es resultirt daher auch bei der Behandlung mit Bromwasserstoff fast ausschliesslich das cis-Dihydrobromid, wie folgende Formeln zeigen:



Bei der Einwirkung von Bromphosphor auf cis-Terpin wird offenbar weniger Terpeneol gebildet und mehr Hydroxyl direct durch Brom ersetzt, weshalb auch die Ausbeute an cis-Dihydrobromid der an trans-Dihydrobromid gleich kommt.

Wie man sieht, erklärt diese Theorie das complicirte Verhalten der Terpenderivate bis in die kleinsten Details.

Zum Schlusse stelle ich die gewonnenen Resultate in einer kleinen Tabelle zusammen:

	Cis:	Trans:
Terpin	Schmp. 102—105°, alt	Schmp. 156—158°, neu
Cineol	Schmp. — 1°, neu	unbekannt
Dihydrochlorid . . .	Schmp. + 25°, neu	Schmp. + 50°, alt
Dihydrobromid . . .	Schmp. + 38—40°, neu	Schmp. + 64°, alt.

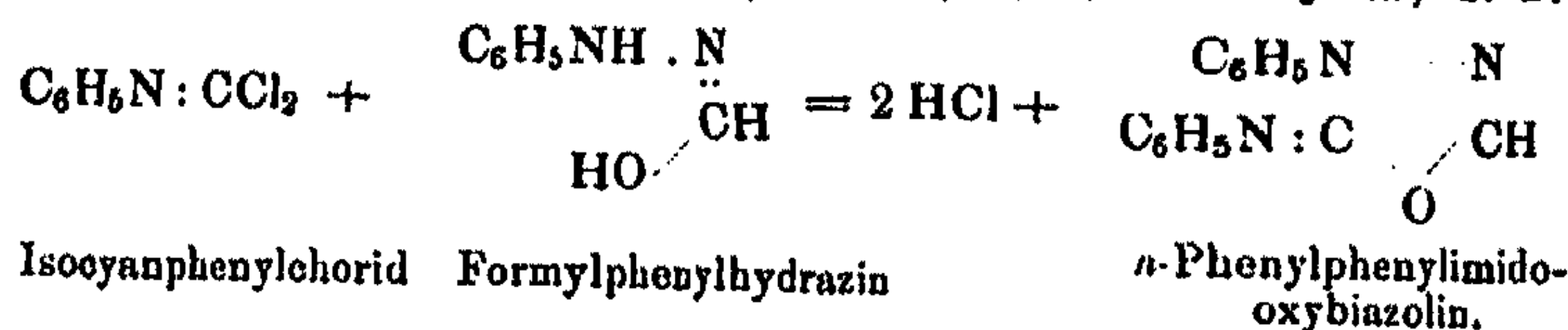
Hrn. Dr. Villiger, der mich auch bei dieser Untersuchung auf das Wirksamste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

535. Martin Freund und Eugen König: Ueber die Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins¹⁾.

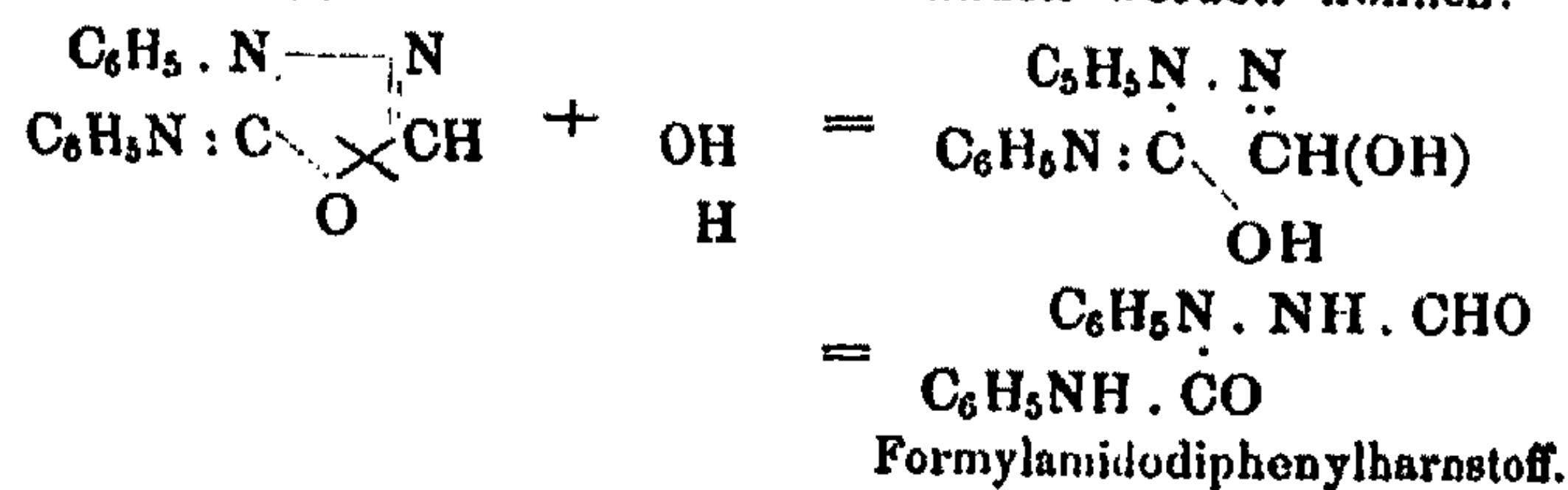
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Wie früher²⁾ gezeigt worden ist, treten Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins, wenn man sie mit Phosgen oder Thiophosgen zusammenbringt, in Form von Hydroxyl- resp. Sulfhydrylverbindungen in Reaction und es entstehen dabei Körper, die sich

vom Oxy- (resp. Thio)biazolin, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}$ herleiten. In ganz derselben Weise wirkt Isocyanphenylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CCl}_2$ ein, z. B.



Die so entstehenden Verbindungen sind zumeist schwache Basen, welche durch Zuführung der Elemente von einem Molekül Wasser in Körper vom Typus des Harnstoffs verwandelt werden können:



¹⁾ Vergl. Eug. König, Beiträge zur Kenntniss der Biazolone, Inaug.-Diss. Berlin 1893.

²⁾ Diese Berichte 21, 2456; 23, 2821; 25, 4178; 26, 2494.

Wasser oder Sodalösung gekocht schmilzt er, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}N_3O \cdot HCl$, wird aus der alkoholischen Lösung der Verbindung durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure in weissen Nadeln erhalten, welche durch Wasser dissociirt werden. Schmp. 185—186°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O \cdot HCl$.

Procente: Cl 12,98.

Gef. » » 12,99.

Formylamido-diphenylharnstoff,
 $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$.

Digerirt man feuchtes Formylphenylhydrazin, suspendirt in Chloroform, mit Isocyanphenylchlorid, so erhält man nach mehrstündigem Kochen eine fast klare braune Lösung. Der Verdunstungsrückstand lieferte nach der Behandlung mit Soda eine Verbindung, die aus starkem Alkohol in Blättchen, aus verdünntem in Nadeln vom Schmp. 164° krystallisirt.

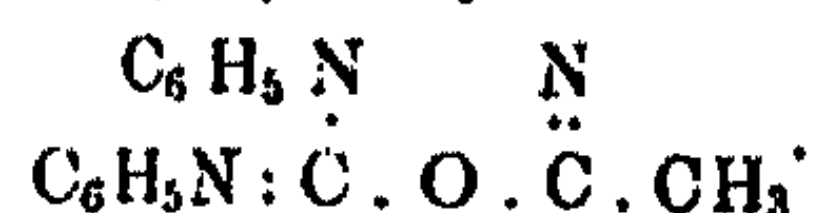
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$.

Procente: C 65,88, H 5,1, N 16,47.

Gef. » » 65,6, » 5,27, » 16,8.

Um über die Constitution dieser Verbindung einen Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, das *n*-Phenylphenylimido-oxybiazolin in diesen höher schmelzenden Körper überzuführen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 130° entstand nur salzsaures Phenylhydrazin. Ein besseres Resultat wurde durch 3 Stunden langes, heftiges Kochen mit starker Salzsäure unter Rückfluss erzielt. Zweckmässiger aber dürfte es sein, die concentrirte alkoholische Lösung des Oxybiazolins mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure zu versetzen und die Lösung im Wasserbade zu concentriren. Aus einer auf diese Weise erhaltenen, bräunlich gefärbten Lösung wurden mit Soda Blättchen frei, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 164° zeigten und sich auch sonst mit der oben beschriebenen Verbindung identisch erwiesen. Der Körper hat schwach basische Eigenschaften, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, nicht in Aether und Wasser. Mit verdünnter alkoholischer Kalilauge heftig gekocht und bis zur Krystallisation in der Siedehitze eingedampft, erleidet er keine Veränderung.

n-Phenyl-methyl-phenylimido-oxybiazolin,



Der Körper entsteht durch mehrstündige Digestion von trockenem Acetylphenylhydrazin mit Isocyanphenylchlorid und Chloroform, Verdunsten des Reactionproductes und Krystallisation des durch Soda

abgeschiedenen Niederschlages aus Alkohol. Weiße Nadeln oder Warzen vom Schmp. 75°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » » 71.22, » 5.29, » 17.04.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin, nicht löslich in Wasser.

Mit Wasser oder mit Sodalösung gekocht, schmilzt der Körper ohne sich zu zersetzen. In starker Salzsäure löst er sich leicht auf und es bleibt beim Verdunsten das entstandene Chlorhydrat als ein gelbliches Oel zurück, das unter Wasser schon in der Kälte sich allmählich zersetzt und die Base abscheidet. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine röthliche Lösung, die freies Phenylhydrazin enthält.

Das Platinsalz, aus stark salzsaurer Lösung ausgefällt, lässt sich aus salzsäurehaltigem Alkohol in quastenförmig scheinenden Nadeln vom Schmp. 92° gewinnen. Es wurde im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.38.

Gef. » » 20.99.

Acetylamido-diphenylharnstoff,
 $C_6H_5NHCO.N(C_6H_5)NHCOCH_3$.

Lässt man Isocyanphenylchlorid auf feuchtes Acetylphenylhydrazin einwirken, so entsteht auch hier wie bei dem Formylhydrazid nicht der oben beschriebene, sondern ein um ein Molekül reicherer Körper.

Beim Eindampfen des aus feuchtem Material hergestellten Reactionsproducts machte sich als erster Unterschied die eigenthümliche rothbraune Farbe des dabei zurückbleibenden Oels bemerkbar. Dasselbe wurde mit Sodalösung gut durchgerührt und nach dem Abgiessen der wässrigen Lösung einige Tage stehen gelassen, wobei das Reactionsproduct zu einem dicken Brei von wasserhellen Krystallen erstarrte. Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, ergaben sich Nadeln vom Schmp. 181°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 66.9, H 5.58, N 15.6.

Gef. » » 66.56, » 5.8, » 15.9.

Der Körper hat ganz schwach basische Eigenschaften: er ist löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Aether.

n-Phenyl-phenyl-phenylimido-oxybiazolin,
 $C_6H_5.N \quad N$
 $C_6H_5N : C.O.C.C_6H_5$

Trocknes Benzoylphenylhydrazin wurde mit Isocyanphenylchlorid und Toluol bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung gekocht, die

entstandene Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Weisse Nadeln, die bei 102° erweichen, bei 106° geschmolzen sind.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_4S.HCl$.

Procente: C 76.68, H 4.79, N 13.4.

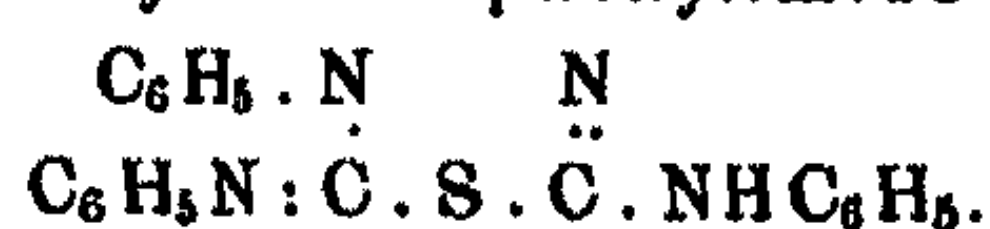
Gef. » » 76.29, » 4.92, » 13.17.

Der Körper ist löslich in Chloroform, Aether, Benzol und Alkohol, wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Beim heftigen Kochen mit Sodalösung schmilzt die Verbindung, ohne sich zu zersetzen.

Desgleichen wurde sie durch zehn Minuten langes heftiges Sieden mit starker Salzsäure nicht im Geringsten angegriffen. Sie ist in Salzsäure unlöslich.

n-Phenyl-phenylamido-phenylimido-thiobiazolin,



Beim Erwärmen von Diphenylsulfosemicarbamid (Schmelzpunkt 176°) mit Chloroform und Isocyanphenylchlorid tritt eine heftige Reaction ein, die nach wenigen Minuten beendet ist. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Chlorhydrat der neuen Verbindung, welches aus Alkoholäther in schwach gelblich-grünen, rhombischen Tafeln gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_4S.HCl$.

Procente: Cl 9.35.

Gef. » » 9.18.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, entwickelt das Salz bei etwa 140° Chlorwasserstoff und schmilzt dann bei 215°. Es ist in Wasser und Salzsäure schwer löslich.

Die mit Soda abgeschiedene Base krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_4S$.

Procente: C 69.77, H 4.65, N 16.28.

Gef. » » 70.08, » 4.84, » 16.83.

Die Base ist löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Kochen mit Sodalösung greift den Körper nicht an. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht er glatt in das Chlorhydrat über.

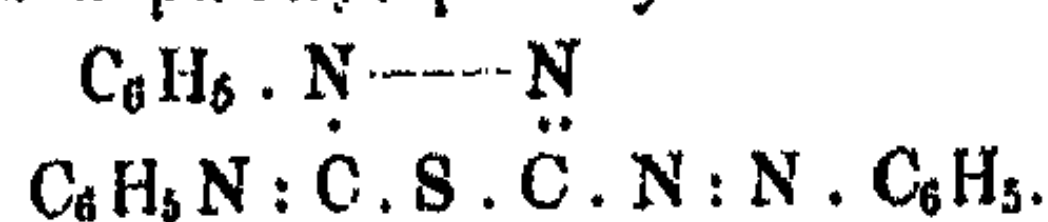
Nitrosoverbindung.

Löst man das Chlorhydrat in warmem, absoluten Alkohol und setzt allmählich eine concentrirte, wässrige Lösung von Kaliumnitrit zu, so scheidet sich alsbald die Nitrosoverbindung in Gestalt mikroskopisch kleiner, goldgelber Nadelchen aus. Auf Thon getrocknet,

zersetzt sie sich bei 110°. Lässt man sie in feuchtem Zustande an der Luft liegen, so färbt sie sich alsbald braun. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, weniger in Ligroin, nicht in Wasser. Aus keinem Lösungsmittel aber lässt sie sich umkrystallisiren, da sie sich schon beim Auflösen zu zersetzen scheint. Der Körper giebt die Liebermannsche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_5SO$.
 Procente: N 18.78.
 Gef. » » 18.17.

Benzolazo- π -phenyl-phenylimido-thiobiazolin,



Erwärmt man Isocyanphenylchlorid mit einer Lösung von Diphenylsulfocarbazon¹⁾ in Chloroform eine halbe Stunde und verdunstet dann das braunrothe Filtrat, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, die einige Male mit Alkohol ausgekocht wurde. Löst man dieselbe in Benzol und fügt Alkohol bis zur Trübung hinzu, so erhält man ziegelrothe Nadelchen von Schmelzpunkt 180–181.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_5S$.
 Procente: C 67.23, H 4.20, N 19.61, S 8.96.
 Gef. » » 67.71, » 4.48, » 19.36, » 8.79.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Aether, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Kocht man die Substanz mit alkoholisch-wässrigem Schwefelammon, so krystallisirt aus dem Filtrat die Hydrazoverbindung in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 150° aus.

536. Martin Freund und Eugen König: Ueber das β -Phenylpropylamin²⁾.

(Eingegangen am 30. November.)

Vor einiger Zeit haben wir das β -Phenylpropylamin dargestellt, um sein Verhalten gegen salpetrige Säure zu prüfen. Wenn auch die dabei gemachten Beobachtungen zu unvollständig sind, als dass wir sie zu veröffentlichen beabsichtigten, so möchten wir doch über die Eigenschaften des β -Phenylpropylamins Einiges mittheilen. Zur Bereitung desselben wurde Methylbenzyleyanid, welches wir, den Angaben V. Meyer's³⁾ folgend, in einer Ausbeute von 79 pCt. der Theorie

¹⁾ E. Fischer und Besthorn, Ann. d. Chem. 212, 216.

²⁾ Vergl. Eugen König: Beitrag zur Linnemann'schen Reaction. Inaug.-Diss., Berlin, 1893.

³⁾ Ann. d. Chem. 250, 118.

erhielten, mit Alkohol und Natrium reducirt, und zwar liess man je 30 g des Nitrils, gelöst in etwa der zwölffachen Menge absoluten Alkohols, auf zerschnittenes Natrium fließen, von welchem zweieinhalbmal soviel wie berechnet angewandt wurde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf destillirt und das Uebergehende in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Beim Concentriren der Lösung entweichen reichliche Mengen von Aethylbenzol, welches durch Siedepunkt und Analyse identificirt wurde. Die salzsaure Lösung lässt sich nicht zur Trockne eindampfen, ohne Zersetzung zu erleiden. Sie wurde daher nur so weit als möglich concentrirt, dann alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Stangenkuli entwässerte ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren des Aethers eine bräunliche Flüssigkeit, aus welcher durch fractionirte Destillation ein constant bei 210° (uncorr.) siedendes, lichtbrechendes, wasserhelles Oel von stark basischem, fischartigem Geruch und stark alkalischer Reaction gewonnen wurde. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich und schwimmt auf demselben; mit Alkohol, Aether und Benzol ist es in jedem Verhältniss mischbar. An der Luft zieht es Kohlensäure an. Die Ausbeute betrug 15 pCt. der Theorie an reinem Amin.

Ber. für $C_9H_{13}N$.

Procente: C 80.00, H 9.63, N 10.37.
Gef. » » 79.79, 79.68, » 9.81, 10.08, » 10.57.

Das Chlorhydrat ist ausserordentlich hygroskopisch.

Platinsalz, $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Die freie Base wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, die Lösung im Wasserbade eingedickt und dann in der Wärme ein geringer Ueberschuss von Platinchlorid hinzugegeben. Sofort schieden sich prachtvolle goldgelbe, glänzende Blättchen ab, die aus heisser salzsaurer Lösung umkrystallisirt wurden. Auf porösem Thon und dann bei 90° getrocknet, zersetzt sich der Körper, ohne zu schmelzen, bei circa 140° .

Analyse: Ber. für $(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_4$.

Procente: C 31.76, H 4.12, Pt 28.68.
Gef. » » 31.57, » 4.34, » 28.62.

Das Goldsalz, $C_9H_{13}N.HAuCl_4$, scheidet sich ebenfalls gut krystallisirt ab. In heissem Wasser schmilzt es, ohne sich zu lösen; aus verdünntem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren. Schmp. 124° .

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N.AuCl_4$.

Procente: Au 41.47.
Gef. » » 41.20.

Das Pikrat besitzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 182° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_7$.

Procente: C 49.45, H 4.39.
Gef. » » 49.21, » 4.48.

587. Eugen König: Ueber einige Oxy- und Thiobiazolonderivate.

(Eingegangen am 30. November.)

Zur Ausfüllung einiger Lücken¹⁾ habe ich folgende Verbindungen hergestellt.



bildet aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 120°.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₃N₂O₂.

Procente: C 71.43, H 4.76, N 11.11.

Gef. » » 71.11, » 4.94, N 11.53.



krystallisirt aus Ligroin in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 96°.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₃N₂SO.

Procente: C 67.16, H 4.48, N 10.45, S 11.94.

Gef. » » 67.03, » 4.75, » 10.80, » 11.71.

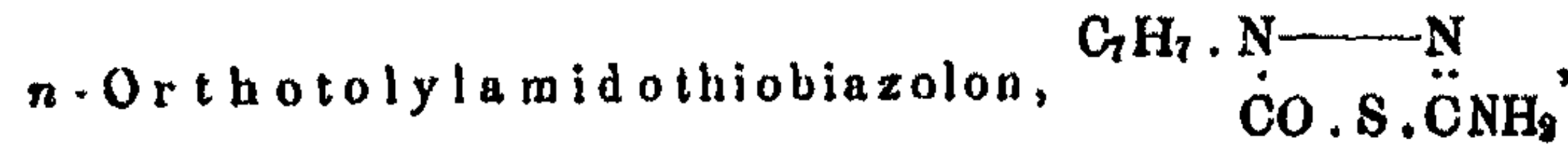


krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in filzigen Nadeln vom Schmp. 131°.

Analyse: Ber. für C₉H₉N₂O₂.

Procente: C 56.54, H 4.71, N 21.99.

Gef. » » 56.33, » 4.83, » 22.26.



o-Tolylsulfosemicarbazid (Schmp. 156°) und Phosgen liefern einen Körper, der aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 278—279° krystallisirt.

Analyse: Ber. für C₉H₉N₃SO.

Procente: C 52.17, H 4.35, N 20.29, S 15.46.

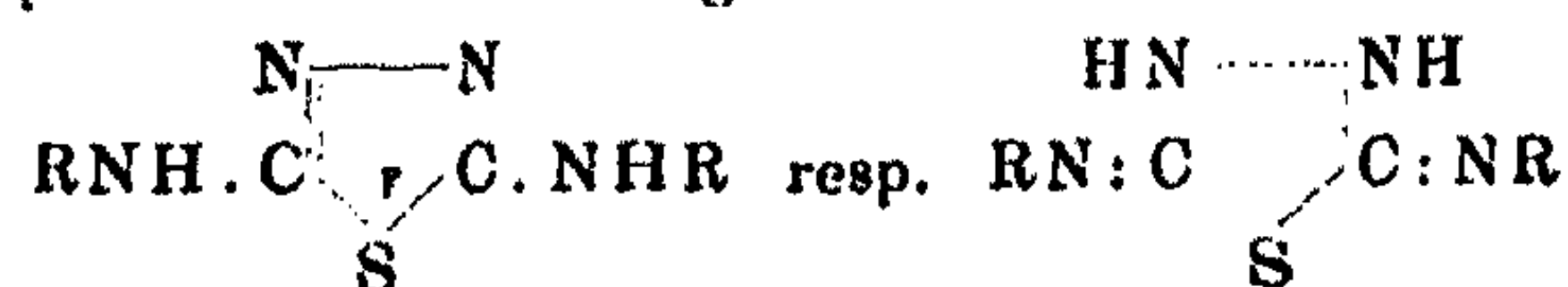
Gef. » » 51.78, » 4.69, » 20.66, » 15.31.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1178.

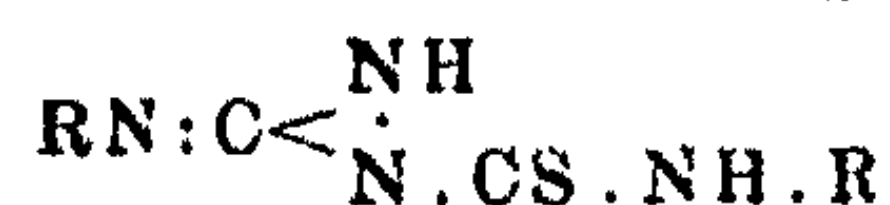
588. Martin Freund und S. Wischewiansky: Ueber einige Derivate des Triazols¹⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

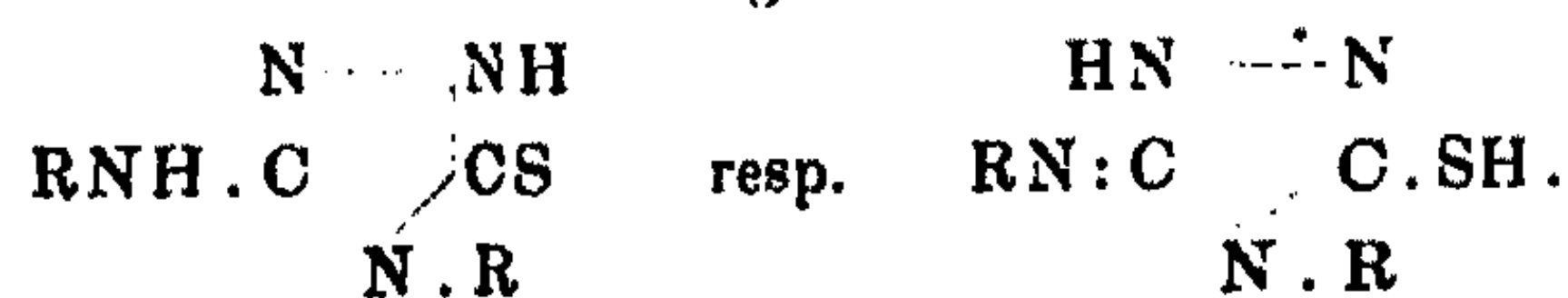
Im letzten Winter haben wir, mit freundlicher Bewilligung des Hrn. Curtius, einige Versuche angestellt, ob Derivate des Hydrazins in ähnlicher Weise mit Phosgen zu reagiren vermögen wie die Abkömmlinge des Phenylhydrazins. Dabei wurden auch einige Sulfoharnstoffe vom Typus $R.NH.CO.NH.NH.CO.NHR$ geprüft, welche durch Einwirkung von Senfölen auf Hydrazin leicht erhalten werden können. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Carbonylgruppe nicht substituierend in das Molekül der Harnstoffe eintritt, sondern dass letzteren ein Molekül Schwefelwasserstoff unter Bildung wohlcharakterisirter Basen entzogen wird. Das Studium der Allylverbindung hat ergeben, dass durch Behandlung mit Jodmethyl nur eine Methyl-, durch Einwirkung von salpetriger Säure nur eine Nitrosogruppe in das Molekül eingeführt werden kann. Die Formel



erscheint dadurch ausgeschlossen. Auch ist die Bildung eines Carbizinderivates von der Zusammensetzung



wenig wahrscheinlich, weil man bei den aus zwei symmetrischen Hälften bestehenden Sulfoharnstoffen alsdann die Abspaltung von zwei Molekülen Schwefelwasserstoff unter Bildung eines Dicarbizins erwarten sollte. Man wird aber nicht fehlgehen, wenn man die entstandenen Basen als Abkömmlinge des Triazols auffasst:



Die Versuche sind jedoch noch keineswegs abgeschlossen und sollen weiter fortgesetzt werden.

Experimenteller Theil.

Hydrazin-di-carbonthioamid, $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, entsteht in guter Ausbeute durch längeres Kochen von Hydrazinsulfat

¹⁾ Vergl. S. Wischewiansky: Einwirkung von Phosgen und ähnlichen Säurechloriden auf Derivate des Hydrazins. Inaug.-Diss., Berlin 1893.

und zwei Molekülen Rhodanammon. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 208°.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_4S_2$.

Procente: C 16.00, H 4.00, N 37.33, S 42.67.

Gef. » » 16.06, » 4.34, » 37.54, » 43.11.

Als die Verbindung, in Toluol gelöst, mit einem Ueberschuss von Phosgen zwei Stunden auf 150 bis 160° erhitzt wurde, entstand ein gelber Körper, der in sämtlichen Lösungsmitteln fast oder ganz unlöslich war. Derselbe wurde zunächst mit Wasser, dann nacheinander mit Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform ausgekocht. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei 290° noch nicht. Die Analysen des bei 100° getrockneten, chlorfreien Körpers gaben über die Natur desselben keinen Aufschluss.

Analyse: Gef. Procente: C 23.11, 22.65, H 2.47, 2.63, N 36.93, S 26.8.

Das bereits beschriebene Hydrazindicarbonsäurediamid¹⁾ von der Zusammensetzung $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ wurde mit Phosgen unter verschiedenen Bedingungen zusammengebracht. Weder beim Kochen beider Componenten in Toluollösung, noch beim Erhitzen auf 100° unter Druck fand eine Reaction statt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (150—200°) hingegen trat vollkommene Zersetzung ein, wobei als Hauptproduct immer Chlorammonium nachgewiesen wurde. Der Versuch wurde mehrere Male mit sorgfältig getrocknetem Material wiederholt, ohne zu einem Ergebniss zu führen.

Hydrazin-di-carbonthioallylamid,
 $C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2C_3H_5$.

Ein Molekül Hydrazinsulfat wird mit der berechneten Menge Natriumcarbonat gemischt und soviel Wasser hinzugefügt, als nothwendig ist, um die Soda aufzulösen; dann setzt man diesem Gemisch einen kleinen Ueberschuss von Allylsenöl, in der vierfachen Menge Alkohol gelöst, hinzu und kocht etwa 3 bis 4 Stunden unter Rückfluss. Die heisse Lösung wird vom Niederschlage getrennt und liefert beim Erkalten den Harnstoff in fast chemisch reinem Zustande. Die Ausbeute beträgt etwa 55 bis 60 pCt. der Theorie.

Der Harnstoff ist in Alkohol, Wasser, Eisessig, Aceton in der Wärme löslich, schwerer in Benzol und Toluol.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_4S_2$.

Procente: C 41.75, H 6.09, N 24.35.

Gef. » » 42.02, » 6.28, » 24.17.

Der Allylharnstoff wurde mit Phosgen in Toluollösung etwa eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Es entstand dabei eine schmierige Masse, die auf Thon gestrichen und dann in Wasser gelöst wurde, woraus sich beim Verdunsten weisse Krystalle eines Chlorhydrats

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 1.

vom Schmelzpunkt 49° ausgeschieden. Man löste das rohe Product, sowie es aus Phosgen und Hydrazindicarbonthioallylamid erhalten wurde, in Wasser und fällte die Base mittels Soda aus. Dieselbe wurde aus viel heissem Wasser einige Mal umkrystallisirt und so in filzartigen Nadeln erhalten, die bei 147° schmolzen, in Alkohol, Aether, Wasser und Aceton sich leicht, schwieriger hingegen in Benzol lösten.

Die Analysen dieses Körpers zeigten, dass das Phosgen nur die Abspaltung von Schwefelwasserstoff bewirkt hat. Im Einklang damit steht die Beobachtung, dass die Verbindung auch in den bei der Darstellung des Ausgangskörpers entfallenden Mutterlaugen vorhanden ist. Ein directer Versuch, die Base aus dem Allylharnstoff durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung herzustellen, ergab ein bestätigendes Resultat. Auch beim Erhitzen des Harnstoffs mit concentrirter Salzsäure wurde unter Anderem das salzsaure Salz der Base erhalten. Am besten ist die Ausbeute bei Anwendung von Phosgen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_4S$.

Procente: C 48.99, H 6.12, N 28.57, S 16.32.

Gef. » » 49.06, » 6.19, » 28.85, » 15.81.

Moleculargewichtsbestimmung, Lösungsmittel Phenol,
Ber. 196 Gef. 198.

Das Chlorhydrat der Base krystallisirt mit drei Molekülen Wasser, welche bei 100° entweichen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_4S \cdot HCl + 3 H_2O$.

Procente: H_2O 18.85, Cl 12.39.

Gef. » » 18.80, » 12.03.

Das aus stark saurer Lösung gefällte Platinsalz ist ein krystallinischer, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Niederschlag, welcher bei 280° noch nicht schmilzt. Es entspricht einem Chlorhydrat mit zwei Molekülen Salzsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_4S \cdot 2 HCl + PtCl_4$.

Procente: Pt 32.15.

Gef. » » 32.28.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Kaliumnitrit zur Lösung des Chlorhydrats aus und krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 105° . Sie giebt die Liebermannsche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_4S \cdot NO$.

Procente: C 42.67, H 4.89, N 31.11.

Gef. » » 43.03, » 5.36, » 31.09.

Verhalten der Base gegen Jodmethyl.

Erhitzt man eine methylalkoholische Lösung der Base mit Jodmethyl einige Stunden auf 100° , so liefert das Reactionsproduct beim

Verdunsten Krystalle, die aus Alkohol und Wasser in Blättchen vom Schmp. 167° sich ausscheiden. Bei der Darstellung dieses Körpers darf kein Ueberschuss von Jodmethyl angewandt werden, da sonst neben dieser Verbindung das jodwasserstoffsäure Salz der alten Base sich bildet.

Der so entstehende Körper wird durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt, unter Bildung einer halbfesten, öligen Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es geht daraus hervor, dass derselbe kein Jodmethylat, sondern das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen Base repräsentirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}(CH_3)N_4S \cdot HJ$.

Procente: C 31.96, H 4.43, J 37.57.

Gef. » » 32.04, » 4.58, » 37.89.

Versuche, an die aus dem neuen Jodhydrat abgeschiedene Base noch weiter Jodmethyl zu addiren, hatten keinen Erfolg.

Das Chlorhydrat der methylirten Verbindung krystallisirt aus Wasser in Blättchen, welche bei 100° getrocknet wurden.

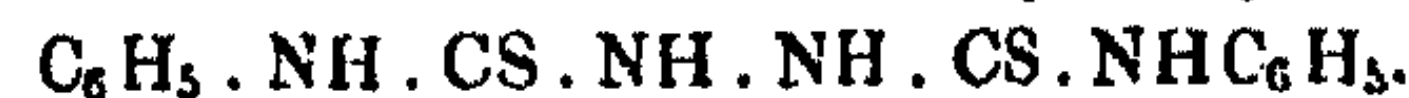
Analyse: Ber. für $C_8H_{11}(CH_3)N_4S \cdot HCl$.

Procente: Cl 14.4.

Gef. » » 14.75.

Dieses Salz giebt auf Zusatz von Kaliumnitrit keine Nitroverbindung. Es spricht dieses für das Vorhandensein nur einer Imidgruppe in der Ausgangsbasis, welche, nach Ersatz des Imidwasserstoffs durch Methyl, mit salpetriger Säure nicht weiter reagirt.

Hydrazin-di-carbonthiophenylamid,



6.4 g Hydrazinsulfat wurden mit 13.5 g Phenylsenföls und 5.3 g Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt; es schieden sich Krystalle ab, die sich in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig sehr wenig löslich erwiesen. Dieselben wurden erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und so in genügend reinem Zustande erhalten. Der Körper bildet weisse Schuppen, die bei 187° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast oder ganz unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4S_2$.

Procente: C 53.63, H 4.64, N 18.54, S 21.19.

Gef. » » 53.38, » 5.01, » 18.31, » 21.89.

Beim Kochen des Harnstoffs mit toluolischem Phosgen schied sich ein Harz ab, das auf Thon gestrichen wurde. Die getrocknete Masse wurde in Alkohol gelöst und gab nach Zusatz von Natriumcarbonat einen Körper, der nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt $239-240^{\circ}$ zeigte. Mit Säuren gekocht, ballt sich der Körper unter Bildung schwerlöslicher

Salze zusammen. Die Analysen zeigen, dass sich die neue Verbindung aus dem Harnstoff durch Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff gebildet hat.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4S$.

Procente: C 62.69, H 4.48, N 20.89.

Gef. » » 62.88, » 4.58, » 20.73.

Moleculargewichtsbestimmung (Phenol).

Ber. 268 Gef. 246.

539. Mejer Wildermann: Die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation in Lösungen.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Gefrierpunkte.

In diesen Berichten 26, 1773, habe ich die elektrische Leitfähigkeit und die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociationstheorie besprochen. In dieser Abhandlung wende ich mich zu den Gefrierpunkten. Ich habe hier zu zeigen, dass das gesammte uns bekannte Beobachtungsmaterial in der nichtelektrolytisch-elektrolytischen Dissociationstheorie ihre klare und einfache Erklärung findet. Die hier nach einer Berechnung, welche naturgemäss von der bei der elektrischen Leitfähigkeit wesentlich verschieden sein muss, gewonnenen Resultate werden mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen zu vergleichen und zu verknüpfen sein; dadurch werden die infolge der alleinigen Annahme der elektrolytischen Dissociation in den Lösungen erwachsenen Widersprüche zwischen den Werthen des Dissociationsgrades, wie sie sich nach beiden Methoden (elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunkt) ergeben, auch gänzlich gehoben werden, das Gesamtmaterial der nach beiden Methoden gemachten Beobachtungen durch eine einheitliche Idee in causale Beziehung gebracht, durch ein allgemeines Gesetz verknüpft werden.

I. Ebenso wie bei der elektrischen Leitfähigkeit, werden wir auch hier bei den Gefrierpunkten die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation zuerst in den verdünnten Lösungen nachzuweisen suchen. Hier sollte es sich ergeben, wenn die Annahme, dass in der Lösung nur eine einzige elektrolytische Dissociationsgleichung existirt, richtig wäre, dass die Gefrierpunkte, welche auch den Dissociationsgrad der Stoffe angeben, das Verdünnungsgesetz bei denjenigen Stoffen zum Ausdruck bringen werden, bei welchen wir dasselbe aus diesen oder anderen Gründen (wie platinirte Elektroden u. s. w.) nach der

Methode der elektrischen Leitfähigkeit »experimentell« nicht herausbringen konnten. Bei der elektrischen Leitfähigkeit galt es, dass bei solchen Stoffen, wie KCl, NaCl, JO_3H u. s. w., das Verdünnungsgesetz aus dem Grunde nicht herauszubringen sei, weil die Stoffe »sehr stark dissociirt sind und die Constanten sich nicht gut herausrechnen lassen«. Wir sehen nun davon ab, dass bei anderen nicht minder dissociirten Stoffen, wie z. B. bei der Dibromamidobenzosulfonsäure, Maleinsäure u. s. w., eine gute Constante erhalten wird, und machen nur dazu die Bemerkung, dass Arrhenius die elektrolytische Dissociation auf Grund des Zusammenfallens, nicht der Verschiedenheit der Werthe des Dissociationsgrades nach der Gefriermethode, und der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ins Leben gerufen hat, und zwar hauptsächlich bei solchen Stoffen, welche sehr stark dissociirt sind und keine Constanten aufweisen.

Tabelle I.

Gramm-Moleküle pro Liter	$\frac{i}{\text{beobachteter Gefrierpunkt}}$	$\frac{i}{\text{berechnete Leitfähigkeit}}$	100 k Gefrierpunkt	100 k Leitfähigkeit
$\text{CdSO}_4 + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ — Arrhenius ¹⁾ .				
.0417	1.37	1.39	.908	1.04
.104	1.21	1.31	.581	1.45
.196	1.14	1.27	.447	1.96
.489	1.02	1.21	.0199	2.73
1.36	1.04	1.13	.226	2.64
$\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ — Arrhenius ¹⁾ .				
.0638	1.37	1.44	1.38	2.2
.159	1.22	1.38	.985	3.7
.398	1.07	1.28	.210	4.33
.663	1.04	1.24	.11	5.02
HJO_3 — Landolt ¹⁾ .				
.114	1.61	1.70	10.9	18.6
.228	1.60	1.61	20.5	21.3
.285	1.57	1.58	21.5	22.8
NaCl — Jones ²⁾ .				
.03	1.875	1.895	18.4	22.9
.05	1.862	1.875	26.8	30.7
.1	1.839	1.842	43.6	45.0
KCl — Jones ²⁾ .				
.03	1.880	1.910	19.4	27.6
.05	1.862	1.892	27.0	37.0
.1	1.835	1.860	42.4	52.9
$\text{CaSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ — Arrhenius ¹⁾ .				
.0393	1.33	1.41	.639	1.12
.112	1.15	1.34	.296	1.96
.254	1.03	1.27	.0236	2.54

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2.²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 10 und 11.

Aus der soeben erschienenen Abhandlung von Jones ¹⁾ seien noch ein paar Beispiele an obige Tabelle angefügt:

Gramm-Moleküle pro Liter	\bar{i} beobachteter Gefrierpunkt	\bar{i} berechnete Leitfähigkeit	Gramm-Moleküle pro Liter	\bar{i} beobachteter Gefrierpunkt	\bar{i} berechnete Leitfähigkeit
HCl.			H ₃ PO ₄ .		
0.01	1.958	1.989	0.01	1.688	1.635
0.03	1.944	1.975	0.0167	1.637	1.553
0.1	1.886	1.939	0.167	1.214	1.256
H ₂ SO ₄ .			KOH.		
0.015	2.439	2.508	0.01	1.937	1.992
0.025	2.394	2.404	0.03	1.919	1.958
0.05	2.214	2.246	0.1	1.831	1.928
HNO ₃ .			NaOH.		
0.01	1.974	1.992	0.01	1.937	1.995
0.03	1.967	1.985	0.05	1.884	1.926
0.1	1.878	1.935	0.1	1.802	1.905

Vorliegende Tabelle I illustriert uns nun den Verlauf der Constanten nach den Gefrierpunkten (und der elektrischen Leitfähigkeit), wie sie sich aus den Beobachtungen von Arrhenius und Jones ergeben. Auch sind in der Tabelle I die Dissociationsgrade aus den Gefrierpunkten und der elektrischen Leitfähigkeit angegeben. Die Beispiele mit KCl, NaCl, JO₃H u. s. w. zeigen ganz unzweifelhaft, dass wir bei der elektrischen Leitfähigkeit stark dissociirter Stoffe mit Verhältnissen zu thun haben, welche sich ohne Weiteres auf »experimentelle Schwierigkeiten«, auf die »Unbequemlichkeit der Berechnung« u. s. w. nicht zurückführen lassen.

Ziehen wir nun in Rücksicht das gesammte Beobachtungsmaterial aus der elektrischen Leitfähigkeit, so gerathen wir in die schwierige Lage von scheinbar sich widersprechenden und einander anschliessenden Sätzen: einerseits heisst es, alle Stoffe verhalten sich in Lösungen wie Gase, die nichtdissociirten Moleküle sind mit ihren Ionen durch die Gasgleichung verknüpft; das Verdünnungsgesetz ist aber von der seiner Gleichung zukommenden Constante nicht zu trennen, und das macht wieder die Existenz von solchen Beziehungen, wie bei KCl, MgSO₄, HCl, KOH, bei vielen organischen Säuren u. s. w. u. s. w. (und zwar in solchen Verdünnungen, in welchen die Gasgesetze zum Ausdruck kommen müssen), unmöglich, denn, da diese Stoffe keine Constante aufweisen, so wird es andererseits heissen: nicht alle Stoffe werden durch das Verdünnungsgesetz geregelt und entsprechen der Gasgleichung, nicht alle Stoffe verhalten sich in der Lösung wie Gase. Nun sind die Stoffe, welche ebenso wie KCl, HCl u. s. w.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 622.

keine Constante aufweisen, ebenso zahlreich, ja noch zahlreicher als diejenigen, welche dem Verdünnungsgesetz folgen — diese Thatsache müssen wir uns in ihrer ganzen nackten Wahrheit klar machen. Es handelt sich hier somit in erster Linie um eine principielle Anschauung. Entweder, oder: entweder regelt die Gasgleichung alle Elektrolyte, und wir haben mit einem allgemeinen Gesetze zu thun, oder es handelt sich hier nur um eine bequeme Regel, bei welcher ausserdem noch schwer zu unterscheiden ist, was eigentlich die Regel, und was die Ausnahme bildet¹⁾. Die Thatsachen aber, dass auch die Salze, Säuren, wie KCl, HCl u. s. w., mit der Verdünnung eine grössere moleculare Leitfähigkeit, eine grössere moleculare Gefrierpunktniedrigung aufweisen, dass ein Rückgang der Dissociation bei der Einführung eines anderen Stoffes mit einem gemeinsamen Ion (»Theorie der isohydrischen Lösungen«, Arrhenius, Zeitschr. Phys. Chem. 2; »Ueber die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen«, Nernst, Zeitschr. Phys. Chem. 4) stattfindet u. s. w. u. s. w., sprechen aber ganz deutlich auch für die unzweifelhafte Beziehung der oben erwähnten Ergebnisse zu den Gesetzen der Massenwirkung, zu dem Verdünnungsgesetze, und dieses ist es namentlich, was meine obige Auffassung, welche die Gesetze der Massenwirkung, die Gasgleichung überall als gültig findet, so berechtigt und natürlich macht.

II. Bei der elektrischen Leitfähigkeit habe ich schon darauf hingewiesen, dass die thatsächlichen Vorgänge in den Lösungen durch nichtelektrolytische und elektrolytische Dissociationsgleichungen gleichzeitig geregelt werden, dass bei der Annahme in der Lösung einer einzelnen elektrolytischen Dissociationsgleichung wir nur eine Umrechnung dieser thatsächlichen Beziehungen in eine einzelne virtuelle elektrolytische Dissociationsgleichung vollbringen. Wir haben nun auch hier, bei den Gefrierpunkten, den Verlauf der (in der Wirklichkeit auch nur umgerechneten) Werthe für die Constante in causale Beziehung zu diesen thatsächlichen Verhältnissen zu bringen:

Unser allgemeines Schema ist:
$$\begin{array}{l} a = cb'' \\ c' \cdot d'' = k \cdot f''' \end{array}$$
, wo a die

höheren nicht dissociirten Moleküle, $n'b$ die Ionen des höheren Moleküls, $n'd$ die niederen nicht dissociirten Moleküle, $n'''f$ die Ionen des niederen Moleküls sind. Hier müssen $n', n'', n''', > 1$,

¹⁾ In einer der letzten Arbeiten von Arrhenius (Zeitschr. Phys. Chem. XI, Heft 3, 400) finden wir folgenden Satz: »wir kommen also nach dieser Prüfung zu dem entschiedenen Resultat, dass das Massenwirkungsgesetz für die stark dissociirten Elektrolyte nicht gültig sein kann, indem die Annahme desselben zu unauflöslchen Widersprüchen führt.«

$n' < n''$, $n'' < n'''$ sein, dagegen kann $n' > n''$ sein. Nehmen wir z. B. eine Chlorkaliumlösung, so sind die in derselben thatsächlich sich befindenden Moleküle $a + n'b + n''d + n'''f$, und diese bestimmen folglich den beobachteten Werth der Gefrierpunktserniedrigung. Unter Zugrundelegung der van't Hoff'schen Constante (für Wasser 1.89) werden wir, da die Gesamtzahl der Moleküle des Chlorkaliums, in einfachen nichtdissociirten Molekülen ausgedrückt, den Werth $n'(a + b + d + f)$ ausmacht, für i den Werth

$$\frac{a + n'b + n''d + n'''f}{n'(a + b + d + f)} = i_v$$

herausrechnen. Für eine in derselben Volumeneinheit aufgelöste grössere Menge des Chlorkaliums, wie dies durch das Schema

$$\begin{array}{l} ma = c(\sqrt[m]{mb})^{n'} \\ \parallel \\ c'(\sqrt[m]{md})^{n''} = k(\sqrt[m]{mf})^{n'''} \end{array} \quad \text{ausgedrückt werden kann, erhalten wir ent-}$$

$$\text{sprechend für } i_c \text{ den Werth } \frac{ma + n'\sqrt[m]{mb} + n''\sqrt[m]{md} + n'''\sqrt[m]{mf}}{n'(ma + \sqrt[m]{mb} + \sqrt[m]{md} + \sqrt[m]{mf})} = i_c$$

Ziehen wir von dem Zähler den Nenner ab, so erhalten wir die von uns in der Lösung angenommene Anzahl der dissociirten Moleküle des Chlorkaliums: bei i_v sind die dissociirten Moleküle = $(n''' - n'')f + (n' - n'')b + (1 - n'')a$, bei i_c sind die dissociirten

Moleküle = $(n''' - n'')\sqrt[m]{mf} + (n' - n'')\sqrt[m]{mb} + (1 - n'')ma$. Ziehen wir wieder diese Werthe von dem entsprechenden Nenner ab, so erhalten wir die von uns in der Lösung angenommene Anzahl der nichtdissociirten Moleküle des Chlorkaliums: bei i_v sind die nichtdissociirten Moleküle = $(2n'' - n''')f + (2n'' - n')b + (2n'' - 1)a + n''d$,

bei i_c sind die nichtdissociirten Moleküle = $(2n'' - n''')\sqrt[m]{mf} + (2n'' - n')\sqrt[m]{mb} + (2n'' - 1)ma + n''\sqrt[m]{md}$. Verknüpfen wir nun die dissociirten Moleküle mit den nichtdissociirten durch das Verdünnungsgesetz (binäre Dissociationsgleichung), so erhalten wir für die verdünntere und concentrirtere Lösung:

$$\frac{\{(n''' - n'')f + (n' - n'')b + (1 - n'')a\}^2}{(2n'' - n''')f + (2n'' - n')b + (2n'' - 1)a + n''d} = K_v(\alpha), \text{ und}$$

$$\frac{\{(n''' - n'')\sqrt[m]{mf} + (n' - n'')\sqrt[m]{mb} + (1 - n'')ma\}^2}{(2n'' - n''')\sqrt[m]{mf} + (2n'' - n')\sqrt[m]{mb} + (2n'' - 1)ma + n''\sqrt[m]{md}} = R_c(\beta).$$

Wir werden nun die am häufigsten vorkommenden Fälle aus dieser allgemeinen Gleichung ableiten: 1. Haben wir z. B. das Schema

$$\begin{array}{l} a = c \cdot b^2 \\ \parallel \\ cd^2 = k \cdot f^4 \end{array} \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{l} ma = c(\sqrt{mb})^2 \\ \parallel \\ c'(\sqrt{md})^2 = k(\sqrt{mf})^4 \end{array}, \quad (\text{zerfallen die niederen und}$$

höheren Moleküle in ihre Ionen, sowie die höheren nichtdissociirten Moleküle in die niederen nichtdissociirten Moleküle alle nur binär), so haben wir $n' = n'' = 2$, $n''' = 4$, und wir erhalten an Stelle (α) und (β):

$$\frac{(2f - a)^2}{3a + 2(b + d)} = K_v, \quad \text{und} \quad \frac{(2\sqrt{mf} - ma)^2}{3ma + 2\sqrt{m}(b + d)} = K_c. \quad 2. \text{ Haben wir}$$

$$\text{das Schema} \quad \begin{array}{l} a = c \cdot b^3 \\ \parallel \\ c' \cdot d^2 = k \cdot f^4 \end{array} \quad (\text{d. h. zerfallen die höheren nichtdissociirten}$$

Moleküle in ihre Ionen tertinär, während sie in die niederen nichtdissociirten Moleküle nur binär zerfallen, ist die Dissociation der nichtdissociirten Moleküle in ihre Ionen binär), so ist $3 = n' > n'' = 2$, $n''' = 4$,

und wir erhalten an Stelle (α) und (β): $\frac{(2f + b - a)^2}{b + 3a + 2d} = K_v'$, und

$$\frac{(2\sqrt{mf} + \sqrt{mb} - ma)^2}{\sqrt{mb} + 3ma + 2\sqrt{md}} = K_c'. \quad 3. \text{ Haben wir das Schema} \quad \begin{array}{l} a = c \cdot b^2 \\ \parallel \\ c' \cdot d^3 = k \cdot f^6 \end{array}$$

(d. h. zerfallen die höheren nichtdissociirten Moleküle in ihre Ionen binär, während sie in die niederen nichtdissociirten Moleküle tertinär zerfallen, dissociiren sich die niederen nichtdissociirten Moleküle in 2 Ionen), so ist $n' = 2$, $n'' = 3$, $n''' = 6$, und wir erhalten an Stelle (α)

$$\text{und } (\beta): \quad \frac{(3f - b - 2a)^2}{4b + 5a + 3d} = K_v'', \quad \text{und} \quad \frac{(3\sqrt{mf} - \sqrt{mb} - 2ma)^2}{4\sqrt{mb} + 5ma + 3\sqrt{md}} = K_c'' \text{ u. s. w.}$$

Betrachten wir nun die Werthe von diesen berechneten Constanten, so ist der Verlauf derselben beim Uebergange von den concentrirtesten Lösungen ab bis zu den verdünntesten somit folgender:

solange a gross, b klein sind und a klein, b gross geworden

$$K_c < K_v \quad \dots \quad \text{und} \quad \dots \quad K_c = K_v$$

$$K_c' < K_v' \quad \dots \quad \text{und} \quad \dots \quad K_c' > K_v'$$

$$K_c'' < K_v'' \quad \dots \quad \text{und} \quad \dots \quad K_c'' < K_v''.$$

Sind a und d klein geworden, so gestaltet sich der Verlauf der Constanten wie bei a klein, b gross. Dagegen erhalten wir, wenn a klein geworden, b klein geblieben, und d und f allein von Bedeutung sind, dass $K_c = K_v$, $K_c' = K_v'$, $K_c'' = K_v''$, d. h. wir erhalten das Verdünnungsgesetz.

Aus dem Verlaufe der Constanten (aus dem Gefrierpunkt) bei den Stoffen der obigen Tabelle folgt nun, dass das höhere nichtdissociirte Molekül des Chlorkaliums, der Jodsäure, Salzsäure u. s. w. in eine grössere Anzahl der Ionen zerfällt, als die Anzahl der niederen nichtdissociirten Moleküle ausmacht, in welche das höhere Molekül zerfällt, da Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. abnehmende Werthe der Constanten aufweisen; diese Stoffe fallen in das Schema (2); ebenso scheinen $\text{CdSO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, welche zunehmende Werthe der Constanten aufweisen (während die elektrische Leitfähigkeit abnehmende giebt), in das Schema (3), und das MgSO_4 nach Jones¹⁾ in das Schema (2) zu fallen.

III. Stellen wir nun die hier aus den thatsächlich bestehenden Schemata herausberechneten Werthe K_v , K_c , resp. K_v' , K_c' , resp. K_v'' , K_c'' , mit den aus denselben Schemata in der vorigen Abhandlung bei der elektrischen Leitfähigkeit entsprechend herausberechneten zusammen, so erhalten wir für denselben Stoff in der Lösung:

Nach den Gefrierpunkten	und	Nach der elektrischen Leitfähigkeit
$\frac{(2f-a)^2}{3a+2(b+d)} = K_v$	} und {	$\frac{(2f+b\epsilon)^2}{2(b+d)+2a-b\epsilon} = k_v$
$\frac{(2\sqrt{mf}-ma)^2}{3ma+2\sqrt{m}(b+d)} = K_c$		$\frac{(2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon)^2}{2\sqrt{m}(b+d)+2ma-\sqrt{mb}\epsilon} = k_c$
$\frac{(2f-a+b)^2}{3a+b+2d} = K_v'$		$\frac{(2f+b\epsilon')^2}{2a+2d+b(2-\epsilon')} = k_v'$
$\frac{(2\sqrt{mf}-ma+\sqrt{mb})^2}{3ma+\sqrt{mb}+2\sqrt{md}} = K_c'$	} und {	$\frac{(2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon')^2}{2ma+2\sqrt{md}+\sqrt{mb}(2-\epsilon')} = k_c'$
$\frac{(3f-b-2a)^2}{4b+5a+3d} = K_v''$		$\frac{(3f+b\epsilon'')^2}{3(a+d)+b(3-\epsilon'')} = k_v''$
$\frac{(3\sqrt{mf}-\sqrt{mb}-2ma)^2}{4\sqrt{mb}+5ma+3\sqrt{md}} = K_c''$	} und {	$\frac{(3\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon'')^2}{3(ma+\sqrt{md})+\sqrt{mb}(3-\epsilon'')} = k_c''$
		$\frac{(2f+b\epsilon)^2}{2(b+d)-b\epsilon} > k_c = \frac{(2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon)^2}{\sqrt{m}(2b+2d-b\epsilon)}$

Aus I. folgt: ist a von Bedeutung, b klein, so ist $K_c < K_v$ und $k_c < k_v$, wir werden nach beiden Methoden Werthe für die Constante erhalten, welche mit der Verdünnung zunehmen. Ist der Werth von $3a$ resp. $3ma$ mit der Verdünnung sehr klein geworden, so haben wir $K_v = \frac{(2f)^2}{2(b+d)} = K_c$, und $k_v =$

$$\frac{(2f+b\epsilon)^2}{2(b+d)-b\epsilon} > k_c = \frac{(2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}\epsilon)^2}{\sqrt{m}(2b+2d-b\epsilon)}, \text{ d. h. nach den Gefrier-}$$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2.

punkten werden wir mit der Verdünnung zu einer Constante gelangen, und in derselben Zeit nach der Leitfähigkeit unter denselben Bedingungen immer noch zunehmende Werthe für die Constante erhalten. Der Werth $K_v = K_c$ ist auch hier kleiner als k_v , und um so mehr $< k_c$, d. h. mit der Verdünnung werden die Constanten aus den Gefrierpunkten immer noch kleiner sein, als die entsprechenden Werthe der Constanten aus der elektrischen Leitfähigkeit. Diese Werthe werden sich aber mit der Verdünnung den Werthen aus der elektrischen Leitfähigkeit immer nähern. Nur dort, wo mit der Verdünnung a klein geworden, b klein geblieben ist, haben wir $K_v = \frac{(2f)^2}{2d} = K_c$, und $\frac{(2f)^2}{2d} = k_v = k_c$, d. h. wir werden dann nach beiden Methoden das Verdünnungsgesetz, und zwar dieselbe Constante erhalten. Die elektrische Leitfähigkeit, und nicht die Gefrierpunkte, sind somit hier für den experimentellen Nachweis des Verdünnungsgesetzes nach beiden Methoden das Maassgebende.

Aus II (hier gehören, wie schon früher angedeutet wurde, KCl, HCl, KOH, MgSO₄ u. s. w.) folgt: ist b klein, a von Bedeutung (also concentrirtere Lösung), so haben wir, dass $K_c < K_v$, und $k_c < k_v$, wir erhalten nach beiden Methoden mit der Verdünnung zuerst zunehmende Constanten. Auch ist $K_v < k_v$ und $K_c < k_c$, d. h. d. h. so lange a noch von Bedeutung ist (concentrirte Lösung), muss die aus den Gefrierpunkten berechnete Constante sich kleiner ergeben, als die entsprechend aus der Leitfähigkeit berechnete. Ist dagegen a klein, b von Bedeutung geworden (also mit dem Uebergange zu verdünnteren Lösungen, so haben wir $K_v = \frac{(2f+b)^2}{b+2d}$ resp.

$$K_c = \frac{(2\sqrt[4]{mf} + \sqrt[3]{mb})^2}{\sqrt[3]{mb} + 2\sqrt[4]{md}}, \text{ und } k_v = \frac{(2f+b\epsilon')^2}{2(b+d) - b\epsilon'} \text{ resp. } k_c =$$

$$\frac{(2\sqrt[4]{mf} + \sqrt[3]{mb\epsilon'})^2}{2\sqrt[3]{mb} + 2\sqrt[4]{md} - \sqrt[3]{mb\epsilon'}}. \text{ Es sind somit } K_c > K_v \text{ und } k_c > k_v,$$

d. h. mit dem Uebergange zu verdünnteren Lösungen werden wir nach beiden Methoden zu immer abnehmenden Werthen der Constante gelangen. Ob K_v resp. $K_c \geq k_v$ resp. k_c ist, kommt es hier schon auch auf die Werthe der Wanderungsgeschwindigkeiten der höheren und niederen Ionen (auf den Werth ϵ') und auf die Anzahl der Ionen des höheren Moleküls gegenüber der der niederen an: ist $\epsilon' < 1$, so haben wir $K_v > k_v$ resp. $K_c > k_c$, d. h. die Constanten auch den G. P. sind grösser als die Constanten auch der elektrischen Leitfähigkeit, und diese Beziehungen kommen umsomehr

zum Vorschein, je mehr $n' > n''$ ist; ist dagegen $e' > 1$, so werden wir in den verdünnten Lösungen erhalten, dass $K_v < k_v$ resp. $K_c < k_c$ (experimentelle Bestätigung siehe Tabelle I oben). Nur in dem Falle, wo mit der Verdünnung a klein geworden und b klein geblieben ist, erhalten wir hier wieder, dass $K_v = \frac{(2f)^2}{2d} = K_c$ und ebenso $k_v = \frac{(2f)^2}{2d} = k_c$, d. h. wir erhalten nach beiden Methoden dieselben Constanten — das Verdünnungsgesetz (für eine einzelne Dissociationsgleichung).

Aus III folgt: ist a von Bedeutung, b klein (concentrirtere Lösung), so haben wir: $K_c < K_v$ und $k_c < k_v$, d. h. wir erhalten mit der Verdünnung nach beiden Methoden zunehmende Werthe für die Constante; hier ist $K_v < k_v$ und $K_c < k_c$, d. h. die Werthe der Constanten nach den Gefrierpunkten sind immer kleiner als die entsprechend aus der Leitfähigkeit berechneten. Ist a klein, b von Bedeutung geworden, so haben wir $K_c < K_v$ und $k_c > k_v$, d. h. wir werden nach der Gefriermethode mit der Verdünnung noch zunehmende Werthe für die Constante erhalten, obwohl dieselben nach der Leitfähigkeit schon in abnehmende übergegangen sind (siehe oben in Tabelle I $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Nur wo a klein geworden, b klein geblieben ist, erhalten wir nach beiden Methoden das Verdünnungsgesetz.

IV. Diese Beziehungen stehen natürlich in Zusammenhang mit den Werthen des Dissociationsgrades, wie er sich für denselben Stoff bei der Umrechnung in eine einzelne elektrolytische Dissociationsgleichung nach beiden Methoden ergibt.

Aus den oben angeführten allgemeinen Ausdrücken für i_v und i_c erhalten wir, wenn wir vom Zähler den Nenner abziehen, und durch den Nenner dividiren, den Ausdruck für den Dissociationsgrad in den verdünnten und concentrirten Lösungen nach den Gefrierpunkten:

$$\frac{(1 - n'')a + (n' - n'')b + (n''' - n'')f}{n''(a + b + d + f)} = D_v$$

$$\text{und } \frac{(1 - n'')ma + (n' - n'')\sqrt{m}b + (n''' - n'')\sqrt{m}f}{n''(ma + \sqrt{m}b + \sqrt{m}d + \sqrt{m}f)} = D_c.$$

Setzen wir in diese Ausdrücke für D_v und D_c bei den einzelnen der von uns betrachteten typischen Fälle die entsprechenden Werthe für n' , n'' , n''' ein, und stellen wir diesen Werthen des Dissociationsgrades die entsprechend bei der Umrechnung in eine einzelne elektrolytische Dissociationsgleichung aus der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen Werthe gegenüber, so erhalten wir:

Nach den Gefrierpunkten

$$\left. \begin{aligned} & \frac{2f-a}{2(a+b+d+f)} = D_v \\ & \frac{2\sqrt{mf}-ma}{2(ma+\sqrt{m}(b+d)+\sqrt{mf})} = D_c \\ & \frac{2f+b-a}{2(a+b+d+f)} = D_v \\ & \frac{2\sqrt{mf}+\sqrt{mb}-ma}{2(ma+\sqrt{mb}+\sqrt{md}+\sqrt{mf})} = D_c \\ & \frac{3f-b-2a}{3(a+b+d+f)} = D_v \\ & \frac{3\sqrt{mf}-\sqrt{mb}-ma}{3(ma+\sqrt{mb}+\sqrt{md}+\sqrt{mf})} = D_c \end{aligned} \right\} \begin{aligned} n' = n'' = 2, n''' = 4 \\ n' = 3, n'' = 2, n''' = 4 \\ n' = 2, n'' = 3, n''' = 6 \end{aligned}$$

Nach der elektrischen Leitfähigkeit

$$\left. \begin{aligned} & \frac{2f+be}{2(a+b+d+f)} = d_v \\ & \frac{2\sqrt{mf}+\sqrt{mbe}}{2(ma+\sqrt{m}(b+d)+\sqrt{mf})} = d_c \\ & \frac{2f+be'}{2(a+b+d+f)} = d_v \\ & \frac{2\sqrt{mf}+\sqrt{mbe'}}{2(ma+\sqrt{mb}+\sqrt{md}+\sqrt{mf})} = d_c \\ & \frac{3f+be''}{3(a+b+d+f)} = d_v \\ & \frac{3\sqrt{mf}+\sqrt{mbe''}}{3(ma+\sqrt{mb}+\sqrt{md}+\sqrt{mf})} = d_c \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \dots \dots \dots (I) \\ \dots \dots \dots (II) \\ \dots \dots \dots (III) \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen folgt: so lange die höheren nicht dissociirten Moleküle gegenüber den höheren und niederen dissociirten Molekülen in der Lösung stark vertreten sind, werden die Werthe von D negativ ausfallen, während die von d immer positiv sein werden, d. h. nun: wir werden aus den Gefrierpunkten nicht auf eine Dissociation der niederen Molekülarten schliessen können, sondern auf eine Association derselben zu höheren Komplexen, aus der elektrischen Leitfähigkeit dagegen werden wir auf eine Dissociation derselben schliessen. Dies braucht kaum noch weiter bestätigt zu werden: in Benzol, Eisessig, Phenol u. s. w. (Beckmann, Eykman) erhalten wir Werthe des mittleren Moleculargewichtes, welche höher als die »normalen« sind, während wir aus der elektrischen Leitfähigkeit, mag sie noch so klein sein, immer auf eine Dissociation schliessen müssen¹⁾; Beckmann, Eykman u. A. sind infolgedessen nicht berechtigt, aus den Werthen des Gefrierpunktes ohne Weiteres zu schliessen, dass die Stoffe in den gegebenen Lösungsmitteln u. s. w. elektrolytisch nicht dissociirt sind. Sind dagegen die höheren nichtdissociirten Moleküle gegenüber den höheren und niederen dissociirten Molekülen klein geworden, so gestalten sich die Verhältnisse wie folgt: 1) bei (I') $D_v < d_v$ und $D_c < d_c$; 2) bei (II') (wo $n' > n''$ ist) D_v resp. $D_c \geq d_v$ resp. d_c , je nachdem ob $b - a$ resp. $\sqrt[3]{mb} - ma \geq be'$ resp. $\sqrt[3]{mbe'}$ ist; 3) bei (III') ist $b > 3f$ resp. $\sqrt[6]{mb} > 3\sqrt[6]{mf}$, so sind D_v resp. D_c negativ und deuten auf Association des »normalen« Moleküls zu höheren Molekülen (tatsächlich aber überwiegen in der Lösung die höheren Ionen); ist dagegen $b < 3f$ resp. $\sqrt[6]{mb} < 3\sqrt[6]{mf}$, so sind $D_v < d_v$ resp. $D_c < d_c$ (Illustration siehe Tabelle I).

Die oben angeführten Gleichungen zeigen somit, wo die Werthe des Dissociationsgrades nach beiden Methoden mehr oder weniger zusammenfallen können und wo dieses Zusammenfallen überhaupt nicht möglich ist: wo das dem D (Gefrierpunkt) und d (Leitfähigkeit) gemeinsame Glied $2f$ resp. $2\sqrt[4]{mf}$, oder $3f$ resp. $3\sqrt[6]{mf}$ gegenüber den anderen Werthen a und b gross ist, werden die Werthe des Dissociationsgrades nicht viel von einander

¹⁾ Ich werde später Anlass nehmen, zu zeigen, dass die wenigen, uns zur Verfügung stehenden Beobachtungen der Dampfstromverminderung und der elektrischen Leitfähigkeit in anderen Lösungsmitteln als Wasser diese Verhältnisse mit voller Klarheit zeigen.

differieren, das wird im Grossen und Ganzen z. B. bei den wässrigen Lösungen, wo die niederen Moleküle stark dissociirt sind, der Fall sein; diese Differenz wird aber um so grösser werden, und von einem Zusammenfallen der Werthe der Dissociationsgraden nach beiden Methoden wird um so weniger die Rede sein können, je mehr die Werthe a und b gegenüber f von Bedeutung sind, das wird z. B. in den Benzollösungen u. s. w. der Fall sein. Der Satz von Arrhenius über das Zusammenfallen der Werthe des Dissociationsgrades nach der Gefriermethode und nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich somit im Lichte der nicht-elektrolytischen-elektrolytischen Dissociationstheorie als ein Privatfall mehr allgemeiner Beziehungen, der nicht für alle Lösungsmittel und nicht für alle Stoffe gelten kann. Die elektrolytische Dissociation hat aber infolgedessen nicht nur in ihrem Werthe nichts verloren, sondern ausserordentlich gewonnen, indem sie jetzt aus dem ihr von Arrhenius selbst und Anderen angewiesenen engen Gebiete der wässrigen (und ein paar anderen Lösungsmitteln) Lösungen zu dem allgemeinsten Naturgesetz sich emporhebt, welches neben der nichtelektrolytischen Dissociation die Vorgänge in allen Lösungen beherrscht.

V. Wir berechnen jetzt aus unserem allgemeinen Schema

$$a = c \cdot b^{n'} \quad \text{resp.} \quad ma = c \left(\frac{n'}{\sqrt{m}b} \right)^{n'}$$

$$c \cdot d^{n''} = k \cdot f^{n'''} \quad \text{resp.} \quad c \left(\frac{n''}{\sqrt{m}d} \right)^{n''} = k \left(\frac{n'''}{\sqrt{m}f} \right)^{n'''}$$

das mittlere Moleculargewicht (aus allen Molekülarten; das Ion wird hier ebenso wie ein nichtdissociirtes Molekül behandelt, da es ebenso wie dieses letztere bei den Gefrierpunkten fungirt).

Haben wir z. B. eine Chlorkaliumlösung und besteht die aufgelöste Menge nur aus einfachen Molekülen Kaliumchlorid, so haben wir in der Lösung $n''(a + b + d + f)$ resp. $n''(ma + \frac{n'}{\sqrt{m}b} + \frac{n''}{\sqrt{m}d} + \frac{n'''}{\sqrt{m}f})$ Moleküle vom Moleculargewicht des Kaliumchlorids ($M = 74$). Sind nun thatsächlich aber in der Lösung $(a + n'b + n''d + n'''f)$ resp. $(ma + n'\frac{n'}{\sqrt{m}b} + n''\frac{n''}{\sqrt{m}d} + n'''\frac{n'''}{\sqrt{m}f})$ Moleküle, so wird das mittlere Moleculargewicht (aus allen Molekülarten und ihren Ionen)

$$M_v = M \cdot \frac{n''(a + b + d + f)}{a + n'b + n''d + n'''f},$$

$$\text{und} \quad M_c = M \cdot \frac{n''(ma + \frac{n'}{\sqrt{m}b} + \frac{n''}{\sqrt{m}d} + \frac{n'''}{\sqrt{m}f})}{ma + n'\frac{n'}{\sqrt{m}b} + n''\frac{n''}{\sqrt{m}d} + n'''\frac{n'''}{\sqrt{m}f}} \quad \dots \quad (IV)$$

$$\text{Daraus folgt: } M_v = \left(\frac{1 + (n'' - 1)a + (n'' - n')b + (n'' - n''')f}{a + n'b + n''d + n'''f} \right) \cdot M,$$

$$\text{und } M_c = \left(\frac{1 + (n'' - 1)a + \frac{(n'' - n')b}{\frac{m^1}{n'}} + \frac{(n'' - n''')f}{\frac{m^1}{n'''}}}{a + \frac{n'b}{\frac{m^1}{n'}} + \frac{n''d}{\frac{m^1}{n''}} + \frac{n'''f}{\frac{m^1}{n'''}}} \right) \cdot M, \text{ und } M_c > M_v$$

sein. Es ergibt sich somit, dass mit dem Uebergange von concentrirteren zu verdünnteren Lösungen im Sinne der nichtelektrolytischen-elektrolytischen Dissociationstheorie eine fortwährende Abnahme des mittleren Werthes des Moleculargewichtes stattfinden muss, und ebenso müssen umgekehrt mit fortwährender Concentration immer mehr die höheren Molekülararten zum Vorschein kommen. Die zahlreichen, interessanten Untersuchungen von Beckmann (auf 100 g berechnet) geben fast ohne Ausnahme eine gute Illustration der hier besprochenen Verhältnisse.

Tabelle II.

Benzol		Eisessig		Wasser		Die höheren Moleküle überwiegen in
Procent-gehalt	Molekül-arten	Procent-gehalt	Molekül-arten	Procent-gehalt	Molekül-arten	
I. Carbonyl- und Oximidverbindungen.						
Acetoxim = 73.						
.097	Einfache	.284	Einfache ¹⁾	.952	Einfache	B > W > E
	Doppelte	20.23	Doppelte	16.21	Doppelte	
9.074	Dreifache					
Benzaldoxim = 121.						
.374	Einfache	.455	Einfache ²⁾			B > E
	Doppelte	27.90	Doppelte			
17.35	Dreifache					
Acetophenoxim = 135.						
.621	Einfache	1.494	Einfache ¹⁾			B > E
	Doppelte	19.23	Doppelte			
28.87	Dreifache					
u. s. w.						
II. Chloralverbindungen.						
Chloraldehyd = 147.5						
.730	Einfache	.757	Einfache	.880	Einfache ¹⁾	E > B > W?
24.39	Doppelte	23.03	Doppelte	13.19	Doppelte ²⁾	
u. s. w.						
III. Aldehydammoniak = 61.						
		.474	Einfache ³⁾	.811	Einfache	W > E
		2.308	Doppelte ²⁾		Doppelte	
				18.72	Dreifache	

¹⁾ Schwach dissociirt. ²⁾ Und ihre Ionen. ³⁾ Stark dissociirt.

Benzol		Eisessig		Wasser		Die höheren Moleküle überwiegen in
Procent-gehalt	Molekül-arten	Procent-gehalt	Molekül-arten	Procent-gehalt	Molekül-arten	
IV. Hydroxylverbindungen.						
(I) Aethylalkohol = 46.						
.164	Einfache Doppelte Dreifache Vier » Fünf » Sechs » Sieben »	.254 14.20	Einfache Doppelte		Einfache Doppelte?	B > E > W
32.45						
(II) Phenol = 94.						
.337 26.77	Einfache Doppelte Dreifache	.992 15.41	Einfache Doppelte			B > E u. s. w.
(III) Benzoesäure = 122.						
.268 4.725	Einfache Doppelte (Dreifache)	.850 19.95	Einfache Doppelte			B > E
(IV) Eisessig = 60.						
.465 22.80	(Einfache) Doppelte Dreifache					
V. Bimolecular Cyanäthyl = 110.						
.762 8.660	Einfache Doppelte Dreifache?	1.807 3.020	Einfache Doppelte			B > E
VI. Kohlenwasserstoffe.						
Naphthalin = 128.						
1.078 20.48	Einfache ¹⁾ Doppelte	.452 5.666	Einfache ²⁾ Doppelte			E > B u. s. w.

Drückt man nach dem Vorgange von Arrhenius die Concentration der Lösung in Grammgewichten des in 100 ccm des Lösungsmittels aufgelösten Stoffes aus, so sind die dann berechneten mittleren Moleculargewichte dadurch kleiner geworden. in der gross überwiegenden Mehrheit der Fälle ist eine Abnahme des Werthes des mittleren Moleculargewichtes mit der Verdünnung immerhin zu constatiren, und die Existenz von mehreren Molekülarten in der Lösung (siehe Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 2) kommt ganz unzweifelhaft zum Vorschein.

Bei diesen Untersuchungen hat Beckmann den Zerfall der höheren Moleküle in die niederen besprochen. Ebenso wie Arrhenius und Hittorf, versucht er nicht die verschiedenen Molekülarten durch

¹⁾ Und ihre Ionen.

²⁾ Schwach dissociirt.

die Gasgleichung zu verknüpfen, sondern nur in den seltenen Fällen, z. B. bei den Oximen, findet er, dass der Verlauf der Werthe des Moleculargewichtes auf eine Dissociationscurve hindeutet. Später versuchte Behrend (bei den »Siedepunkten« Näheres) aus den Siedepunkten von Beckmann einzelne Fälle zu finden, wo die höheren und niederen Moleküle durch die Gasgleichung sich verknüpfen lassen, und da dieses ihm nur in seltenen Fällen in grober Annäherung gelingt, so glaubt er in Folge dessen darauf hinweisen zu müssen, dass auch die bei einzelnen Stoffen »scheinenden Gesetzmässigkeiten, welche bei diesen Berechnungen zu Tage treten, mit aller Vorsicht aufzunehmen sind«. Sein Fehler bestand nun darin, dass er glaubte, nur zwei Arten nichtdissociirter Moleküle mit einander verknüpfen zu dürfen, während von denselben mehrere Arten in der Lösung vorhanden sind; auch lassen sie die gleichzeitige Gegenwart von Ionen ganz unberücksichtigt. Im Gegensatz zu ihnen und ganz unabhängig von ihnen¹⁾ habe ich alle nichtdissociirten Molekülarten in der Lösung unter einander, sowie alle nichtdissociirten Molekülarten mit ihren Ionen durch die Gasgleichung verknüpft, und ich betrachte die Beckmann'schen Curven als complicirte Dissociationscurven. Ich möchte hier wieder meinen Standpunkt, welchen ich in meiner ersten Abhandlung ausgesprochen habe, klar betonen. Ich stimme nicht mit der Anschauung von Arrhenius u. A. überein, dass wir »bei Elektrolyten« in der Lösung nur die niedrigsten nichtdissociirten Moleküle und ihre Ionen haben; ich nehme dagegen an, dass in der Lösung »bei Elektrolyten« immer noch höhere Moleküle und ihre Ionen mehr oder weniger vorhanden sind. Ich stimme aber auch mit Beckmann, Nykman, Arrhenius u. A. nicht überein, dass wir Lösungen (die überaus meisten) haben, welche nur nichtdissociirte Molekülarten oder nur eine einzelne Molekülart enthalten, und mache die Annahme, dass alle Stoffe in allen Lösungsmitteln elektrolytisch dissociirt sind. (Demnach müssen bei den »Nichtleitern« entweder die elektrolytische Dissociation in der gegebenen Concentration, oder die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, oder beide klein sein; im zweiten Falle werden wir bei den Gefrierpunkten eine Dissociation nachweisen können, während die Hilfsmittel, welche uns bei der elektrischen Leitfähigkeit zu Gebote stehen, die Messung der-

¹⁾ Hr. Prof. Ostwald hatte die Liebenswürdigkeit, mich nach meiner ersten Abhandlung in diesen Berichten auf die von Behrend und Arrhenius hier erwähnten Anschauungen aufmerksam zu machen. Auch waren mir die Ansichten von Beckmann ganz unbekannt, als ich die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation in ihrer allgemeinsten Form zuerst bei einer Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ostwald unternommen habe (»Cyclische Gleichgewichte«, Zeitschr. phys. Chem. 11, 4), abgeleitet habe.

selben noch nicht gestatten wird)¹⁾. Ich stimme mit Arrhenius u. A. auch in der Ansicht nicht überein, als sollten nur die niederen, nichtdissociirten Moleküle in Ionen zerfallen, die höheren, nichtdissociirten Moleküle dagegen nicht, als sollten die höheren, nichtdissociirten Moleküle mit ganz anderen Eigenschaften ausgestattet sein als die niederen.

Die »normalen« Moleculargewichte von Beckmann (aus den Gefrierpunkten), sowie die von Eykman untersuchten van 't Hoff'schen Constanten erhalten dadurch eine ganz andere Beleuchtung, und sie werden später mit den »normalen« Werthen aus den Siedepunkten gleichzeitig besprochen werden. (Siehe oben IV).

VI. Kehren wir zu unserem allgemeinen Schema \parallel $a = c \cdot b^u$
 $c \cdot d^{u'} = k \cdot f^{u''}$

welches die thatsächlichen Beziehungen ausdrückt, zurück, so folgt, dass wo b und f gegen a und d sehr klein sind, wir das Verdünnungsgesetz für die nichtdissociirten Moleküle experimentell nachweisen werden.

Ebenso ergibt sich, dass, wo mit der Verdünnung a und d klein geworden sind, b und f dagegen von Bedeutung sind, wir zu molecularen Gefrierpunktserniedrigungen und zu Moleculargewichten gelangen müssen, welche mit der Verdünnung sich nicht ändern, — dem Werthe des Moleculargewichtes bei unendlicher Verdünnung entsprechend, erhalten wir dann an Stelle (IV) bei V den Ausdruck $M_{\infty} = \frac{n''(b+f)}{n'b+n''f} \cdot M$, d. h. das erhaltene constante mittlere Moleculargewicht wird grösser sein, als es sein würde, sollte in der Lösung nur Ionen des niederen Moleküls sein, und kann \bar{M} sein als das »normale« Moleculargewicht. (Eine Illustration bei den Siedepunkten).

VII. Es ist auf chemischem und physikalischem Wege (z. B. bei der Absorption der Gase durch die Lösungen — siehe Setschenoff, Annales de Chim. et Phys. 25, »Cyclische Gleichgewichte«, Zeitschr. Phys. Chem. 11, u. s. w.) schon mehrfach der Beweis geführt worden, dass manche Säuren (wie H_2SO_4 u. s. w.), Salze (wie $MgSO_4$ u. s. w.) beim Auflösen einen Theil des Lösungsmittels für sich in Anspruch nehmen, indem sie Hydrate, Alkoholate u. s. w. bilden. Bei solchen Stoffen werden infolgedessen die oben besprochenen Verhältnisse durch diese sich neu hinzufügenden Beziehungen nicht ohne Weiteres allein hervortreten können.

¹⁾ Siehe die soeben erschienene Arbeit von Jones (Zeitschr. f. prakt. Chem. 12, 5), Rohrzucker, Dextrose, Propylalkohol, Aethylalkohol, Harnstoff, Phenol.

Die Verhältnisse gestalten sich dann wie folgt: in der concentrirteren Lösung wird ein grösserer Theil des Lösungsmittels in Anspruch genommen, der Werth für i der thatsächlich concentrirteren, als wir annehmen, Lösung wird infolgedessen grösser herausberechnet werden, als er thatsächlich ist; mit weiterer Verdünnung wird das Lösungsmittel durch den aufgelösten Stoff immer weniger in Anspruch genommen, und der wirkliche Werth von i kommt immer mehr zum Ausdruck. Infolgedessen werden wir bei solchen Stoffen zuerst mit der Verdünnung abnehmende Werthe der i erhalten, welche bei weiterer Verdünnung in zunehmende übergehen; oder (was am meisten der Fall sein wird) wir werden nur zu grosse Werthe der i erhalten, welche zwar keine abnehmenden sein werden, aber doch erst mit weiterer Verdünnung in ihrer wirklichen Grösse hervortreten werden ($MgCl_2$, $CuCl_2 + 2H_2O$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$; siehe auch Zeitsch. Phys. Chem. 2, S. 495, Arrhenius -- Mannit, Dextrose, Rohrzucker, Aethylalkohol¹⁾). Der Effect der Einwirkung des aufgelösten Stoffes auf das Lösungsmittel ist der nichtelektrolitisch-elektrolitischen Disso- ciation, welche zu kleineren Werthen von i führt, ein entgegen- gesetzter.

August 1893.

(Fortsetzung folgt.)

540. St. v. Kostanecki: Notiz über die 2, 3-Oxynaphtoësäure.
(Eingegangen am 27. November.)

Zu Anfang des vorigen Jahres habe ich mitgetheilt²⁾, dass die bei 216° schmelzende β -Naphtholcarbonsäure bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Dinaphtoxanthon liefert. Hiernach musste diese Säure als eine Salicylsäure aufgefasst werden, da gleich zusam- mengesetzte Condensationsproducte bei anderen Oxysäuren nicht be- obachtet worden sind. Nun leiten sich theoretisch vom β -Naphthol zwei Salicylsäuren (2, 1 und 2, 3) ab; eine derselben, die 2, 1-Oxy- naphthoësäure, liegt nach Rabe³⁾ in der bei 147° schmelzenden β -Naphtholcarbonsäure vor, mithin kann die bei 216° schmelzende Säure nur die 2, 3-Oxynaphtoësäure sein.

Dieses Ergebniss war aber insofern überraschend, als demzufolge gerade das beständigere Isomere ein 2, 3-Derivat sein sollte. Daher erschien es für die Kenntniss der Naphtalinsubstitutionsproducte er-

¹⁾ Siehe die soeben erschienene Arbeit von Jones (Zeitschr. f. prakt. Chem. 12, 5), Rohrzucker, Dextrose, Propylalkohol, Aethylalkohol, Harnstoff, Phenol.

²⁾ Diese Berichte 25, 1640.

³⁾ Diese Berichte 22, 392.

wünscht, die obige Ableitung auf ihre Richtigkeit zu prüfen und die aufgestellte Formel noch durch andere Belege zu stützen.

Mit dieser Aufgabe hat sich, wie bereits angekündigt, Hr. A. Kernbaum beschäftigt und seine Resultate in einer im vorigen Jahre erschienenen Dissertation niedergelegt.

Durch die Einrichtung des neuen Instituts abgehalten, kann ich erst heute aus seiner Arbeit folgende Thatsachen mittheilen.

Während die bei 147° schmelzende β -Naphtolcarbonsäure sowohl mit Diazobenzolchlorid als auch mit salpetriger Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe reagirt, so dass man nur Phenyl-azo- β -Naphtol resp. α -Nitroso- β -naphtol erhält, kann man aus der isomeren Säure eine Azo- und eine Nitrososäure ohne Schwierigkeiten erhalten. Unter Zugrundelegung der obigen Formeln lässt sich das verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen leicht erklären. Die Azogruppe wie auch die Nitrosogruppe tritt nämlich in das β -Naphtol stets in die benachbarte α -Stellung ein. Ist nun diese Stelle in einer β -Naphtolcarbonsäure frei, so kann ein Säurederivat entstehen; befindet sich aber an dieser Stelle das Carboxyl, so wird dasselbe gerade so, wie es bei der Paraoxybenzoesäure der Fall ist¹⁾, durch das eintretende Radical verdrängt.

1-Phenylazo-2,3-Oxynaphtoësäure, $C_6H_5N:N.C_{10}H_7\begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$.

Die Paarung wurde in alkalischer Lösung vorgenommen und das entstandene Natronsalz durch Salzsäure zersetzt. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet der Farbstoff braunrothe Nadeln, die bei 252° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N:N.C_{10}H_7(OH)COOH$.
 Procente: C 69.86, H 4.10, N 9.58.
 Gef. „ „ 69.92, „ 4.39, „ 9.55.

Beizen färbt diese Verbindung nur nach längerem Stehen und sehr schwach an. Wahrscheinlich beeinträchtigt die Schwerlöslichkeit des Farbstoffs das Färben; denn andere Azofarbstoffe der 2,3-Oxynaphtoësäure ziehen ziemlich gut auf metallische Beizen, wie das den Technikern seit langem bekannt ist. Hierdurch erfährt die Auffassung der Säure als Salicylsäure wiederum eine Bestätigung.

1-Nitroso-2,3-Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_7(O,NOH)COOH$.

Die Säure wird in Alkali gelöst, die äquimoleculare Menge Natriumnitrit hinzugesetzt und die Lösung unter Umrühren in kalte, verdünnte Salzsäure eingetragen. Die salpetrige Säure wirkt langsam auf die feinflockig ausgeschiedene Säure ein; erst nach längerem Stehen ist die Reaction beendet. Der gelblich-roth gefärbte Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

¹⁾ Kostanecki und Zibell, diese Berichte 24, 1695.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7(O,NOH)COOH$.

Procente: C 60.82, H 3.22, N 6.45.

Gef. » » 60.27, 60.97, » 3.67, 3.48, » 6.41.

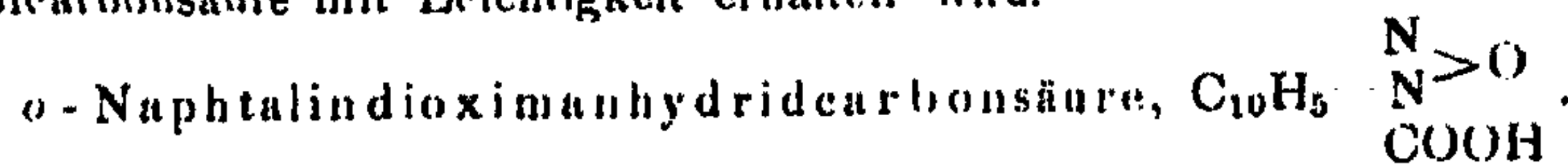
Die Nitroso- β -naphtholcarbonsäure krystallisirt in rothen Tafeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen und sich in conc. Schwefelsäure mit braungelber Farbe lösen. Eisenbeize wird durch diese Verbindung schön grün gefärbt; die Färbungen sind aber gegen kochende Seifenlösung wenig widerstandsfähig.

Wenn schon aus diesen Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit folgte, dass sowohl die Azogruppe wie die Nitrosogruppe sich in den obigen Verbindungen an der Stelle 1 befinden, so war es doch nothwendig, dies experimentell festzustellen, um den Beweis zu erbringen, dass das Carboxyl nicht in der 1-Stellung steht und dass somit der zu Grunde liegenden β -Naphtholcarbonsäure nicht die von Rabe für die isomere Säure ermittelte Formel zukommen kann. Der am nächsten liegende Weg war, aus dem Azofarbstoff die Carboxylgruppe zu eliminiren.

Es war hierbei, wenn die angenommene Formel richtig war, die Bildung von Phenylazo- β -naphthol zu erwarten, für welches die 1-Stellung der Azogruppe mit Sicherheit bewiesen ist.

Indessen zeigte der Versuch, dass sowohl in der Azo- wie in der Nitrosoverbindung das Carboxyl fest gebunden ist, und dass es schwierig ist, dasselbe abzuspalten, ohne weitere Zersetzung der entstehenden β -Naphtholderivate herbeizuführen.

Geeigneter erwies sich die *o*-Naphthalindioximanhydridcarbonsäure, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitroso- β -naphtholcarbonsäure mit Leichtigkeit erhalten wird.



Bekanntlich wirkt Hydroxylamin auf das Nitroso- β -naphthol unter Bildung des *o*-Naphthalindioxims ein. Unterwirft man die Nitroso- β -naphtholcarbonsäure derselben Reaction, so entsteht sofort die *o*-Naphthalindioximanhydridcarbonsäure, indem die vorübergehend entstandene Dioximcarbonsäure sich leicht anhydriert.

Zu einer Lösung von 1 Theil Nitroso- β -naphtholcarbonsäure in 20 Theilen Alkohol setzt man $1\frac{1}{2}$ Theile salzsaures Hydroxylamin und einige Tropfen Salzsäure zu, worauf die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler gekocht wird. Die rothe Farbe der Lösung schlägt hierbei in Dunkelbraun um. Auf Wasserzusatz fällt die *o*-Naphthalindioximanhydridcarbonsäure als krystallinischer, gelb oder grünlich gefärbter Niederschlag aus.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol unter Zuhülfnahme von Thierkohle erhält man weisse Nadeln, die bei 294° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7$ $\begin{matrix} N \\ N > O \\ \backslash \\ COOH \end{matrix}$.

Procente: C 61.68, H 2.80, N 13.03,
Gef. » » 61.83, » 2.98, » 13.03.

Die Verbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus: sie sublimirt unzersetzt. In verdünnter Kalilauge löst sie sich in der Wärme farblos auf; setzt man aber mehr Alkali hinzu oder lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt ein weisses Kaliumsalz aus. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali oder mit 50procentiger Schwefelsäure destillirt allmählich mit den Wasserdämpfen ein weisser Körper, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 78° schmilzt. Die Analyse bestätigte, dass hier das von Goldschmidt und Schmid¹⁾ beschriebene *o*-Naphthalindioxim vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} N \\ N \\ O \end{matrix}$.

Procente: N 16.49,
Gef. » » 16.47.

Da nun in diesem Dioxim die beiden Stickstoffatome sicher die Stellen 1 und 2 einnehmen, so kann in seiner Carbonsäure die Carboxylgruppe an der 1-Stelle nicht stehen. Somit ist auf einem von Rabe's Versuchen unabhängigen Wege gezeigt, dass in der bei 216° schmelzenden β -Naphtholcarbonsäure das Carboxyl eine andere Stelle als 1 einnimmt. Die durch die Carboxylgruppe besetzte Stelle kann alsdann nur die 3-Stelle sein, da die Säure alle diejenigen Reactionen zeigt, welche eine Salicylsäure charakterisiren. Dieser Auffassung widerspricht auch das Verhalten der Säure bei der Oxydation nicht, wie es nach der Mittheilung von Hosaeus²⁾ scheinen könnte. Da ich von befreundeter Seite auf die ein Jahr vor seiner Publication erschienene Dissertation aufmerksam gemacht worden war, so unterwarf Hr. Polzenius die 2,3-Oxynaphthoösäure unter verschiedenen Bedingungen der Oxydation und erhielt stets, übereinstimmend mit Schmid³⁾, Schöpf⁴⁾ und Hirsch⁵⁾, Phtalsäure.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2036.

²⁾ Diese Berichte 26, 665.

³⁾ Diese Berichte 26, 1114. Hr. Schmid versuchte, ohne die Arbeiten von Rabe (diese Berichte 22, 392) und mir (diese Berichte 26, 1640) zu erwähnen, die Formeln für die beiden Naphtholcarbonsäuren auf eine andere Weise abzuleiten, als ich im vorigen Jahre angegeben habe. Seine Schlussfolgerungen erscheinen, nachdem die Frage nach der Constitution dieser Säuren durch die genannten beiden Mittheilungen schon aufgeklärt war, nicht unrichtig, aber auch nicht zwingend.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1121.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 1176.

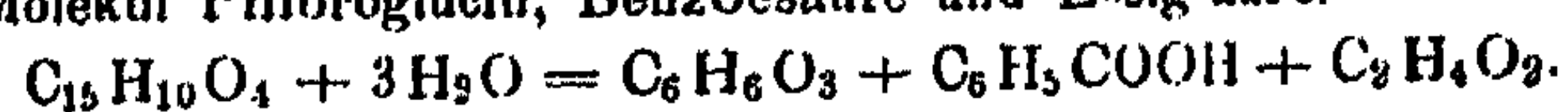
541. St. v. Kostanecki: Ueber das Chrysin.

(Eingegangen am 27. November.)

Das Chrysin und das Tectochrysin, zwei gelbe Farbstoffe der Pappelknospen, sind von Piccard entdeckt und trotz ihrer schwierigen Zugänglichkeit einer ausführlichen Untersuchung¹⁾ unterzogen worden. Die wesentlichsten Ergebnisse Piccard's lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Chrysin besitzt die Formel $C_{15}H_{10}O_4$.

2. Beim Kochen mit Alkali erleidet es eine glatte Spaltung in je ein Molekül Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure.



Ausser diesen Spaltungsproducten tritt noch in geringer Menge Acetophenon auf.

3. Beim Alkylliren des Chrysin entstehen Monoalkyläther; der Monomethyläther ist identisch mit dem natürlichen Tectochrysin. Sämmtliche Alkyläther sind in Alkali unlöslich.

Auf Grund dieser Thatsachen war man zu jener Zeit, in welcher das Verhalten der Phloroglucinderivate nicht so bekannt war wie heute, wohl berechtigt, anzunehmen, dass im Chrysin ein Phloroglucinrest enthalten sei, der nur noch eine freie Hydroxylgruppe besitzt. Versucht man jetzt indessen, ausgehend von der inzwischen erkannten Constitutionsformel des Phloroglucins, aus dieser sowie den Formeln der Benzoë- und Essigsäure unter Wegnahme der Elemente von 3 Mol. Wasser ein Formelbild für das Chrysin zu construiren, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten, namentlich wenn man dem Auftreten des Acetophenons Rechnung tragen will, welches, wie Piccard mit Recht hervorhebt, ein Wink ist für die Existenz einer intimen Bindung der beiden Säureradicale Acetyl und Benzoyl.

Viel leichter gestaltet sich dagegen die Aufstellung einer Constitutionsformel für das Chrysin, wenn man zwei freie Hydroxyle im Chrysin annimmt. Es erscheinen alsdann, unter alleiniger Berücksichtigung der von Piccard festgestellten Thatsachen, zwei Formeln für das Chrysin möglich, zwischen welchen ein leicht auszuführender Versuch entscheiden konnte.

Dass im Chrysin beim Methyliren ein Hydroxyl unangegriffen bleibt, war nach den Erfahrungen, die ich beim Studium der Oxyxanthone gesammelt habe, sehr wahrscheinlich. Gemeinsam mit Dreher habe ich nämlich gezeigt²⁾, dass in den Oxyxanthonen das Hydroxyl, welches in Orthostellung zum Carboxyl steht, sich nicht methyliren lässt. Daher liefern diejenigen Polyoxyxanthone, die sich

¹⁾ Diese Berichte, 6, 884 und 1160; 7, 888 und 1485; 10, 176.

²⁾ Diese Berichte 26, 71.

wie das 1.3-Isocuxanthon und das Gentisein¹⁾, vom Phloroglucin ableiten, infolge der Anwesenheit des Hydroxyls in der angegebenen Stellung, stets nur partiell methylierte Aether. Nun zeigen einige gelbe Pflanzenfarbstoffe, wie mehrfach auch an dieser Stelle hervorgehoben wurde, in dieser Hinsicht eine sehr weitgehende Analogie mit den Oxyxanthonen. Das Quercetin derivirt vom Phloroglucin und wird nach Herzig²⁾ nicht vollständig methyliert. Das Chrysin, das auch mit dem Phloroglucin in Zusammenhang steht, konnte also gleichfalls sich den Oxyxanthonen ähnlich verhalten.

Die Angabe Piccard's, dass die Alkyläther des Chrysin in Alkali unlöslich sind, widersprach dieser Annahme durchaus nicht. Die partiell methylierten Oxyxanthone sowie das 1-Oxyxanthon werden ebenfalls von wässrigem Alkali nicht aufgenommen, da ihre Alkalisalze unlöslich sind. Und doch lassen sich diese Salze erhalten, wenn man die freien Verbindungen in Alkohol löst und die Lösung mit Alkali versetzt. Allerdings werden diese Salze beim Auswaschen mit Wasser mehr oder weniger zersetzt. Die Chrysinalkyläther konnten ein ähnliches Verhalten zeigen, was ich experimentell zu prüfen beschloss.

Das schwer zu beschaffende Ausgangsmaterial verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Piccard, dem ich für die Ueberlassung sehr schön krystallisirten Chrysin und Tectochrysin zu wärmstem Danke verpflichtet bin. Ausser den genannten Präparaten übergab mir Hr. Piccard auch ein acetyliertes Chrysin nebst folgender bisher noch nicht publicirter Angabe darüber:

»Acetylchrysin. Dargestellt im Jahre 1885 durch Kochen des Chrysin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem, essigsäurem Natron. Mit $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge verseift, und mit $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure ausgefällt. Aus der Differenz ergiebt sich 1.85 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Chrysin ($C_{15}H_{10}O_4$)^c.

Dieses damals auffallende Resultat stimmt mit der oben angenommenen Formel des Chrysin, $C_{15}H_8O_2(OH)_2$ ganz gut überein. Die bei der Verseifung erhaltenen Zahlen beweisen, dass Piccard die experimentellen Daten für die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen im Chrysin bereits seit längerer Zeit besass.

Das Diacetylchrysin, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol, in dem es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, in weissen Nadeln, die bei 185° schmelzen. Die Analyse bestätigte, dass zwei Acetylgruppen vom Chrysin aufgenommen werden:

¹⁾ Dass das Gentisein ein Trioxyxanthon ist, ergiebt sich aus seiner Synthese, die Tambor und ich kürzlich ausgeführt haben. (Monatshefte für Chemie, Novemberheft.)

²⁾ Monatsh. f. Chem. 6, 889.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_2(OH)(OCOCH_3)$
 Procente: C 68.91, H 4.05,
 Ber. für $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$
 Procente: C 67.45, H 4.14,
 Gef. » » 67.23, » 4.51.

Dass die Chrysinalkyläther ganz ähnliche Natriumsalze wie das 1-Oxyxanthon liefern, habe ich sowohl beim Tectochrysin (Chrysinmonomethyläther) als auch beim Chrysinmonoamyläther festgestellt. Löst man beide Verbindungen in Alkohol und setzt zu ihren Lösungen vorsichtig Natronlauge bis zur schwachen Trübung hinzu, so krystallisiren die Salze in feinen, intensiv gelb gefärbten Nadeln aus, welche selbst in kochendem Wasser fast vollständig unlöslich sind, dabei aber von demselben grössten Theils zersetzt werden unter Abgabe des Alkalis an das Wasser und Rückbildung von Tectochrysin.

Die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe im Tectochrysin wurde noch durch die Darstellung seiner Acetylverbindung bewiesen.

Acetyl-Chrysinmonomethyläther, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OCOCH_3)$.

In der üblichen Weise dargestellt, krystallisirt der Acetyl-Chrysinmonomethyläther aus Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln, die bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OCOCH_3)$
 Procente: C 69.68, H 4.52.
 Gef. » » 69.29, » 4.90.

Für die Ermittlung der Constitutionformel des Chrysin ist die Auffindung des Acetophenons unter den Spaltungsproducten von grossem Werthe. Augenscheinlich verdankt es seine Entstehung einer neben der Hauptspaltung (in Phloroglucin, Essigsäure und Benzoësäure) verlaufenden Nebenreaction:

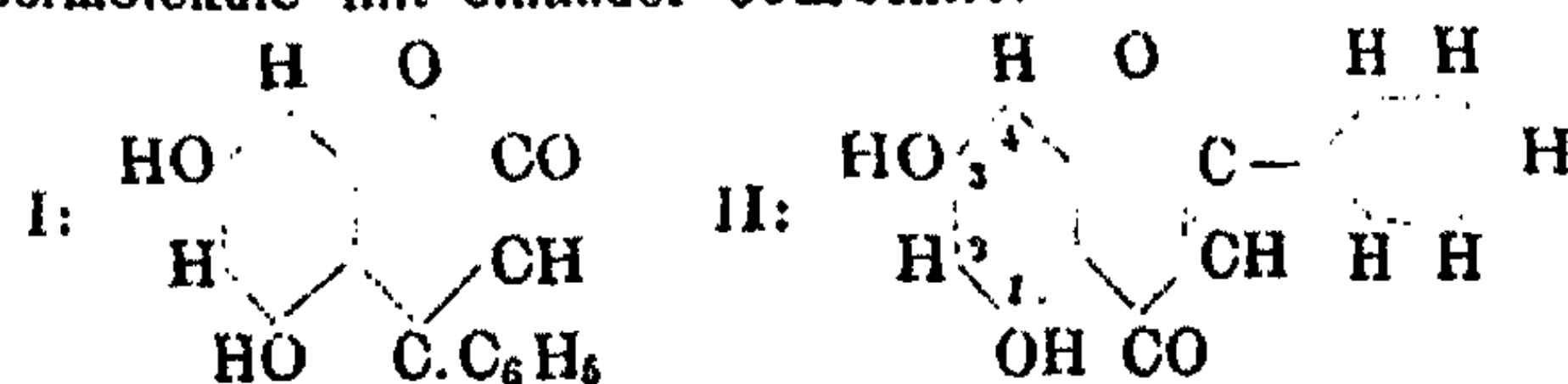


Die Spaltung des Chrysin liefert also neben Phloroglucin

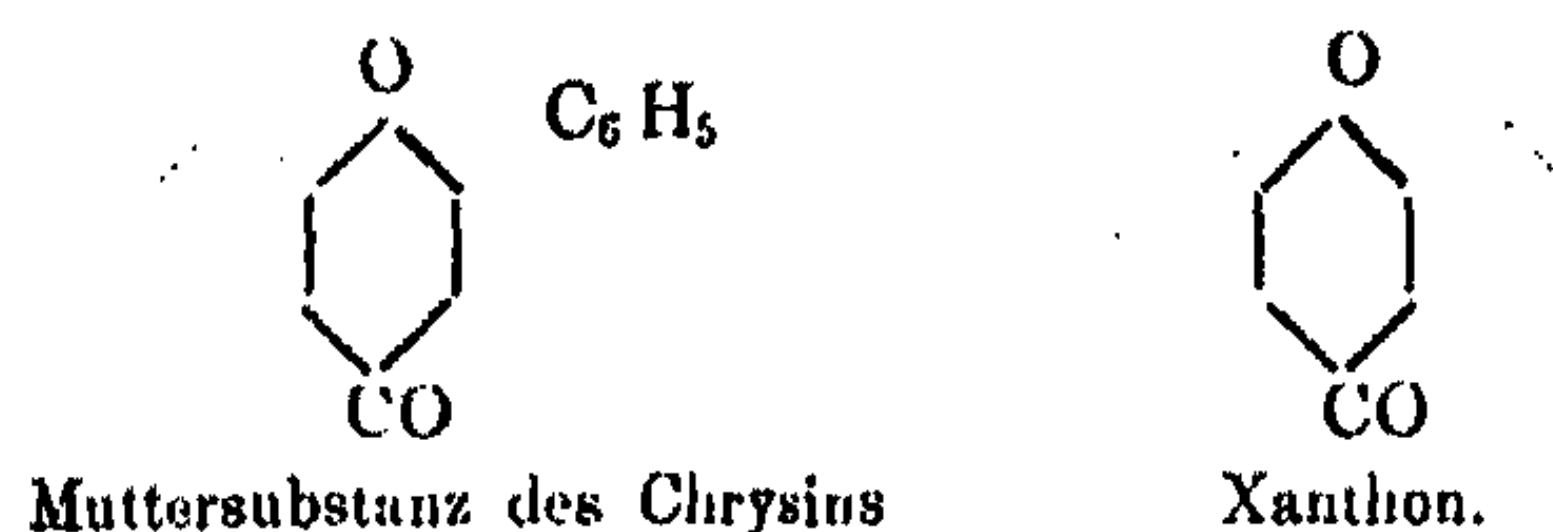
einerseits: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2$,

andererseits: $C_6H_5 \cdot COOH + CH_3 \cdot COOH$,

was für die Präexistenz einer Kohlenstoffkette im Chrysin, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist, spricht. Dieser Anschauung tragen zwei Formeln für das Chrysin Rechnung, zu denen man in ungezwungener Weise gelangt, wenn man die Formeln des Phloroglucins und der Benzoylessigsäure unter Austritt der Elemente zweier Wassermoleküle mit einander combinirt:



Die erstere Formel, wonach das Chrysin ein *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin wäre, erklärt die Eigenschaften des Farbstoffs nicht so gut wie die zweite. Dass sie in der That auszuschliessen ist, ergibt sich aus dem directen Vergleich des Chrysin mit dem aus Phloroglucin und Benzoylessigäther erhaltenen ¹⁾ *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin. Die beiden Verbindungen zeigen vollständig verschiedene Eigenschaften. Die Formel II, welche nun für das Chrysin übrig bleibt, überrascht durch die Einfachheit, mit der sie das Chrysin mit den Oxyxanthonen in Beziehung bringt. Die Muttersubstanz des Chrysin wäre ein phenylirtes Pheno- γ -Pyron, während das Xanthon ein Dipheno- γ -Pyron ist.



Das verschiedene Verhalten der beiden Hydroxyle des Chrysin beim Methyliren erklärt sich in Analogie zu den bei den Oxyxanthonen von Dreher und mir (l. c.) ermittelten Verhältnissen ohne weiteres. Die Eigenschaft der Chrysinäther, unlösliche, intensiv gelbe Natronsalze zu liefern, ist ganz analog wie bei den Oxyxanthonen durch die Orthostellung des frei gebliebenen Hydroxyls zu dem Carboxyl bedingt. Auch die Spaltung des Chrysin durch Alkali und das Auftreten verschiedener Zerfallproducte lässt sich unter Berücksichtigung der beim Xanthon (und den Oxyxanthonen) festgestellten Thatsachen leicht erklären. Unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser wird bei beiden Verbindungen der Pyronring an derjenigen Stelle, an der das ätherartig gebundene Sauerstoffatom steht, gesprengt, und nun entsteht beim Chrysin das Benzoyl-Aceto-Phloroglucin. Der Benzoylessigsäurerest erleidet alsdann sowohl die Säurespaltung (Bildung von Essigsäure und Benzoësäure) als auch die Ketenspaltung (Auftreten von Acetophenon).

Schliesslich mag darauf hingewiesen werden, dass das Chrysin, wenn es nach obiger Ableitung ein Ketonoxyd mit 15 Kohlenstoffatomen ist, als ein wichtiges Zwischenglied zwischen den Oxyxanthonen und den anderen gelben Pflanzenfarbstoffen mit 15 Kohlenstoffatomen erscheint.

Dass das Fisetin und das Quercetin als Oxyderivate der Muttersubstanz des Chrysin angesehen werden können, glaube ich aus den Angaben Herzig's ²⁾ folgern zu dürfen. Bei der Einwirkung von Kali

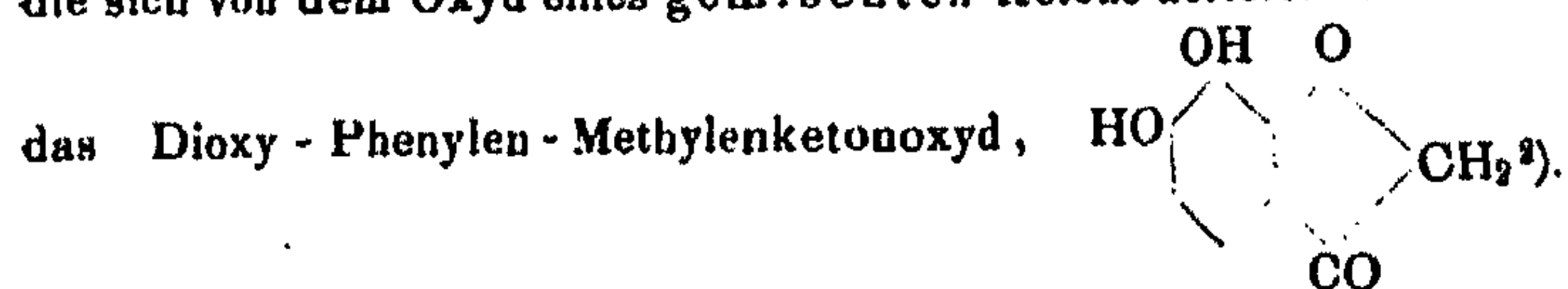
¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

²⁾ Monatshefte für Chemie 12, 177; 14, 38.

wird auch in diesen Farbstoffen höchst wahrscheinlich der Pyronring geöffnet, und es erleidet alsdann der Säurerest des entstandenen Oxyketons die Säurespaltung; hingegen ist die eigentliche Ketonspaltung von Herzig nicht beobachtet worden. Wenn aber auch der Zerfall dieser Farbstoffe analog dem beim Chrysin festgestellten Hauptvorgang sich abspielt, so zeigen doch die einerseits von Piccard, andererseits von Herzig isolirten Endproducte eine geringe Abweichung. Während nämlich beim Chrysin beide Säurereste abgespalten werden, bleibt beim Fisetin ein Säurerest (Glycolsäurerest) an das Phenol gebunden¹⁾. Man muss indessen berücksichtigen, dass beide Forscher unter ganz verschiedenen Bedingungen gearbeitet haben und dass Piccard den freien Farbstoff, Herzig das Alkylderivat der Reaction unterworfen hat. Ueberdies kann das verschiedene Verhalten auch durch die Natur des Phenols und der entstehenden Säuren bedingt sein.

Die Richtigkeit der oben vorgeschlagenen Formel für das Chrysin soll nun auf synthetischem Wege geprüft werden. Verbindungen, die dem Chrysin ganz analog constituirt wären, sind bisher nicht bekannt.

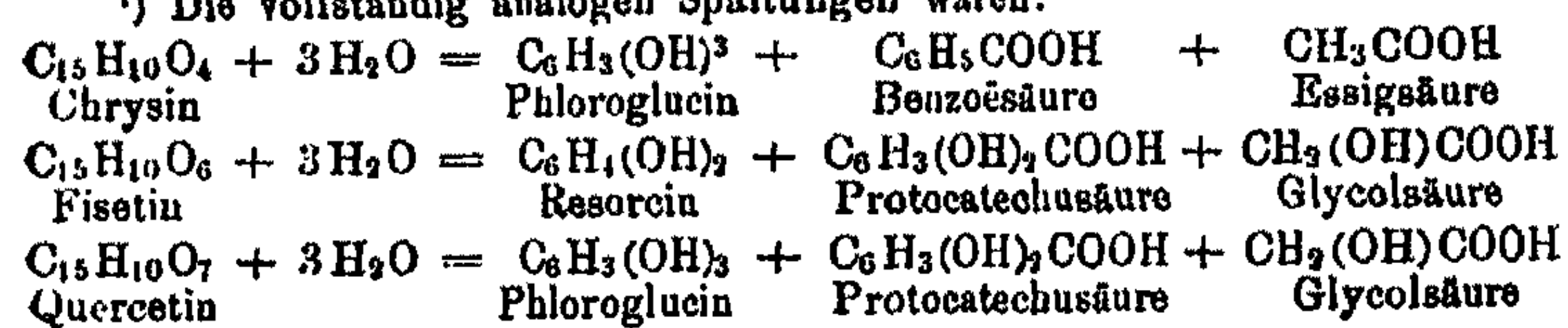
Von den Ketonoxiden sind bislang nur die Xanthone (Oxyde eigentlicher aromatischer Ketone) ausführlicher untersucht worden. Vor Kurzem gelang es aber Nencki, eine Verbindung darzustellen, die sich von dem Oxyd eines gemischten Ketons ableitet. Es ist dies



Auf ähnliche Ketonoxyde und Oxy-Ketonoxyde, sowie auf ihre Phenylabkömmlinge soll nun gefahndet werden.

Bern, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Die vollständig analogen Spaltungen wären:



²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1893, 1, 110.

542. St. v. Kostanecki und C. Weber: Ueber einige Oxy- β -Phenyloumarine.

(Eingegangen am 27. November.)

Im Laufe seiner Arbeiten über die Synthese von Oxycumarinen hat v. Pechmann¹⁾ gezeigt, dass der Benzoylessigester ganz analog dem Acetessigester mit Resorcin reagirt. Beide Ester condensiren sich mit diesem Phenol unter ganz denselben Bedingungen (Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure) zu β -substituirtten Umbelliferonen.

Da nun der Acetessigester auch mit Phloroglucin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure leicht in Reaction tritt, so hofften wir, dass uns die Darstellung des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins aus dem Benzoylessigester und Phloroglucin nach der üblichen Methode ohne Schwierigkeiten gelingen werde.

Der Versuch hat aber gezeigt, dass selbst bei Anwendung von viel concentrirter Schwefelsäure und bei sehr langem Stehenlassen das gesuchte Oxycumarin nicht entsteht.

Hingegen wirkt der Benzoylessigester sehr leicht auf das Pyrogallol, wenn man auf das Gemisch beider Substanzen concentrirte Schwefelsäure einwirken lässt. Das hierbei entstehende β -Phenyldaphnetin, $C_{15}H_{10}O_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, einen Stich ins Gelbe besitzenden Nadeln. Die Analyse der lufttrockenen Substanz zeigte, dass das Phenyldaphnetin mit einem Molekül Wasser krystallisirt:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$.

Procente: C 66.18, H 4.41.

Gef. » » 66.01, » 4.65.

Beim Erhitzen auf 100° werden die Nadeln undurchsichtig und schmelzen theilweise, wobei 1 Mol. Wasser entweicht:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$.Procente: H_2O 6.62.

Gef. » » 6.68.

Der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz liegt bei $190-192^\circ$. Das β -Phenyldaphnetin ist in kochendem Wasser mit gelber Farbe etwas löslich und sehr leicht löslich in Alkohol. Von Alkalien wird es mit rother Farbe aufgenommen; diese Lösung zersetzt sich beim Stehen oder Kochen. Barytwasser erzeugt einen ziegelrothen, Bleizucker einen gelben Niederschlag. Mit Eisenchlorid erhält man eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda roth wird. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt. Thonerdebeize färbt das β -Phenyldaphnetin schön gelb an.

Diacetyl- β -Phenyldaphnetin, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, entsteht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsäuren

¹⁾ Diese Berichte 16, 2126.

Natron. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es breite, weisse Nadeln, die bei 133—134° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$.

Procente: C 67.46, H 4.14.

Gef. » » 67.02, » 4.39.

Um das *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin zu erhalten, erwies sich das Zinkchlorid, welches schon von Wittenberg¹⁾ für die Darstellung des Dimethylumbelliferons (aus Orcin und Acetessigester) benutzt wurde, als das geeignete Condensationsmittel.

m-Dioxy- β -Phenylcumarin, $C_{15}H_{10}O_4$. Die Condensation des Benzoylessigesters mit Phloroglucin bei Gegenwart von Zinkchlorid findet beim Erwärmen auf dem Wasserbade statt. Es ist zweckmässig, etwas Eisessig als Lösungsmittel zuzusetzen. Nach zwei-stündigem Erwärmen giebt man Wasser zu und filtrirt das Unge-löste ab.

Das *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht löslich hingegen in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, die bei 234—235° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

Procente: C 70.86, H 3.94.

Gef. » » 70.49, » 4.36.

Von Alkalien wird es mit intensiv gelber Farbe aufgenommen; die Lösungen fluoresciren nicht. Ammoniakalische Silberlösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt. Gegen Beizen verhält es sich in-different.

Die Eigenschaften des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins lassen keinen Zweifel übrig, dass es verschieden von dem gleich zusammengesetzten Chrysin¹⁾ ist. Das Chrysin ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich und krystallisirt in hellgelben, dünnen, glänzenden Tafeln, die erst bei 275° schmelzen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt, während eine Lösung des obigen Oxycuma-rins mit diesem Reagens keine Farbenreaction giebt.

Diacetyl-*m*-Dioxy- β -Phenylcumarin, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, prismatischen Nadeln, die bei 180—181° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$.

Procente: C 67.46, H 4.14.

Gef. » » 67.63, » 4.47.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich das Zinkchlorid auch für die Darstellung des β -Phenylumbelliferons und des β -Phenyl-daphnetins vortheilhaft verwenden lässt. Man erhält, wenn man unter

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

den bei der Darstellung des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins angegebenen Bedingungen arbeitet, beide Verbindungen in vorzüglicher Reinheit. Bei der Condensation des Benzoylessigesters mit Orcin leistet das Zinkchlorid ebenfalls sehr gute Dienste, während bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure kein Oxycumarin entsteht.

Bern, Universitätslaboratorium.

543. P. Jannasch und J. Lesinsky: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd.

[VIII. Mittheilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 1. December.)

Die Trennung des Wismuths von Kupfer.

1. Fällung des Wismuths in der Kälte.

Als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial benutzten wir die Metalle selbst in ihrem reinsten Zustande. Wir lösten hiervon je ca. 0.3 g in 5 ccm concentrirter Sulpetersäure in einer grossen Porcellanhenkelschale auf, verdünnten diese Lösung mit 50 ccm Wasser und füllten jetzt das Wismuth mit einer Mischung von 50 ccm dreiprocentigem Wasserstoffsperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak. Man lässt das Fällungsgemisch in langsamem Strahle unter stetem Umrühren zufließen, um etwaige Verluste bei dem lebhaften Aufschäumen der Flüssigkeit zu vermeiden. Der entstehende mattgelbe, amorphkörnige Niederschlag von Wismuthhyperoxydhydrat setzt sich in der Flüssigkeit rasch zu Boden. Die erhaltene Fällung bleibt zweckmässig einige Minuten stehen und wird vor dem Abfiltriren noch mit 100 ccm Wasser verdünnt zur Milderung der chemischen Wirkungen von Seiten der überschüssigen Reagentien auf das Filtrirpapier. Den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man unter verschiedenen Verhältnissen aus, zuerst mit einer Mischung von 2 Volumtheilen Wasserstoffsperoxyd, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 8 Vol. Wasser, alsdann mit warmem, stark verdünntem Ammoniak (1 : 8) und zuletzt nur mit heissem Wasser, bis das Waschwasser auf Platinblech keinen Rückstand mehr giebt. Um genaue Resultate zu erzielen, hauptsächlich um das Wismuth gleich bei der ersten Fällung möglichst kupferfrei zu bekommen, muss das Auswaschen anhaltend und mit peinlicher Sorgfalt geschehen. Man achte besonders darauf, dass auch die von dem Niederschlage nicht berührten

¹⁾ Vgl. diese Berichte 26, 2329.

Filterpartien, vor Allem die Filterränder wiederholt extrahirt werden, und halte, um ein Urtheil über den Erfolg zu gewinnen, ab und zu den Trichter gegen das Licht, zur Erkennung eines etwa noch vorhandenen bläulichen Scheines; desgleichen möge man nicht einen zu kräftig ausgeblasenen Waschstrahl gebrauchen, da sonst das Filtrirpapier leicht verletzt wird und dadurch geringe Theilchen des Niederschlags mechanisch mit hindurchgerissen werden. Nach vollendetem Auswaschen trocknet man den Niederschlag bei 90—95° im Luftbade, bringt ihn sammt dem Filter in einen Platintiegel und nimmt darin die Veraschung und das Glühen genau in der Art vor, wie sie der Eine von uns bereits früher ausführlich beschrieb¹⁾. Der so im Platintiegel erhaltene Rückstand von Wismuthoxyden wird zunächst in einer möglichst kleinen Quantität ziemlich concentrirter Salpetersäure aufgenommen und die Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft, der Trockenrückstand hierauf bedeckt im Nickelbecher erhitzt unter zweckmässiger Steigerung der Temperatur und darnach erst mit freier Flamme bis zur Verjagung aller Salpetersäure geglüht. Nur auf diese Weise verhütet man sicher ein Umherspritzen des sich zersetzenden Nitrats. Zum Schluss wird das rückständige Wismuthoxyd geschmolzen und bis zur Gewichtskonstanz ordentlich geglüht²⁾.

Bei Anwendung käuflicher Präparate von Wasserstoffsperoxyd fallen zunächst die Resultate zu hoch aus, weil durch die Ammoniakfällung die in ersteren stets vorkommenden Verunreinigungen an Kieselsäure und Baryumsalzen mitgerissen werden. Aus den zur Verwendung kommenden Berliner Porcellanschalen konnten die Kieselsäurebeimengungen nicht wohl stammen, da mehrere besondere, von uns nur in geräumigen Plattingefässen ausgeführte Wismuthfällungen (bei Kupfergegenwart) genau dasselbe Plus lieferten. Man ist in Folge dessen gezwungen, das im Platintiegel gewogene Wismuthoxyd nochmals in Salpetersäure zu lösen, die unlöslichen Antheile sorgsam auf ein kleines Filterchen zu geben³⁾, mit warmer, sehr verdünnter Salpetersäure auszuwaschen und für sich zu bestimmen zum Abzug von der ersten Gesamtwägung. Diese nebensächlichen Verunreinigungen betragen durchschnittlich 0.0010—0.0025 g, was auf 0.3 g angewandte Substanz bezogen ein erhebliches Mehr ausmacht, allein für

¹⁾ Diese Berichte 26, 1497.

²⁾ Der von uns für diese Versuche benutzte Platintiegel, welcher schon einige Dutzend solcher Schwermetalloxydschmelzen durchgemacht hat, befindet sich noch immer in dem besten Zustande und besitzt dasselbe Gewicht wie zuvor.

³⁾ Es ist mitunter äusserst schwierig, diese Beimengungen vollständig aus dem Tiegel mechanisch zu entfernen, und muss man in einem derartigen Falle den getrockneten Tiegel zurückwägen.

eine Gesamtanalysemenge von ca. 1 g berechnet bei technischen Proben weniger störend ins Gewicht fallen würde. —

Das alles Kupfer gelöst enthaltende Filtrat vom Wismuth dampft man zunächst zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks in einer Berliner Schale stark ein, fügt alsdann 15 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt nun so lange, bis alle Salpetersäure vollständig verjagt ist, worauf man verdünnt, in ein grösseres Becherglas abfiltrirt, die Flüssigkeit wenigstens auf 350 ccm Volumen bringt und das Kupfer als Sulfid unter fortdauernder Erwärmung mit Schwefelwasserstoff fällt, und zwar so lange das Gas einleitet, bis sich der Niederschlag, rein schwarz gefärbt, rasch auf dem Boden des Gefässes ablagert. Ein so ausgeschiedenes Kupfersulfid ist sehr schnell abfiltrirbar und läuft beim Auswaschen mit heissem, etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser niemals trübe durch; man hüte sich aber hierbei möglichst vor zu gewaltsamem Aufspritzen des Waschwassers, wodurch gar leicht ein solch lästiges Verhalten des Niederschlages hervorgerufen werden kann. Als ein vorzügliches Schutzmittel gegen das Trübedurchlaufen erwies sich uns ein kunstgerechtes directes Aufgiessen des Waschwassers aus einem kleinen, mit Ausguss versehenen Bechergläschen. Das ausgewaschene Kupfersulfid wird zuerst im Luftschranke getrocknet und dann mit dem Filter zusammen langsam in einem geräumigen Porcellantiegel¹⁾ verascht, der Rückstand sodann vermittelst eines dicken Glasstäbchens genügend zerdrückt und schliesslich im Sauerstoffstrome bis zur Gewichtscoustantz geglüht. Gebraucht man zum Glühen am Schluss eine gute Gebläseflamme, so resultirt ein tadelloes reines Kupferoxyd, frei von metallischem Kupfer und Schwefelsäurespuren. Bei starken Verklumpungen ist die Operation des Zerkleinerns nach einmaliger Sauerstoffbehandlung zu wiederholen. Als sehr wirksam zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure bei den gewöhnlichen Glühtemperaturen, nur durch einfache Gasbrenner erzeugt, hat sich uns stets die früher von uns angegebene Ammoncarbonat-Behandlung des Kupferoxyds, resp. dessen Durchfeuchtung mit Ammoncarbonatlösung, Verdampfung derselben und erneutes Ausglühen bewährt²⁾. —

Resultate. I. Ein Gemenge von 0.3167 g Bi und 0.3294 g Cu gaben = 0.3540 g Bi_2O_3 = 0.3173 g Bi = 100.19 pCt. und 0.4120 g CuO = 0.3290 g Cu = 99.88 pCt. —

II. Ein Gemenge von 0.3380 g Bi und 0.3440 g Cu gaben = 0.3753 g Bi_2O_3 = 0.3391 g Bi = 100.33 pCt. und 0.4321 g CuO = 0.3449 g Cu = 100.26 pCt.

2. Fällung des Wismuths unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme.

Nach der erfolgreichen quantitativen Fällung des Wismuths durch Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte versuchten wir weiterhin, durch

¹⁾ Diese Berichte 26, 2333, Fussnote.

²⁾ Diese Berichte 26, 2332.

nachträgliche Erwärmung des so erhaltenen fahlgelben Niederschlags die Operation des Abfiltrirens zu beschleunigen und zu vereinfachen. Im Anschluss an diese speciellen Versuche wurde auch nebenbei die gleichzeitige Einwirkung des Hydroxylamins studirt.

a) Erhitzung des Wismuthhyperoxydhydrats ohne Gegenwart von Hydroxylamin.

0.3 g Wismuthmetall und 0.3 g Kupfer wurden in einer grossen Berliner Schale in 5 cem concentrirter Salpetersäure aufgelöst, mit 100 cem Wasser verdünnt und zunächst kalt mit einer Mischung von 40—50 cem Wasserstoffsperoxyd und 15 cem concentrirtem Ammoniak versetzt; hierauf erhitzen wir diese Fällung 5—10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade, fügten jetzt noch 5 cem kochendes Wasser hinzu und filtrirten sofort heiss ab. Den vorhandenen mattgelben, körnigen Niederschlag wäscht man alsdann mit einer Mischung von 2 Volumentheilen Wasserstoffsperoxyd und 1 Volumentheil concentrirtem Ammoniak, welcher man unmittelbar vor dem Gebrauch 8 Volumentheile heisses Wasser hinzugefügt hat, aus; zuletzt wird nur warmes Wasser genommen. Die bei dem Auswaschen zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln sind dieselben, wie bei der Wismuthfällung ohne jede Anwendung von Wärme.

Bei den einzelnen genauen Prüfungen sämmtlicher von uns gewonnenen Wismuthoxydmengen auf die Gegenwart von Kupfer erhielten wir durch Schwefelammonium nicht die geringste Reaction. Zu diesem Zwecke wurde das betreffende Oxyd mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt, worin es sich farblos löste, und aus dieser Flüssigkeit wieder mit einem reichlichen Ueberschuss von Ammoniak gefällt. Das keine ersichtliche Blaufärbung zeigende, ammoniakalische Filtrat gab mit Ammoniumsulfid versetzt keinerlei Niederschlag, resp. nicht die geringste Spur von Braunfärbung¹⁾; dagegen trat nach dem Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure eine schwache Kupferreaction durch Ferrocyankalium ein. Diese damit in dem gewogenen Wismuthoxyd nachgewiesenen Kupferspuren, um die es sich hier in der That handelt, sind aber so gering, dass sie das quantitative Resultat nur wenig stören, so dass also für viele Bestimmungen eine einmalige Fällung des Wismuths zu seiner Trennung vom Kupfer schon genügen dürfte. Werden jedoch absolut genaue Bestimmungen verlangt, so führt eine nochmalige Lösung und Ausscheidung des Wismuths²⁾ vollkommen sicher zum Ziele, denn in diesen zweiten Fäl-

¹⁾ Bei reichlichem Eisengehalt der Filteraschen traten einige Male schwache Grünfärbungen durch Eisensulfürspuren auf.

²⁾ Das noch nasse Wismuthhyperoxydhydrat wird sammt dem Filter in ein kleines Becherglas gegeben und mit etwa 25 cem Wasser überschüttet, worauf man das Ganze vermittelst eines Glasstabes zertheilt, durch Zusatz

lungen waren wir selbst mit der so äusserst empfindlichen Ferrocyanürreaction nicht im Stande, auch nur die leisesten Spuren von Kupfer nachzuweisen. In den Filtraten von der wiederholten Wismuthfällung haben wir auch dreimal die darin enthaltenen Kupferspuren besonders quantitativ ermittelt (eine Arbeit, die recht mühsam war) und für 0.3 g angewandtes Kupfer durchschnittlich zu 0.00075 g festgestellt.

b) Die Fällung des Wismuths bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydroxylamin.

Bei Gegenwart von 2—3 g Hydroxylaminchlorid nimmt das vorerst in der Kälte gefällte körnig-amorphe, gelbliche Wismuthhyperoxydhydrat eine weisse Farbe und krystallinische Beschaffenheit an (mikroskopische Nadelchen), welche erstmalige Ausscheidung auch Spuren von Kupfer hartnäckig zurückhält, die aber durch eine zweite Fällung ebenfalls vollkommen beseitigt werden können. Der Hydroxylaminniederschlag ist noch leichter filtrirbar, wie die Fällung a).

Im Vergleich zu der Trennung des Wismuths vom Kupfer entweder nur durch Fällung des ersteren mit überschüssigem Ammoniak, oder durch überschüssiges Ammoncarbonat verdienen unsere in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Fällungsarten entschieden den Vorzug. Die blosse Ammoniakfällung kann drei bis vier Mal wiederholt werden, ohne dass dadurch das Wismuth völlig kupferfrei erhalten wird, und ähnliche, wenn auch nicht ganz so schlimme Verhältnisse begleiten die Ammoncarbonattrennung in der Kochhitze, wo ausserdem noch die Wismuthbestimmungen meist zu niedrig ausfallen, weil sich das Wismuthcarbonat in den überschüssigen Ammonsalzen etwas auflöst. Ueber die Zuverlässigkeit der Ausfällung des Wismuths mit einem grossen Ueberschuss von ammonitrathaltigem Wasser wollen wir uns erst durch einige besondere Versuche, wie Wägung der erhaltenen Niederschläge im Platintiegel und nachherige Prüfungen der Präparate u. s. f. ein endgiltiges Urtheil erwerben.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. November 1893.

von 5 cem concentrirter Salpetersäure und Erwärmen den Niederschlag löst, die Lösung sodann abfiltrirt und das Filter mit heisser, ganz verdünnter Salpetersäure (1:10) gut auswäscht. Die nochmalige Fällung des Wismuths erfolgt nun direct in dieser Lösung unter den beschriebenen Bedingungen.

544. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Ueber die Hexahydrosalicylsäure.

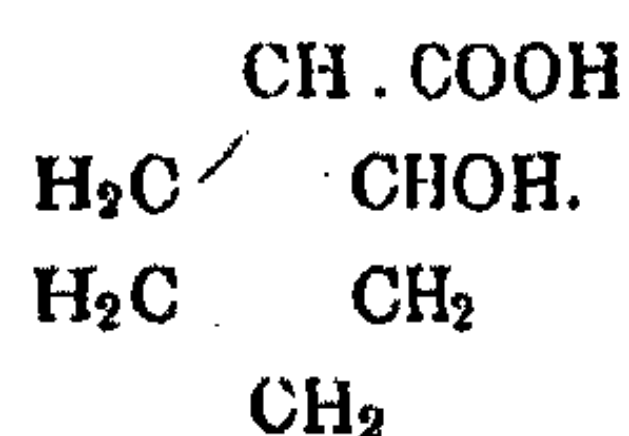
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. November.)

Als vorzügliche Methode zur Reduction der verschiedenartigsten organischen Körper, besonders zur Darstellung perhydrirter Verbindungen, hat sich schon in sehr zahlreichen Fällen die Behandlung mit Natrium in alkoholischen Lösungen erwiesen. Dieses Verfahren wurde im Laufe der Zeit nach den Namen der Forscher, welche sich um seine Anwendung und Ausbildung besonders verdient gemacht haben, als Reductionsmethode von Wischnegradsky (1880)¹⁾, Ladenburg (1884)²⁾ und Bamberger (1887)³⁾ bezeichnet. Dabei hat man bisher übersehen, worauf auch Lassar-Cohn in der II. Auflage seiner »Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien« aufmerksam macht⁴⁾, dass der Entdecker dieser in ihren Anwendungen so fruchtbaren Methode Adolph von Baeyer ist, welcher schon im Jahre 1879 gezeigt hat⁵⁾, dass man durch Kochen von Chloroxindolechlorid in äthylalkoholischer und noch besser in amyalkoholischer Lösung mit Natrium Indol erhält.

Wir haben nun eine neue Anwendung dieser von Baeyer'schen Reductionsmethode aufgefunden, und zwar ist es uns gelungen, unter Benutzung von Amylalkohol als Lösungsmittel — in ähnlicher Weise, wie Markownikoff bei der Reduction der Benzoësäure verfuhr⁶⁾ — eine ganze Reihe von Phenolcarbonsäuren zu hydriren.

Aus der Salicylsäure erhielten wir auf diesem Wege ein Reactionsproduct, das neben unveränderter Säure ölige, stark nach Fettsäuren riechende Säuren, die wir noch nicht in reinem Zustande isolirt haben, und hauptsächlich eine prächtig krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 105° enthält, welche die Hexahydrosalicylsäure (Hexahydro-oxybenzoësäure) darstellt.



Analyse: Ber. für C₇H₁₂O₃.

Procente: C 58.32, H 8.35.

Gef. » » 58.01, » 8.23.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2401.

²⁾ Diese Berichte 20, 2916 u. a.

³⁾ Diese Berichte 12, 459.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 156 und 388 u. a.

⁵⁾ pag. 428.

⁶⁾ Diese Berichte 25, 3355.

Die Hexahydrosalicylsäure scheidet sich aus Wasser, in welchem sie viel leichter löslich ist als die Salicylsäure, in farblosen und geruchlosen, wohl ausgebildeten prismatischen Nadeln oder vierseitigen Blättchen ab. Sie ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar, ihre Dämpfe besitzen den charakteristischen, unangenehm stechenden Geruch der höheren Fettsäuren. In Soda gelöst, entfärbt die Hexahydrosalicylsäure Kaliumpermanganat erst nach längerem Stehen, während Salicylsäure momentane Entfärbung bewirkt. Im scharfen Gegensatz zur Salicylsäure giebt die neue Säure mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die methylalkoholische Lösung der Säure entsteht der Hexahydrosalicylsäuremethylester, eine farblose, unzersetzt siedende Flüssigkeit von intensivem, angenehmen Fruchtäthergeruch, welche zum Unterschied vom Salicylsäuremethylester sich mit Eisenchlorid ebenfalls nicht violett färbt.

Auch durch Einwirkung von Natrium auf die amylalkoholische Lösung der Anthranilsäure haben wir die Hexahydrosalicylsäure erhalten. Mit der Reduction geht in diesem Falle eine Abspaltung von Ammoniak Hand in Hand.

Aus der *m*-Oxybenzoësäure stellten wir mit Hilfe der gleichen Hydrirungsmethode zwei neue krystallisirende Säuren dar, die bei ca. 112–114° und bei 130° schmelzen, aus der *p*-Amidobenzoësäure und der Dimethyl-*p*-amidobenzoësäure eine prächtig krystallisirende Säure, die schon bei Körpertemperatur schmilzt, aus der β -Naphtholcarbonsäure eine Säure vom Schmp. 141°. Auch die Reduction der Thymotinsäure ist uns gelungen.

Wir sind mit dem Studium der Reductionsproducte dieser und anderer Phenolcarbonsäuren, Amidobenzoësäuren und ähnlich constituirter Verbindungen beschäftigt und möchten uns durch die Mittheilung dieser vorläufigen Ergebnisse die Ausarbeitung des neuen Gebietes reserviren¹⁾.

¹⁾ Inzwischen haben wir auch durch Reduction mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung die vor Kurzem (diese Berichte 26, 2009) beschriebenen Tetrahydro-*p*-toluylsäuren in eine bei 245–248° siedende, flüssige Hexahydro-*p*-toluylsäure überzuführen vermocht, deren Amid bei 195° schmilzt und die beim Bromiren eine α -Monobromhexahydro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 94° liefert, welche bei der Einwirkung von Chinolin in die Tetrahydro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 47° übergeht.

545. **F. Foerster: Zur weiteren Kenntniss des chemischen Verhaltens des Glases.**

(Untersuchung, ausgeführt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 12. Juni 1893.)

A. Ueber die Einwirkung der Säuren auf Glas.

Die Untersuchungen, welche bisher an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über das chemische Verhalten des Glases ausgeführt waren, erstreckten sich auf die Einwirkung von Wasser¹⁾ sowie von wässrigen Lösungen der Alkalien und einiger Salze²⁾. Es blieb daher noch übrig, auch die Einwirkung von Säuren auf Glas in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Dies schien um so nothwendiger, als die neueren, diesen Gegenstand berührenden Arbeiten von Schwarz³⁾ und von Weber und Sauer⁴⁾ in mancher Hinsicht im Gegensatz zu den schon vor längerer Zeit von Emmerling⁵⁾ mitgetheilten Beobachtungen stehen.

Die von mir angestellten Versuche, deren ausführliche Mittheilung in der Zeitschrift für analytische Chemie erfolgen soll, bezogen sich im Wesentlichen auf das Verhalten der gewöhnlichen, zu chemischem Gebrauche verwendeten Kalkalkaligläser gegen wässrige Säurelösungen. Sie wurden so ausgeführt, dass Rundkolben aus mehreren Glassorten mit verschiedenartigen Säurelösungen von wechselnder Concentration 6 Stunden lang genau bei 100° behandelt und alsdann durch sorgfältige Wägungen auf die dabei erlittene Gewichtsabnahme untersucht wurden.

Dabei stellte sich heraus, dass ein und dasselbe Glas stets die gleiche Gewichtsmenge verlor, gleichgültig ob es mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure behandelt war, und ob die einwirkende Säure tausendstel-normal, normal oder 10fach-normal war. Nur für noch erheblich concentrirtere Säuren ergab sich, dass ihre Einwirkung schwächer war als diejenige der verdünnteren, welche ihrerseits, wie bekannt, wesentlich geringer ist als der von reinem Wasser auf Glas ausgeübte Angriff. Diese durch sehr zahlreiche Versuche festgestellten Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass Säuren in wässriger Lösung keine merkliche, unmittelbare Wirkung auf Glas besitzen, und der von ihren Lösungen auf Glas aus-

¹⁾ F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte 22, 1092; 24, Ref. 863; 25, Ref. 872.

²⁾ F. Foerster, diese Berichte 25, 2494.

³⁾ Schwarz, Verhandlg. des Vereins z. Beförderg. d. Gewerbell. 1887, 95—113.

⁴⁾ R. Weber und E. Sauer, diese Berichte 25, 70 und 1514.

⁵⁾ Emmerling, Ann. d. Chem. 150, 257.

geübte Angriff allein dem in ihnen enthaltenen Wasser zuzuschreiben ist, dessen Einwirkung auf das Glas durch die Anwesenheit der Säuren nur vermindert wird.

Den vorstehenden ähnliche Ergebnisse wurden auch durch Versuche mit überhitzten Säuren gewonnen, welche bei Temperaturen von 160° und 190° mit verschiedenen Glassorten in der Weise vorgenommen wurden, dass man cylindrische Röhrenstücke aus denselben mit den auf ihre Wirkung zu untersuchenden Säuren in weitere Glasröhren einschloss, welche man alsdann unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln aufrecht stehend in einem Glycerinbade erhitzte. Hierbei zeigte sich wieder, dass die Stärke des Angriffs der Lösungen so verschiedener Säuren, wie Schwefelsäure und Essigsäure, bei gleicher, durch die Zahl der gelösten Aequivalente gemessener Concentration die gleiche war. Es trat jedoch hier der Einfluss der Concentration erheblich mehr hervor, als bei den zuerst erwähnten Versuchen; er äusserte sich wieder in dem Sinne, dass die Stärke des Angriffs der Säuren mit der Concentration abnahm. Die gleiche Thatsache wurde schliesslich auch beobachtet, als man die Temperatur, bei welcher man die Einwirkung verschieden starker Salzsäure auf Glas vor sich gehen liess, auf 260—270° steigerte.

Wenn sich somit ganz allgemein ergibt, dass Säuren in wässriger Lösung auf die gewöhnlichen Kalkalkaligläser eine merkliche Wirkung nicht ausüben, so steht dieser Befund zumal mit manchen Angaben von Emmerling im Widerspruch; dieselben dürfen aber als irrthümliche bezeichnet werden.

Verhalten sich nun die Säuren dem Glase gegenüber indifferent, so vermindern sie offenbar, wenn sie in verhältnissmässig grosser Menge in Wasser gelöst sind, dadurch dass sie die Concentration des eigentlich wirksamen Agens, des Wassers, verringern, die Stärke des von diesem auszuübenden Angriffs.

Das Wasser wirkt nun bekanntlich in dem Sinne auf Glas ein, dass es zunächst daraus Alkali in Freiheit setzt, welches dann seinerseits den weiteren Angriff des Wassers in bestimmter Weise befördert. Da dasselbe aber bei Anwesenheit von Säuren immer wieder neutralisirt wird, so ist der Angriff ihrer wässrigen Lösungen auf Glas ein viel schwächerer als derjenige reinen Wassers. Als ganz aufgehoben aber darf man auch bei Gegenwart von Säuren die Wirkung des freien Alkalis nicht betrachten; denn da, wo die wässrige Säurelösung mit Glas in Berührung tritt, entsteht zunächst immer freies Alkali, und es wird eine bestimmte Zeit vergehen, bevor die zur Neutralisation desselben nöthigen Säureionen herangekommen sind, und während dessen kann das Alkali seine Wirkung ungehindert entfalten. Da diese Zeit um so kürzer sein wird, je concentrirter die wirkende Säure ist, so ergibt sich daraus neben dem vorher angeführten ein

zweiter, sehr wichtiger Grund dafür, dass der Angriff der stärkeren Säuren ein geringerer ist als derjenige der verdünnteren. Dieser Unterschied äussert sich aber, wie leicht ersichtlich, erst dann in merklicher Weise, wenn die aus dem Glase frei werdenden Alkalimengen den in unmittelbarer Nähe des Glases befindlichen Säuremengen gegenüber verhältnissmässig beträchtliche sind, er tritt also erst hervor, wenn der Angriff der Säuren auf Glas z. B. bei hoher Temperatur erfolgt.

Bei Gegenwart von Säuren ist somit die Wirkung des Wassers auf Glas von derjenigen des reinen Wassers nur der Stärke nach und nicht dem Wesen nach verschieden; nur der Ueberschuss an freiem Alkali wird durch die anwesende Säure an der Ausübung seiner Wirkung verhindert. Da grössere Mengen freien Alkalis, welche aus dem Glase sich lösen, zumal bei höherer Temperatur auch Kieselsäure aus dem Glase in Lösung überführen, so äussert sich der Unterschied in der Wirkungsweise wässriger Säuren und reinen Wassers auf Glas unter Anderem darin, dass durch die ersteren der Kieselsäure gegenüber viel mehr Alkali gelöst wird, als durch reines Wasser, dass also die Auslaugung des Alkalis aus Glasoberflächen viel vollständiger durch Säurelösungen erfolgt als durch reines Wasser.

In ihrem Verhalten gegen Säuren unterscheiden sich die Kalkalkaligläser sehr wesentlich von vielen anderen, Kalk und Alkali enthaltenden Silicaten, welche häufig, wie man weiss, besonders durch Salzsäure mehr oder weniger leicht vollkommen zersetzt werden können. In solchen Fällen übt die Säure einen unmittelbaren Angriff auf das Silicat aus, welcher dann auch demjenigen des Wassers weit überlegen ist und an Stärke mit der Concentration der Säure zunimmt. Besondere Versuche an einigen durch Salzsäure aufschliessbaren Mineralien, an Wollastonit und an einem Labradorit¹⁾, haben den Unterschied im Verhalten des Glases und derartiger Silicate sehr deutlich hervortreten lassen.

Auch das geschmolzene Natriummetasilicat, Na_2SiO_3 , wird von concentrirteren Säuren stärker zersetzt als von verdünnteren und von diesen wieder mehr als von Wasser, während ein Natronwasserglas, welches auf 1 Molekül Na_2O 3 Moleküle SiO_2 enthält, von Säurelösungen in der gleichen Weise angegriffen wird, wie wir es für Gläser dargethan haben. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass die besondere Art der Wirkung der Säuren auf Glas in dem hohen Kieselsäuregehalt der letzteren ihren Grund hat.

Im Einklange damit steht es, dass, wenn Gläser von wesentlich geringerem Kieselsäuregehalt, als er gewöhnlich vorkommt, hergestellt werden, diese von wässrigen Säuren stark angegriffen werden. Diese

¹⁾ Vergl. P. Jannasch. diese Berichte 24, 273.

Thatsache ist schon vor längerer Zeit von Warrington¹⁾ beobachtet worden, und später hat Schwarz²⁾ festgestellt, dass Gläser bei sonst gleicher molecularer Zusammensetzung aber abnehmendem Kieselsäuregehalt damit ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren sehr schnell vermindern.

Ganz ähnlich den Kalkgläsern erleiden auch solche Bleigläser durch Säuren keinen unmittelbaren Angriff, welche, wie die gewöhnlichen Bleikrystallgläser, einen hinreichenden Gehalt an Kieselsäure besitzen. Auch bei ihnen wirkt, wenigstens soweit die bei 100° ausgeführten Versuche ein Urtheil zulassen, in erster Linie das Wasser ein und übt daher auf sie einen stärkeren Angriff aus, als wässrige Säurelösungen es thun³⁾. Handelt es sich aber um bleireichere, kieselsäureärmere Gläser, wie wir sie in den Flintgläsern kennen, so findet das Umgekehrte statt, der Angriff des Wassers ist ein sehr schwacher, und die Säurelösungen wirken auf diese Gläser ausserordentlich viel stärker — und zwar je nach der Art und der Concentration der gelösten Säuren verschieden — ein.

Jedoch ist ein hoher Kieselsäuregehalt allein nicht ausreichend, um Gläser dem unmittelbaren Angriffe der Säuren gegenüber widerstandsfähig zu machen. Auch die Natur der mit der Kieselsäure verbundenen Basen ist dafür von ausschlaggebender Bedeutung. Dies ergibt sich, wenn man das zink-, kalk- und natronhaltige Jenaer Thermometerglas 16^{III} in Bezug auf sein Verhalten gegen Säuren mit einem äquivalent zusammengesetzten Kalknatronglase vergleicht. Bei 190° ist der Angriff der Salzsäure auf das erstere Glas zwar schwächer als der des Wassers, doch nimmt derselbe mit der Concentration der Säure zu, während das letztere Glas unter den gleichen Bedingungen sich wie alle übrigen kieselsäurereichen Kalkgläser verhält.

Die Silicate werden also durch wässrige Säuren in sehr mannigfacher Weise angegriffen, und eine ausgedehntere Untersuchung nach dieser Richtung dürfte wohl Interesse beanspruchen.

Ausser mit wässrigen Säurelösungen wurden auch einige Versuche über das Verhalten reiner Schwefelsäure gegenüber Kalkalkaligläsern angestellt. Sie zeigten, dass dieselbe bei 100° in eben noch merklicher Weise auf Glas einwirkt, und dass die Stärke ihres Angriffs mit steigender Temperatur langsam zunimmt, und zwar

¹⁾ Warrington, Philos. Magaz. 26, 578. Vergl. auch Eggers, Wagner's Jahresbericht 1884, 627.

²⁾ Schwarz, a. a. O.

³⁾ Dass die Bleikrystallgläser durch Säuren nur sehr wenig angegriffen werden, ist durch langjährige Erfahrung erhärtet; andernfalls würde sich nämlich die Herstellung von Weingläsern aus Bleikrystallglas längst als unzulässig herausgestellt haben.

derart, dass siedende Schwefelsäure die gewöhnlichen Kalkalkaligläser noch wesentlich schwächer angreift als siedendes Wasser. Wirken bei noch höherer Temperatur ihre Dämpfe auf Glas ein, so erfolgt eine verhältnismässig starke Zersetzung desselben, und es bedeckt sich an seiner Oberfläche mit reifartigen Beschlägen von Alkalisulfaten. Solche werden daher sehr häufig da beobachtet, wo die schwefelsäurehaltigen, heissen Verbrennungsproducte von Steinkohle oder Leuchtgas mit Glasoberflächen in Berührung kommen.

B. Ueber die Verwitterung der Gläser und die Art, wie Wasser auf dieselben einwirkt.

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen wurde auch die Einwirkung der Kohlensäure auf Glas etwas näher ins Auge gefasst, da sie zusammen mit der atmosphärischen Feuchtigkeit die Verwitterungserscheinungen an den Gläsern hervorruft.

Die Versuche wurden so angestellt, dass von ganz frischen Glaskolben einige längere Zeit hindurch dem Angriffe des blossen Wasserdampfes, andere unter gleichen äusseren Bedingungen demjenigen feuchter Kohlensäure ausgesetzt wurden, und dass die so behandelten Kolben alsdann hinsichtlich ihrer Angreifbarkeit durch Wasser mit den frischen Kolben verglichen wurden. Diese konnte sehr genau bestimmt werden, indem die von den Gläsern an Wasser abgegebenen Alkalimengen nach der Methode von Mylius und mir¹⁾ mit Hilfe von ätherischer Jodeosinlösung colorimetrisch ermittelt wurden.

Es ergab sich, dass auch die Kohlensäure, ganz ebenso wie die übrigen untersuchten Säuren, auf Glas eine unmittelbare, zersetzende Wirkung nicht ausübt. Bei der Verwitterung greift zunächst der Wasserdampf das Glas an und setzt, wie dies schon Warburg und Ihmori²⁾ fanden, Alkali in Freiheit. Erst mit diesem kann die Kohlensäure reagiren. Daher vermag, wie die Versuche Bunsen's³⁾ ergeben, trockene Kohlensäure auf ganz wasserfreies Glas keinerlei Wirkung auszuüben.

Wie nun aus dem Verhalten der Säuren gegen Glas der Schluss gezogen werden kann, dass die Angreifbarkeit eines Glases durch wässrige Säuren bestimmt ist von derjenigen, welche es durch Wasser erfährt, so ergibt sich auch, dass die letztere ein Maass ist für die Verwitterungsfähigkeit, die Hygroskopieität, eines Glases. Es ist also möglich, ein Glas durch seine Angreifbarkeit durch Wasser, welche gemessen wird durch die von ihm an dieses abgegebene Alkalimenge, in sehr weitgehender Weise zu charakterisiren.

¹⁾ F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte 24, 1482.

²⁾ Warburg und Ihmori. Wiedem. Ann. 27, 481; diese Berichte 19, Ref. 279.

³⁾ R. Bunsen, Wiedem. Ann. 24, 321 und diese Berichte 19, Ref. 729.

Auch über die Art, in der Wasser auf Glas einwirkt, konnten nach einigen Erfahrungen, welche bei den über die Verwitterung von Gläsern angestellten Versuchen gewonnen wurden, die bisher darüber bestehenden Vorstellungen ein wenig erweitert werden.

Es ist wiederholt ¹⁾ beobachtet worden, dass manche schlechten, zumal kalireichen Gläser, wenn sie längere Zeit der atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt oder mit Wasser behandelt wurden, solches in ihre Substanz aufnehmen, welches dann schon zum Theil im Vacuum über Schwefelsäure, vollständig aber erst bei etwa 500° wieder entweicht und dabei ein starkes Abblättern des Glases veranlasst. Auch gute Gläser zeigen, wenn sie mit Wasser bei hohen Temperaturen im Rohr erhitzt werden, die gleichen Erscheinungen.

Die soeben erwähnten Beobachtungen beziehen sich nur auf Fälle, in denen die Wasseraufnahme seitens des Glases eine besonders grosse ist; dieselbe findet aber auch in vielen Fällen statt, in welchen sie bisher ihrer Geringfügigkeit wegen nicht wahrgenommen wurde, und erwies sich überhaupt als ein ganz allgemeiner Vorgang, welcher stets erfolgt, sobald Wasser oder Wasserdampf auf Glas einwirken. Das Wasser wird alsdann vom Glase chemisch gebunden, und es entstehen in ihm eine Reihe mehr oder weniger weit hydratisirter Producte, und diese bilden bei dem Vorgange der Zersetzung des Glases durch Wasser den nothwendigen Uebergang zwischen dem ursprünglichen, frischen Glase und den aus diesem schliesslich in die wässrige Lösung übergehenden Bestandtheilen.

Bei dem genannten Vorgange haben wir es daher nicht mit einem eigentlichen Lösungsvorgange zu thun, bei welchem zwischen dem gelösten und dem nicht gelösten Körper ein unvermittelter Gegensatz besteht; es liegt hier vielmehr ein Quellvorgang vor, bei welchem der Unterschied zwischen der ursprünglichen, festen Substanz und den schliesslich in der Lösung befindlichen Producten durch eine stetige Reihe von Uebergangsformen überbrückt wird. Ein wesentlicher Theil des verstärkenden Einflusses, welchen das aus dem Glase frei werdende Alkali auf den Angriff des Wassers ausübt, besteht darin, die Wasseraufnahme, also die Quellung der Glassubstanz zu befördern. Es zeigt sich also, dass die früher von Mylius und mir bei der Einwirkung von Wasser auf Wasserglas oder sehr kalkarme Gläser beobachteten Vorgänge ²⁾ in ähnlicher Form stets — nur ihrer Stärke nach mehr oder weniger vermindert — eintreten, wenn Glas von Wasser angegriffen wird.

¹⁾ Vogel und Reischauer, *Dingl. Journ.* 152, 181; Splittgerber, *Dingl. Journ.* 159, 158; R. Weber, *Dingl. Journ.* 171, 129; *Wiedem. Ann.* 6, 431; R. Bunsen, a. a. O.; Kundt und Warburg, *Poggend. Ann.* 156, 201; O. Schott, *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 9, 85; F. Mylius, ebenda 9, 56; F. Mylius und F. Foerster, *diese Berichte* 22, 1109.

²⁾ Diese Berichte 22, 1098 und 1104.

C. Vergleichende Prüfung einiger guten Glassorten
auf ihr chemisches Verhalten.

Häufig ist schon nachgewiesen worden, welche ausserordentlich grossen Unterschiede in der Stärke des Angriffs chemischer Agentien auf verschieden zusammengesetzte Gläser bestehen, und wie vielfach solche trotz sehr mangelhafter Beschaffenheit und geringer chemischer Widerstandsfähigkeit zu Geräthen für chemischen Gebrauch verarbeitet werden. Durch Steigerung der Feinheit und Empfindlichkeit der alkalimetrischen Methoden gelangten F. Mylius und ich dahin, auch erheblich geringere Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Gläser durch Wasser zu erkennen, als man bisher auf dem Wege der Gewichtsanalyse hatte ermitteln können¹⁾. Von besonderem Werth erschien es, als Fortsetzung dieser Prüfungen und zum Abschluss der vorstehenden Untersuchungen, nach dieser Methode die widerstandsfähigsten der zu chemischem Gebrauche hergestellten Gläser auf ihre Angreifbarkeit durch Wasser mit einander zu vergleichen, nachdem, wie oben angezeigt ist, sich ergeben hatte, dass dieselbe auch für einen erheblichen Theil des übrigen chemischen Verhaltens der Gläser maassgebend ist.

In der folgenden Uebersicht I findet man die procentische Zusammensetzung einer Anzahl der besten im deutschen Handel vorkommenden Gläser, welche zu chemischen Geräthen verarbeitet werden; daran sind einige Angaben über das moleculare Verhältniss der Bestandtheile dieser Gläser angeschlossen. In der Uebersicht II sind alsdann die für die Angreifbarkeit der Gläser (Rundkolben) durch Wasser ermittelten Werthe angeführt, und dazu kommen Angaben über ihre Löslichkeit in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Zum Vergleich sind den guten Gläsern Nr. 1 bis 6 am Schluss beider Uebersichten noch zwei Vertreter (Nr. 7 und 8) von weicheren im Handel besonders häufig befindlichen Glassorten angereiht.

Uebersicht I.

Nummer des Glases	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MnO	Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃)	SiO ₂	Zahl der Alkalimoleküle in 100 Molekülen		
							R ₂ O: SiO ₂	RO: SiO ₂	
1	6.2	6.4	10.0	0.2	0.4	76.8	0.95:1	7.16	10.4
2	7.0	8.3	8.1	—	0.3	76.3	1.44:1	8.80	12.7
3	11.8	4.9	7.6	0.1	0.5	75.1	1.50:1	9.24	12.8
4	4.3	10.0	7.8	—	0.3	77.6	1.48:1	9.28	12.6
5	4.6	10.1	7.7	—	0.4	77.2	1.54:1	9.36	13.0
6	0.6	14.3	11.2	0.4	2.9	70.6	1.18:1	5.88	14.6
7	9.7	9.0	6.8	Spur	0.4	74.1	2.04:1	10.17	15.4
8	6.7	18.7	7.2	0.3	3.2	68.9	2.27:1	8.91	18.6

¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 363.

Uebersicht II.

Nummer des Glases	Alkaliabgabe an Wasser, ausgedrückt in Tausendstel Milligramm Na_2O und bezogen auf 100 qcm Oberfläche		Gewichtsabgabe in Milligrammen und von 100 qcm Oberfläche in 3 Stunden bei 100°	
	nach dreitägiger Vorbehandlung mit Wasser von 20° , in 8 Tagen an Wasser von 20°	bei darauf folgender dreistündiger Behandlung mit Wasser von 80°	an doppelt-normale Natronlauge	an doppelt-normale Sodalösung
1	13	27	37	59
2	14	56	40	77
3	14.5	45	38	79
4	15	50	38	73
5	18	66	42	79
6	27	98	31	41
7	32	217	—	—
8	77	654	46	45

Man sieht, es giebt unter den untersuchten Gläsern keines, welches allen anderen in jeder Hinsicht überlegen wäre. Als das beste derselben erweist sich im Verhalten gegen Wasser (zumal in der Hitze) sowie gegen Säuren das Glas Nr. 1. In seiner Zusammensetzung kommt es dem Glase sehr nahe, welches sich Stas¹⁾ bei Gelegenheit seiner Atomgewichtsbestimmungen herstellen liess. Dasselbe ist auch heute noch unübertroffen, und auf die Anregungen, welche die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über das chemische Verhalten des Glases gegeben haben, ist es zurückzuführen, dass seit einiger Zeit Geräte aus dem Stas'schen Glase in den Handel kommen²⁾. Mit der Herstellung dieses Glases ist nun die Technik bereits der Grenze sehr nahe gekommen, welche ihr für die Herstellung chemisch widerstandsfähiger Gläser gezogen ist.

Charlottenburg, den 21. November 1893.

¹⁾ Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen (deutsch von Aronstein), S. 226.

²⁾ Vergl. Chem. Repertorium, Suppl. z. Chem. Ztg. 16, 257.

546. H. Salkowski: Berichtigung.

(Eingegangen am 23. November.)

Wie mir Herr Professor G. Mazzara soeben gütigst mittheilt, ist nicht er, sondern Herr Dr. G. Mazzaron in Padua der Verfasser der von mir in meiner letzten Mittheilung kritisirten Abhandlung. Zur Entschuldigung meines Irrthums vermag ich nur die in der Anmerkung 2) S. 2501 genannten Umstände anzuführen.

Es sei mir bei dieser Gelegenheit gestattet, darauf aufmerksam zu machen, dass die analytischen Belege zu dem in der Anmerkung auf S. 2498 besprochenen Verfahren durch ein Versehen des Setzers in den Text der folgenden Seite gerathen sind.

Münster i. W., 21. November 1893.

1

1

Sitzung vom 11. December 1893.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Philipps, J.,	}	Amsterdam;
Reinders, R. U.,		
Stadt, E. van de,		Zaandam;
Grab, Hugo,		Cambridge;
Rössler, Fritz,		Berlin;
Spencer, Dr. J. G.,	}	Strassburg i/E.;
Perrin, Henri,		
Glaubitz, Hubert,		
Schuchardt, Gustav,		
Tesse, Theodor,		
Baillard, Alfred,		
Klöppel, Dr. Edmund,		Leipzig;
Lawrence, H. J.,	}	Berlin;
Popovici, Georg,		
Fersteege, Dr. Herm.,		Lüdenscheid;
Kolb, Heinrich,		Heidelberg;
Hasse, Robert,	}	Leipzig;
Schwalbe, Karl,		
Kluge, Fritz,	}	Tübingen;
Gerngross, Aug.,		
Gradenwitz, Felix,	}	Berlin.
Hirsch, Robert,		

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schnell, Dr. Hans, Ferdinandstr. 16, Hannover (durch P. Jannasch und K. Auwers);
Meyer, Hans, Reichsrathstr. 5, Wien I (durch J. Herzog und R. Wegscheider);

- Loebener, Dr. Paul, Gronerstr. 38,
 Unger, Karl, Rothestr. 12 e,
 Neumann, Franz, Jüdenstr. 36,
 Schwalm, Julius, Pharm. Inst.,
 Lipczynski, Erich, Gottmarstr. 6,
 Edwards, Charles H., Rosdorferweg 18,
 Herbig, Adolf, Nicolaistr. 22,
 Mach, Heinrich, Gronerstr. 7,
 Umbgrove, Hermann, Friedländerweg 18,
 Wegener, Wilhelm, Kurzestr. 8,
 Whittelsey, Theodor, Friedländerweg 7,
 Guericke, Richard, Dürsterer Eichenweg 13,
 Conroy, James T., Feuerschanzengraben 6,
 Ipatjew, Wladimir, Capitain der Artillerie, Chem. Labor.
 d. artiller. Academie, St. Petersburg (durch J. Bogomoletz
 und A. Faworsky);
 Kraus, J. N., Karlstr. 22, Berlin NW. (durch J. Fogh und
 G. Pulvermacher);
 Kitzing, J., Albrechtstr. 2, Dessau (durch R. Behrend und
 H. Stobbe);
 Dahl, G. A., Loherstr. 23, Barmen (durch E. Elsässer und
 M. Althausse);
 Spivey, W. T. N., Trinity College, Cambridge (durch J. T. Hewitt
 und G. Pulvermacher);
 Young, F. S., Pantonstr. 1,
 Schey, L. T. C., Reichs-Universität, Leiden (durch J. M.
 Hoyer, D. P., van Bemmelen und H. van Erp);
 Reklinghausen, Max v., Univ.-Labor., Heidelberg (durch
 L. Gattermann und P. Jacobson);
 Knorr, Eduard,
 Scharff, Max,
 Löffler, Peter,
 Hülss, Karl,
 Schwabe, Karl,
 Meinberg, Franz, Polytechnicum Zürich,
 Lachmann, Arthur,
 Stange, Otto,
 Manchot, Wilhelm,
 Meyer, Karl,
 Westphal, F., Chausseestr. 2 e,
 Marekwald, E., Linienstr. 137 II,
 Braun, Jos., Linienstr. 160 I,
 Lehmkuhl, J. N., Invalidenstr. 100 I,
 Asch, D., Novalisstr. 6 III,
- Göttingen
 (durch
 O. Wallach
 und
 W. Kerp);
 (durch
 J. T. Hewitt
 und G. Pulvermacher);
 Reichs-Universität, Leiden (durch J. M.
 Hoyer, D. P., van Bemmelen und H. van Erp);
 Univers.-Labor., Jena (durch P. Duden
 und M. Meister);
 Arcisstr. 1,
 München (durch
 Joh. Thiele und
 W. Koenigs);
 Berlin (durch
 C. Friedheim und
 A. Rosenheim);

Ginsberg, Max, Victoriast. 9, Berlin (durch C. Friedheim und A. Rosenheim);
 Markusfeld, Joseph, { Chemis-Schule, Genf (durch
 Funcke, Friedr., { C. Graebe und O. Hinsberg).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 59 (Thiazole—Titan). Breslau 1893.
 440. Landolt, H. und Rich. Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 2. Aufl. Berlin 1894.
 722. Greshoff, M. Medededingen mit 'Slandsplantentuin. Beschrijving der giftige en bedwelwende planten bij de vischvangst in gebruik. Batavia 1893.
 723. Bischoff, C. A. Handbuch der Stereochemie. I. Bd. 1893.
 724. Oettel, Felix. Anleitung zu elektro-technischen Versuchen. Freiberg i. S. 1894.

Der Schriftführer sagt, die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1894 seien vom Secretariat unter Zustimmung des Vorsitzenden und vorbehaltlich der Genehmigung des Vorstandes¹⁾, wie folgt, festgestellt worden:

Januar	am	8. und 22.
Februar	»	5. » 19.
März	»	5. » 19.
April	»	9. » 23.
Mai	»	7. » 28.
Juni	»	11. » 25.
Juli	»	9. » 23.
October	»	15. » 29.
November	»	12. » 26.
December	»	10. » —

Der Vorsitzende hebt hervor, dass es sich heute um eine aussergewöhnliche Sitzung handle, in welcher das Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hr. Prof. van't Hoff aus Amsterdam einen umfassenden Vortrag über die von ihm geschaffene und zu so grosser Wichtigkeit erhobene Lehre vom osmotischen Druck halten werde.

Aus diesem Anlass sei die Sitzung so zahlreich besucht und er verfehle nicht, ausser dem Herrn Vortragenden auch das Ehrenmitglied der Gesellschaft, Seine Excellenz Herrn Geheimrath v. Helmholtz,

¹⁾ Anmerkung. Der Vorstand hat inzwischen in der Sitzung vom 20. December die obige Aufstellung gutgeheissen.

das auswärtige Mitglied, Herrn Prof. Ostwald aus Leipzig, und als Gast Herrn Prof. Planck unter den Anwesenden zu begrüßen.

Nach Beendigung des mit grossem Beifalle aufgenommenen Vortrages stattet der Vorsitzende Hrn. Prof. van't Hoff den Dank der Gesellschaft für seine überaus interessanten Ausführungen ab. Er zweifle nicht daran, dass der Vortrag und die im Verlauf desselben angestellten Versuche Vielen der Anwesenden willkommene Belehrung über ein ihnen ferner liegendes Gebiet der Wissenschaft gebracht und Allen mannichfaltige Anregungen geboten haben. Der Lehre vom osmotischen Druck seien dadurch sicherlich neue Anhänger zugeführt worden.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.:
W. Will.

Mittheilungen.

547. L. Marchlewski: Zur Constitution der Glucose und der Glucoside.

(Eingegangen am 30. November.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hatte ich an Hand der Untersuchungen des Rubiadinglucosids, des Salicins und des Arbutins die Meinung ausgesprochen, dass die Glucoside mit Hilfe der Tollens'schen oder einer ähnlichen Glucoseformel zu formuliren sind.

Für die Beweisführung war am wichtigsten der Umstand, dass Arbutin, in welchem bekanntlich ein freies Hydrochinonhydroxyl vorhanden ist, in welchem also eine acetalartige Copulirung zwischen Hydrochinon und Glucose ausgeschlossen ist, unter keinen Bedingungen mit Phenylhydrazin reagirt.

Neuerdings²⁾ kam auch Fischer zu dem Resultat, dass die künstlichen, von ihm dargestellten, sehr einfachen Glucoside mit Hilfe der Tollens'schen Glucoseformel zu deuten sind.

¹⁾ Vergl. Journal of the chem. Society 1893, p. 1137. Die Abhandlung wurde bereits im Juni der Londoner chem. Gesellschaft vorgelegt, siehe Proceedings vom 13. 6. 1893.

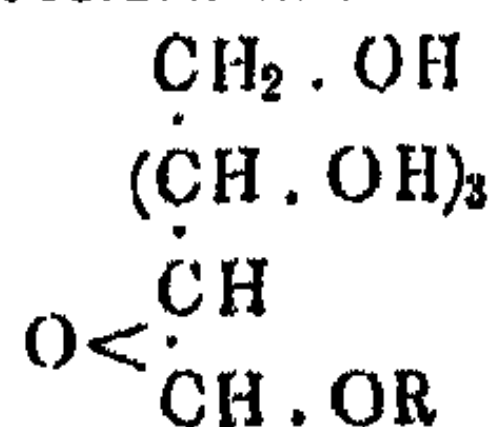
²⁾ Diese Berichte 26, 2400. Die Fischer'sche Abhandlung wurde bereits am 9. Juli der Berliner Academie vorgelegt.

In meiner erwähnten Abhandlung betonte ich, dass ich mich über die Art der Bindung des äthyleneoxydartigen Sauerstoffs nicht anzusprechen wünsche. Wenn ich aber dennoch dieselbe Bindung annahm, wie sie Erwig und Königs¹⁾ für die Pentaacetyldextrose angaben, so geschah dies des Einheitlichkeitsprincipes wegen.

Gegenwärtig glaube ich jedoch die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass die oben erwähnten natürlichen Glucoside, wie auch die von Fischer entdeckten künstlichen mit Hilfe einer von Skraup²⁾ gegebenen Formel für die Glucose zu formuliren sind, und zwar aus folgendem Grunde:

Die Thatsache, dass Glucoside nicht im Stande sind, die Tollenssche Umlagerung zu erleiden, spricht deutlich dafür, dass die Anlagerung des fremden Radicals an demjenigen Kohlenstoffatom eintritt, an welchem in der freien Glucose die Bildung der Aldehydgruppe stattfindet.

Nachdem man nun aber weiss, dass die Glucose im freien Zustande zwei Phenylhydrazinreste aufzunehmen vermag, drängt sich die Frage auf, warum die Glucoside nicht wenigstens einen Phenylhydrazinrest aufnehmen können. Die Antwort ist, wie ich glaube, einfach. Da die Anlagerung des Phenylhydrazinrestes am ersten und zweiten Kohlenstoffatom der normalen Kette erfolgt, was daraus zu schliessen ist, dass Lävulose und Dextrose das gleiche Osazon liefern, so muss das Ausbleiben einer Reaction zwischen Phenylhydrazin und den Glucosiden darin gesucht werden, dass der in den Glucosiden am α -Kohlenstoffatom haftende Atomcomplex anders beschaffen ist als im Glucosephenylhydrazon. Im letzteren wird an der betreffenden Stelle eine Hydroxylgruppe angenommen, in den Glucosiden kann dieselbe nicht vorhanden sein, den Glucosiden muss demnach die Formel:



zukunft kommen.

Nach der Behauptung von E. Fischer genügt das Verhalten der Glucoside und der Acetylivate der Glucose noch nicht, um die Frage nach der Constitution der Glucose zu entscheiden, da es immerhin möglich ist, dass bei der Darstellung der Glucoside eine Alkoholgruppe des Zuckermoleküls sich selber an dem Vorgang durch Bildung einer Aethergruppe betheiligt.

Ich erlaube mir hier einen kleinen Versuch zu erwähnen, den ich schon vor längerer Zeit ausgeführt hatte und der vielleicht für die oben erwähnte Frage einige Bedeutung haben kann.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2207.

²⁾ Diese Berichte 22, 669 c.

Ich habe mich mehrmals überzeugt, dass Natriumglucosut in concentrirter wässriger Lösung mit Phenylhydrazin zusammengebracht, wobei die Versuchsbedingungen ebenso gewählt wurden wie für die Darstellung von Glucosephenylhydrazon, nicht verändert wird. Eine Krystallisation des Glucosephenylhydrazons konnte nicht bemerkt werden. Daraus ist ersichtlich, dass die Glucosate ebenso constituirte sind wie die Glucoside (siehe obige Formel) und, meines Erachtens nach, dass die Glucose mit Hilfe der Tollens'schen oder Skraup'schen Formel formulirt werden muss. Denn es ist kaum möglich, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Natron eine Substanz von der Constitution eines Aldehyds in einen Körper übergeht, welchen die Tollens'sche oder Skraup'sche Glucoseformel versinnlicht.

Manchester, den 27. November 1893.

548. O. Scheibler und H. Mittelmeier: Studien über die Stärke. III.

(Eingegangen am 30. November.)

In diesen Berichten haben vor Kurzem C. J. Lintner und G. Düll¹⁾ eine Abhandlung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung veröffentlicht, welche uns zu der nachstehenden Ausführung veranlasst.

Die Verfasser bringen ihre Untersuchungen nur in Beziehung auf eine zuletzt (1889) von Brown und Morris aufgestellte Hypothese über den Stärkeabbau. Dies ist jedoch nicht die zuletzt aufgestellte Hypothese oder Theorie. Wir haben im Jahre 1890 in diesen Berichten²⁾ auf Grund neuer, von uns aufgefundener Eigenschaften der Dextrine theoretische Ansichten aufgestellt, welche die Frage nach der chemischen Constitution der Stärke in ein ganz anderes Licht gestellt haben als alle bisherigen zahlreichen darüber geäußerten Anschauungen. Durch diese Thatsachen, die wir über die Natur der Dextrine mittheilten, hatte die Hypothese von Brown und Morris jeden Halt verloren, nicht aber durch die vor Kurzem veröffentlichte Arbeit von Lintner und Düll.

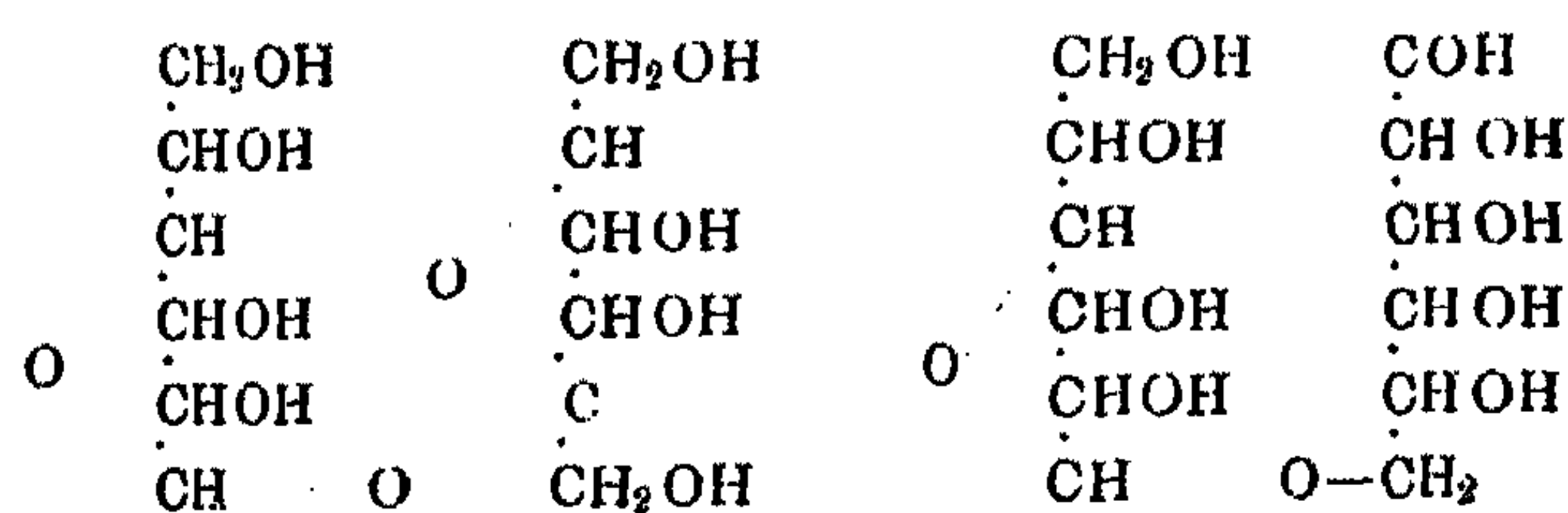
Es wäre von Interesse gewesen, wenn die Verfasser ihre Ansichten über die Beziehungen geäußert hätten, in welchen ihre Resultate zu unserer Theorie stehen. Da dies nicht geschehen ist, so wollen wir hier die Resultate von Lintner und Düll vergleichend mit unserer Theorie betrachten. Zugleich wollen wir diese etwas weiter entwickeln

¹⁾ Diese Berichte 26, 2533.

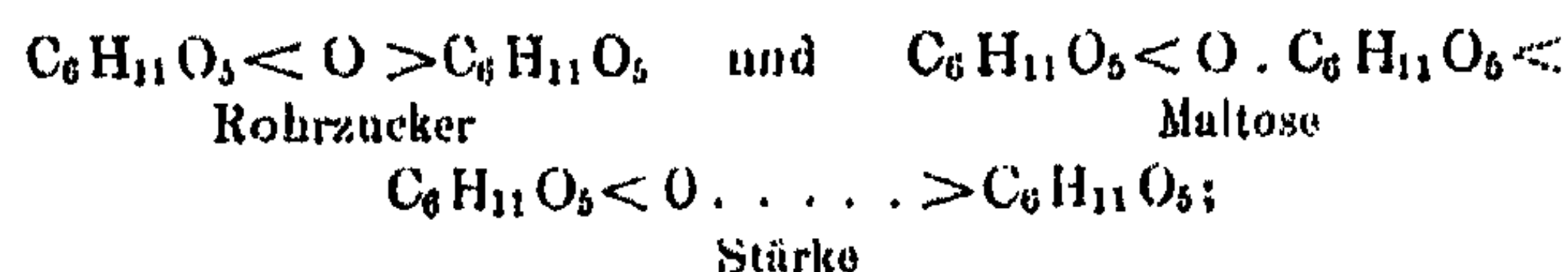
²⁾ Diese Berichte 23, 3060.

Processes verfolgt man am besten die Art der Einwirkung, welche Diastase auf Stärke ausübt. Dieses Ferment wirkt in ähnlicher Weise hydrolysirend auf dieselbe wie die Säuren ein und zwar, wie man aus früheren Untersuchungen Anderer schliessen darf, im Wesentlichen in derselben Weise wie Säuren, nur führt die Diastase den Process nur bis zur Biose, welche sie nicht mehr weiter in Glucose zerlegen kann. Wir wollen hier in der Entwicklung der Stärkeformel vor der Hand die wichtige und interessante Entdeckung Lintner's, dass Diastase aus Stärke nicht nur Maltose, sondern noch eine zweite Biose bildet, unberücksichtigt lassen. Nehmen wir zunächst an, es bilde sich nur Maltose.

Die Maltose hat dieselbe Zusammensetzung wie der Rohrzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$, unterscheidet sich aber in ihrer Structur sehr wesentlich von dem Rohrzucker in der Art der Bindung, welche die Glucosegruppen der beiden Biosen verknüpft. Bei dem Rohrzucker findet die Verknüpfung zwischen den beiden Carbonylgruppen der Glucose und Fructose statt, welche den Rohrzucker unter Wasseraustritt aufbauen, so dass diese Carbonylgruppen verschwinden und der Zucker nicht mehr alkalische Kupferlösung reducirt. Bei der Maltose dagegen findet die Verkettung zwischen der Carbonylgruppe der einen Glucose und einer Alkoholgruppe einer zweiten Glucose statt, so dass die Carbonylgruppe dieser letzteren unverändert bleibt; daher zeigt Maltose noch alle qualitativen Eigenschaften der Glucosen, wie Reduction der Fehling'schen Lösung usw. Wir haben die erstere Art der Verkettung die Dicarboxylbindung genannt, die andere die Monocarboxylbindung. Die Structurformeln des Rohrzuckers und der Maltose sind nach den jüngst erfolgten Mittheilungen E. Fischer's sehr wahrscheinlich:



Wir wollen im Weiteren diese raumbeanspruchenden Formeln nicht benützen; die abgekürzte Formel $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, die schon oben verwendet wurde, würde die für den folgenden Gedankengang wichtige Art der Bindung nicht zum Ausdruck bringen. Wir nehmen daher wieder die Zeichen $<$ für die Monocarboxyl-, $< O >$ für die Dicarboxylbindung und $<<$ für eine freie Aldehydgruppe zu Hilfe, und drücken die Formeln, etwas modificirt gegen unsere frühere Schreibweise, aus:



diese abgekürzte Form drückt die Formeln so präcis aus, dass sie ohne Schwierigkeit in die Structurformeln übertragen werden können.

Den Rohrzucker und die Maltose stellen wir als Typen zweier Arten von zusammengesetzten Kohlenhydraten auf. Die Stärke haben wir auf Grund ihrer Reactionen zum Typus des Rohrzuckers gestellt. Die nächste, sich aus diesen theoretischen Erörterungen ergebende Frage ist nun: Gehören die Dextrine zum Rohrzucker- oder Maltosetypus, oder sind sie Gemenge von beiden Arten?

Ueber das Wesen der Dextrine hatte man früher keine bestimmte Vorstellung. Man stritt sich hauptsächlich um die Frage, ob die Dextrine Fehling'sche Lösung reducirten oder nicht. Die Einen nahmen an, die Reduction rühre von Zucker her, welcher vom Dextrin durch kein Mittel zu trennen wäre, die Dextrine selbst dagegen reduciren alkalische Kupferlösung nicht. Andere nahmen an, dass die Dextrine reducirende Eigenschaft hätten, führten dieselbe jedoch auf eine Zersetzung des Dextrins durch das Alkali oder das Seignettesalz der Fehling'schen Lösung zurück.

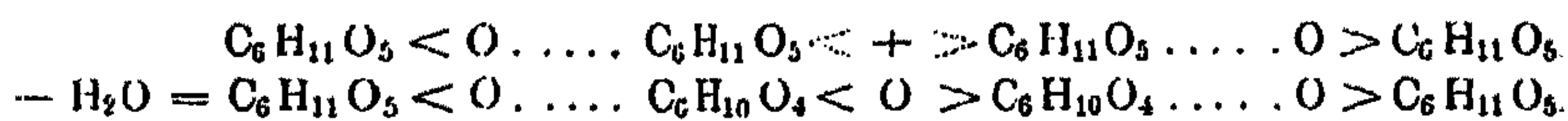
Wir haben nun gefunden, dass alle Dextrine dem Maltosetypus an die Seite zu stellen sind. Dies wurde bewiesen, indem gezeigt wurde, dass die Dextrine alle qualitativen Eigenschaften der Maltose besitzen, insbesondere die Verbindungsfähigkeit mit Phenylhydrazin.

Analog der Maltoseformel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 < \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 <$ schreiben wir also als allgemeinen Ausdruck für die Dextrine die Formel:

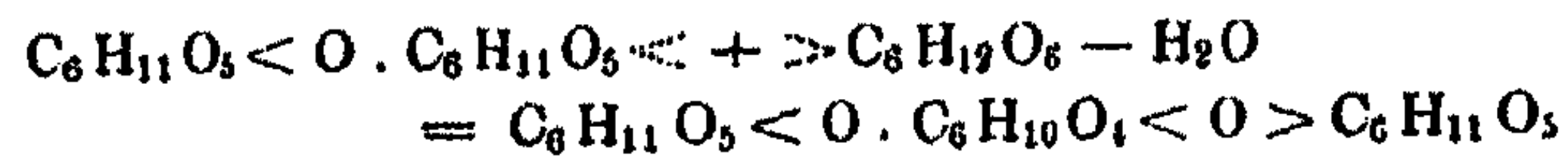


wobei die Punkte die fehlenden, für die verschiedenen Dextrine verschiedene Anzahl Glucosegruppen andeuten.

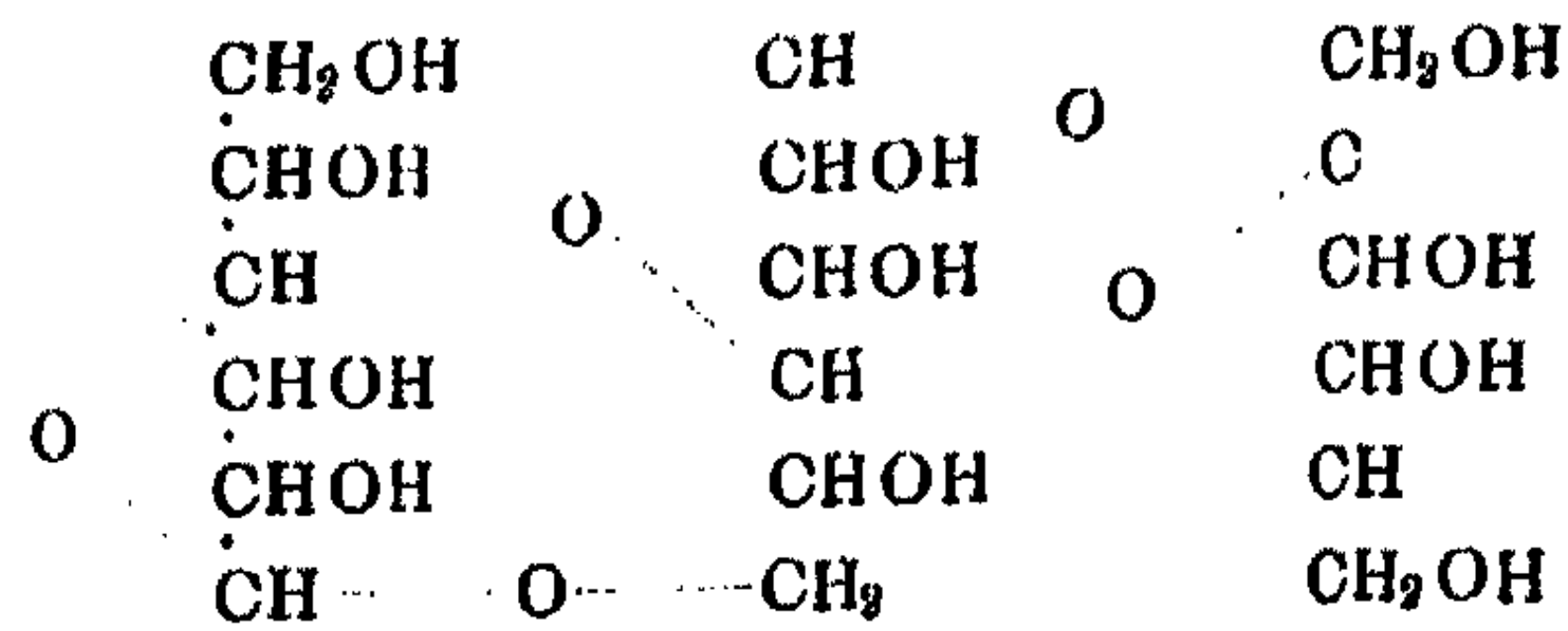
Wie durch Zusammentritt zweier Glucosen unter Wasserabspaltung der Rohrzucker gebildet gedacht werden kann, so müssen wir auch die Stärke durch Zusammentritt zweier höchstmolecularer Dextrine uns entstanden denken:



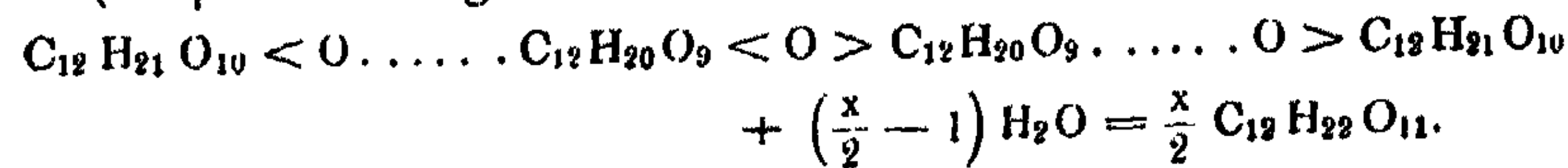
Die mittelständigen Glucosegruppen sind entsprechend ihrer Verbindung mit je 2 andern Gruppen um ein Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom ärmer als die beiden endständigen Gruppen. Von den niederen und besser gekannten Kohlenhydraten, die hier immer als Vorbild dieser Entwicklung dienen, hat eine solche Mittelgruppe die Melitriose $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, welche zum Rohrzuckertypus gehört und durch Zusammentritt von Melibiose $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 < \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 <$ und Fructose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 <$ unter Wasseraustritt entstanden gedacht werden kann.



In die Strukturformel umgeschrieben entsteht für diese Triose, welche in unserer weiteren Betrachtung eine wichtige Rolle spielt, folgendes Formelbild:



Durch Diastase wird Stärke im günstigsten Falle nahezu völlig in Maltose verwandelt. Berücksichtigen wir dabei die Bildung von Isomaltose noch nicht, so können wir die Stärke aus Maltosegruppen zusammengesetzt betrachten, deren Zahl der Hälfte der Glucosegruppen also $\frac{x}{2}$ gleich ist. Ziehen wir also die Glucosegruppen in Maltosegruppen zusammen, so drückt sich die totale diastatische Hydrolyse (die praktisch nie ganz erreicht wird) durch die Gleichung aus:



Wie erklärt sich nun nach unserer Theorie der Uebergang der Stärke durch die Zwischenglieder zur Biose. Mit Sicherheit ist über die Mechanik des Stärkezerfalls trotz der zahlreichen Arbeiten noch nichts bekannt. Der Process beginnt mit Verflüssigung des Stärkekleisters. In kurzer Zeit ist neben noch hochmolecularen Dextrinen bereits Biose gebildet. Musculus, welcher allerdings die reducirende Kraft der Dextrine auch von Zucker herrührend sich dachte, erklärte den Vorgang mit der Annahme, dass die Stärke zunächst in Dextrin und Zucker zerfalle, das Dextrin wieder in Zucker und ein niederes Dextrin u. s. w. Diese Theorie ist wohl von allen darüber aufgestellten die einfachste und mit der Beobachtung am besten im Einklange sich befindend. Wie aus Untersuchungen, die wir noch nicht veröffentlicht haben, hervorgeht, ist sie dennoch nicht richtig. Unterbricht man nämlich die Einwirkung der Diastase kurz nach der Verflüssigung der Stärke, dann sind neben hochmolecularen Dextrinen auch solche von kleinerem Molekül vorhanden, aber eine Biose ist noch nicht nachzuweisen.

Wir erklären uns den Vorgang wieder nach einem Vorbild, das wir den besser bekannten krystallisirenden zusammengesetzten Zuckerarten entnehmen. Die oben erwähnte Melitriose, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, giebt

mit Säuren Fructose, Glucose und Galactose. Die Hydrolyse findet jedoch, wie wir nachgewiesen haben¹⁾, in zwei Phasen statt. In der ersten Phase zerfällt die Melitriose in Fructose und eine Biose, die wir Melibiose genannt haben. Erst in der zweiten Phase, welche sich von ersterer scharf abgrenzt, wird die Melibiose in Glucose und Galactose zerlegt. Es zeigte sich, dass das Molekül der Melitriose,



zwei gegen Säuren sehr verschieden starke Bindungen besitzt, eine sehr schwache Dicarbonylbindung und eine sehr widerstandsfähige Monocarbonylbindung.

Wie sich die Melitriose und, wie Alechin²⁾ bald nach unserer Mittheilung gezeigt hat, auch die zweite noch bekannte Triose, die Melicitose, verhält, so wird sich auch die Stärke verhalten. Der Process der Hydrolyse der Stärke durch Säuren oder Diastase wird in seinem ganzen Verlaufe in allen seinen Phasen durch die Verschiedenheit der Bindungskräfte bedingt. An der schwächsten Bindung tritt die erste Spaltung ein, die gebildeten zwei Dextrine werden wieder an ihrer schwächsten Stelle in je zwei niedrigere Dextrine zerlegt und so geht der Process weiter, bei Säuren bis zur Glucose, bei Diastase bis zur Biose, deren beide Glucosereste so stark verknüpft sind, dass die Diastase dieselben nicht mehr zu trennen vermag.

Das baldige Auftreten von Zucker neben hochmolecularen Dextrinen erklärt sich also in der Weise, dass nach der ersten Spaltung neben einem widerstandsfähigen Dextrin auch zugleich ein solches sich gebildet hat, welches der Hydrolyse viel leichter unterliegt. Dieses leichter hydrolysirbare giebt die Isomaltose, die daher zuerst auftritt, das andere Maltose, die daher später auftritt. In ein und demselben kleinen Zeitraume gehen mehrere hydrolytische Spaltungen vor sich, was die Untersuchung des Vorganges sehr erschwert. Diejenigen Dextrine, welche sich am leichtesten hydrolysiren, verschwinden als solche zuerst.

Ganz andere Vorstellungen haben Lintner und Düll. Sie unterscheiden nur vier Stadien. Zuerst entsteht Amylodextrin, aus diesem Erythro-dextrin, dieses giebt weiter Achroodextrin, aus dem dann die Isomaltose entsteht. Durch eine stereochemische Wirkung der Diastase soll aus Isomaltose Maltose entstehen. »Diese 4 Stadien treten nun selbstverständlich nicht getrennt nach einander in der ganzen Masse auf, sondern sie laufen neben einander her. Den Gesetzen der chemischen Massenwirkung gehorchend, werden beispielsweise Amylodextrinmoleküle bereits am Ende des Zersetzungs Vorganges angelangt sein, während andere im Beginne und wieder andere in

¹⁾ Diese Berichte 22, 1678.

²⁾ Diese Berichte 22, Ref. 759.

einer mittleren Phase stehen. Es ist daher durchaus nicht befreundend, dass man gleich in den ersten Stadien Isomaltose und Maltose nachweisen kann.«

Dem gegenüber möchten wir erwidern: Warum gehorcht die Melitriose nicht den Gesetzen der chemischen Massenwirkung? Dieses Kohlenhydrat kann man durch Säuren oder Invertin quantitativ in eine Monose und eine Biose zerlegen, erst durch weitere Einwirkung entstehen langsamer die anderen Monosen. Ebenso wenig wie hier die Säuren oder das Invertin auf die zunächst auftretende Fructose stereochemisch verwandelnd einwirken und Glucose und Galactose bilden, ebenso wenig wird Maltose aus Isomaltose durch die Diastase gebildet werden. Lintner und Düll leiten ihre nicht bewiesene Annahme daraus ab, dass Isomaltose stets vor Maltose auftritt, ein, wie hier dargelegt, ganz ungenügender Grund.

Dass bei der diastatischen Hydrolyse der Stärke nur 3 Dextrine auftreten sollen, ist nach Allem sehr unwahrscheinlich. Die Bildung zweier Biosen macht mit der Theorie die Bildung isomerer Dextrine wahrscheinlich. Es gilt noch immer, was Lintner selbst in einem Vortrage¹⁾ im Jahre 1888 ausgesprochen hat: »Bei der Umwandlung der Stärke durch Diastase treten mehrere Dextrine auf. Wie viele, vermögen wir nicht anzugeben, da wir keine Mittel besitzen, so ähnliche Substanzen zuverlässig zu trennen.«

Die Formeln $(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ und $(C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$, welche Lintner und Düll ihrem Erythro- und Achroodextrin zuschreiben, sind deswegen in ihrer Form zu verwerfen, weil $C_{12}H_{22}O_{11}$ einen gesättigten Körper darstellt, der also nach einem Grundsatz der Chemie nicht noch mit einem anderen in Verbindung stehen kann.

Zum Schlusse sehen wir uns gezwungen, die Art, in welcher die Genannten die Arbeiten Anderer in ihre Arbeit hineinziehen, im eigenen Interesse hier näher zu beleuchten.

Im Jahre 1890 haben wir in diesen Berichten die Entdeckung mitgeteilt, dass die Dextrine sich mit Phenylhydrazin verbinden und daraufhin die Theorie angedeutet, die wir im Vorstehenden näher entwickelt haben. Lintner und Düll schreiben nun in ihrer Arbeit: »Ein geeignetes Mittel, solche Amyloine (Maltodextrine) zu trennen und zu charakterisiren, glaubte nun der eine von uns (L) in dem Phenylhydrazin zu erkennen, da ja die Amyloine in der Maltosegruppe die Vorbedingung zur Osazonbildung enthalten mussten«. Was wir also früher bewiesen haben, das äussert später Lintner als seine eigene Vermuthung! Diese führte ihn, wie er erzählt, zur Auffindung der Isomaltose. Schlagen wir die erste Mittheilung Lintner's über diese Beobachtung nach, welche auch erst nach

¹⁾ Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1888, 309.

unserer Mittheilung erschien, nämlich 1891, so finden wir von dem Gedankengang, welcher ihn zur Aufindung der Isomaltose geführt haben soll, nicht die geringste Andeutung. Das Wort Amyloin oder Maltodextrin kommt darin gar nicht vor.

An einer anderen Stelle ihrer neueren Veröffentlichung ist zu lesen: »Die Dextrine geben entsprechend ihrem Reductionsvermögen zwar auch Osazone, allein dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten weder aus Wasser noch aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Durch absoluten Alkohol werden sie aus ihren wässrigen Lösungen gefällt. Man gewinnt sie nach dem Trocknen und entsprechender Behandlung als hellgelbes Pulver, von dem wir indessen noch nicht Analysen ausgeführt haben«. Auch diese Entdeckungen Lintner und Düll's sind in unserer eben citirten Abhandlung bereits viel ausführlicher mitgetheilt und dort sogar auf Grund von Analysen gezeigt, dass das, was jetzt Lintner und Düll als Osazon bezeichnen, sehr wahrscheinlich ein Gemenge von Hydrazon und Osazon ist.

Es ist in der wissenschaftlichen Welt üblich, dass bei Entdeckung neuer Reactionen den Entdeckern auch die Ausarbeitung derselben überlassen bleibt, was die Herren Lintner und Düll, wie wir erwarten dürfen, in der Folge berücksichtigen werden.

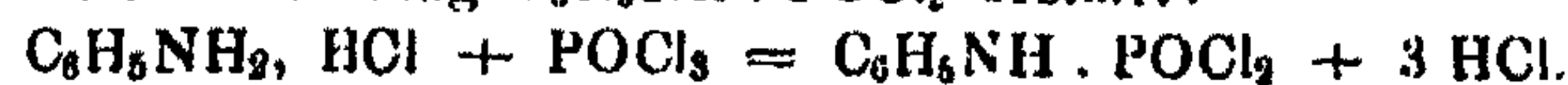
549. A. Michaelis und G. Schulze: Ueber die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine.

Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das normale Anilid der Orthophosphorsäure $(C_6H_5NH)_2PO$ und dessen Homologen werden leicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die aromatischen Amine erhalten und bilden sehr beständige, gut krystallisirende Körper, wie aus den Untersuchungen von Schiff¹⁾, Michaelis und v. Soden²⁾, und Rudert³⁾ hervorgeht. Neben diesen normalen Verbindungen entstanden auch die Chloride $(C_6H_5NH)_2POCl$, $(C_7H_7NH)_2POCl$, die jedoch nicht als solche isolirt, sondern gleich weiter in die leichter rein zu erhaltenden Säuren $(C_6H_5NH)_2PO.OH$ u. s. w. übergeführt wurden. Ein Dichlorid $C_6H_5NH.POCl_2$ bildete sich so überhaupt nicht. Durch die energische Wirkung des Thionylchlorids auf salzsaures Anilin angeregt, haben wir nun solche Dichloride durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaure aromatische Amine zu erhalten gesucht und

¹⁾ Ann. d. Chem. 101, 302. ²⁾ Das. 229, 334. ³⁾ Diese Berichte 26, 368.

in der That gefunden, dass sich dieselben so auf's Leichteste darstellen lassen. Schon beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade entweicht Salzsäure und nach und nach verschwindet alles salzsaure Anilin, indem eine dicke Flüssigkeit hinterbleibt, die allmählich zu grossen Krystallen der Verbindung $C_6H_5NH \cdot POCl_2$ erstarrt:



Eine entsprechende Reaction geht auch bei Anwendung von salzsaurem Toluidin und nach Versuchen von Hrn. Otto eine ähnliche Reaction auch bei salzsaurem *p*-Chloranilin vor sich und ebenso auch bei Diphenylamin, nur dass man bei letzterem im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzen muss. Die Reaction scheint also ganz allgemeiner Art zu sein.

Derivate von Amidon, in denen 1 Atom Wasserstoff durch den Rest $-POCl_2$ ersetzt sind, wurden schon früher mehrfach erhalten. So entsteht z. B. nach Wallach ¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamethan die schön krystallisirende Verbindung $CO \cdot OC_2H_5$

$CCl_2 \cdot NHPOCl_2$, auf Trichloracetamid die unzersetzt destillirbare, aber nicht unverändert umkrystallisirbare Verbindung $CCl_3 \cdot CCl : N \cdot POCl_2$, nach L a a r ²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sulfanilsäure das Chlorid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_2Cl \\ < \\ NH \end{smallmatrix} \cdot POCl_2$, aus welchen auch die entsprechenden Ester erhalten werden konnten. Auch andere derartige Verbindungen sind erhalten. Dieselben entstehen hier offenbar durch die Wirkung des erst gebildeten Phosphoroxychlorides auf das Amid oder Imid, eine Reaction, welche bei der wenig basischen Natur der Amide hier nicht wie bei den Aminen zu den Phosphorsäureanilid (C_6H_5NH)₃PO entsprechenden Körpern führen konnte.

Die leichte Bildung aller dieser Verbindungen, sowie die ausserordentliche Beständigkeit des Phosphorsäureanilids, -toluids u. s. w., beweist die grosse Affinität des Phosphors zu Stickstoff, die noch eine Reihe interessanter Körper voraussehen lässt.

Um bei der grossen Zahl dieser Verbindungen eine schleppende Bezeichnung zu vermeiden, schlagen wir vor, dieselben als *n*-Oxychlorphosphine zu bezeichnen, wobei der vorgesetzte Buchstabe *n* oder *N* dieselben von den Oxychlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe wie $C_6H_5POCl_2$ oder $C_6H_5 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ < \\ P \\ < \\ OCl_2 \end{smallmatrix}$ unterscheiden soll ³⁾, ähnlich wie dies bei den substituirten Indolen geschieht.

Wir bemerken noch, dass nach den von dem Einen von uns (M.) in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Schroeter ausgeführten Unter-

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 16 und 26. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 20, 250.

³⁾ Vergl. Michaelis und Schenk, Ann. d. Chem. 260, 1.

suchungen auch Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin leicht einwirkt, indem eine interessante, schön krystallisierende Verbindung entsteht, die nach den bisherigen Versuchen die Zusammensetzung C_6H_5NPCl besitzt, also dem Diazobenzolchlorid entsprechend zusammengesetzt ist. Es wird über dieselbe demnächst berichtet werden.

Anilin *n*-Oxychlorphosphin (Anilidophosphorsäurechlorid),
 $C_6H_5NH \cdot POCl_2$.

Uebergiesst man 1 Mol. fein gepulvertes trockenes, salzsaures Anilin mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphoroxychlorid und erhitzt auf dem Sandbade, so entweichen Ströme von Salzsäure, indem der fast feste Kolbeninhalt nach kurzer Zeit in eine klare dicke Flüssigkeit übergeht, die indess nur sehr langsam krystallinisch erstarrt. Es ist deshalb zweckmässig, das Gemisch im Wasserbade unter Zusatz von wenig Benzol oder überschüssigem Phosphoroxychlorid zu erhitzen, wodurch die Reaction gemässigt wird und erst allmählich eine völlige Verflüssigung eintritt. Die dicke, ölige Masse wird mit Petroleumäther übergossen, abgekühlt und mit einem Glasstab bewegt, wodurch sie nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wird dann abgesogen, mit Petroleumäther abgespült und aus heissem Benzol (eventuell unter Zusatz von Petroleumäther) umkrystallisirt. Die Analyse ergab nach sorgfältigem Abpressen der frisch umkrystallisirten Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: P 14.76, Cl 33.80, N 6.98.
 Gef. » » 14.78, 14.47, » 33.34, 33.70, » 6.66.

Das *n*-Oxychlorphosphin des Anilins bildet rasch ausgeschieden nadelförmige, langsam auskrystallisirt dicke, fast würfelförmige Krystalle, die bei 84° schmelzen und an der Luft nicht rauchen. Dasselbe ist auch im luftverdünnten Raum nur theilweise unzersetzt destillirbar, indem es zwar anfangs unverändert übergeht, aber rasch ein grosser Theil des Körpers unter fortwährendem Steigen des Thermometers in eine aufgeblähte glasige Masse verwandelt wird. Mit Wasser übergossen wird die Verbindung in der Kälte nur langsam gelöst; beim Erwärmen schmilzt sie und das schwere Oel zersetzt sich unter dem Wasser nun lebhaft. Beim Lösen in concentrirter Ammoniakflüssigkeit zeigt die Lösung nicht sogleich die Reactionen der Phosphorsäure, so dass sich zunächst ein Salz der Anilidophosphorsäure zu bilden scheint. In der sauren Lösung ist sofort Anilinsalz und Phosphorsäure erhalten. Durch Behandeln mit Alkoholen oder mit Phenol entstehen leicht feste, schön krystallisierende Ester, über die demnächst berichtet werden soll.

p-Toluidin *n*-Oxychlorphosphin, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ NH \end{matrix} \cdot POCl_2$.

Diese Verbindung wird in derselben Weise wie die vorhergehende unter Anwendung von salzsaurem *p*-Toluidin erhalten.

Analyse: Ber. Procente: P 13.77, Cl 31.80.
Gef. » » 13.59, » 32.02.

Sie bildet dicke weisse Krystalle, die in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind und bei 104° schmelzen. An der Luft oder unter Wasser werden die Krystalle nur langsam verändert.

Wir möchten uns die weitere Untersuchung der *n*-Oxychlorphosphine für einige Zeit reserviren.

R o s t o c k . November 1893.

550. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Kinegangen am 1. Dezember; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Sulfurylchlorid reagirt in doppelter Weise. Gemäss seiner Bildung aus Schwefeldioxyd und Chlor vermag es unter Abspaltung von Schwefligsäure chlorirend zu wirken und entsprechend seiner Beziehung zur Schwefelsäure als Säurechlorid.

Wie z. B. Kupfer, Silber, Eisen und Zinn in fein vertheiltem Zustand unter heftiger Reaction beim Zusammenbringen mit Sulfurylchlorid in Chloride übergeführt werden, indem Schwefligsäure entweicht, so sind auch verschiedene Beobachtungen über die Chlorirung organischer Verbindungen durch Sulfurylchlorid in der Literatur verzeichnet. Dubois¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Benzol mit Sulfurylchlorid auf 150° Monochlorbenzol und aus Phenol schon in der Kälte Chlorphenol. Ebenso wird durch Sulfurylchlorid Anilin²⁾ zu Trichloranilin, Dimethylanilin³⁾ zu Dichlordimethylanilin, Acetanilid⁴⁾ zu Mono- und Dichloracetanilid chlorirt. Aus Resorcin konnte Reinhard⁵⁾ Mono-, Di- und Trichlorresorcin erhalten und Allihn⁶⁾ erhielt aus Acetessigester durch Sulfurylchlorid Mono- und Dichloracetessigester.

Die Säurechlorid-Natur des Sulfurylchlorids documentirt sich in der Bildung von Estern⁷⁾ bei der Einwirkung von Alkoholen, von Sulfamidderivaten⁸⁾ bei der Einwirkung sec. Aminbasen der Fettreihe, in der Ueberführung in das Sulfamid⁹⁾ durch Ammoniak. Auch die Bildung von imidosulfosaurem Ammoniak aus carbaminsaurem Am-

¹⁾ Dubois, Z. 1866, 705.

²⁾ Diese Berichte 11, 149.

³⁾ Diese Berichte 10, 1525.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 1381.

⁵⁾ Diese Berichte 11, 567.

⁶⁾ Diese Berichte 9, 1334.

⁷⁾ Diese Berichte 17, 96.

⁸⁾ Diese Berichte 25, 2472 u. 26, 607.

moniak gehört hierher¹⁾; ferner die Bildung von Benzoylchlorid aus benzoësaurem Natron²⁾.

Da nun häufig das Schwefelsäurechlorhydrin zur Darstellung von Sulfosäuren etc. Verwendung gefunden hat, haben wir versucht, vermittelst des Sulfurylchlorids Sulfoderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe darzustellen, bei dieser Gelegenheit aber auch die erhaltenen Chlorirungsproducte untersucht.

Benzol

wird von Sulfurylchlorid nach unserer Beobachtung beim Erhitzen mit der molecularen Menge auf 160—170° in Monochlorbenzol verwandelt, bei Zusatz von 2 pCt. Jod schon bei 150°.

Zur Bildung von Sulfochlorid oder Sulfon versetzten wir ein Gemenge von 30 g Benzol und 52 g Sulfurylchlorid nach und nach mit kleinen Mengen Aluminiumchlorid, wodurch eine stürmische Entwicklung von Salzsäure und Schwefligsäure hervorgerufen wurde. Nach ca. 6 Stunden war die Reaction beendet, und die Untersuchung des Reactionproductes geschah in der Weise, dass nach dem Waschen mit Wasser unveränderter und chlorirter Kohlenwasserstoff abdestillirt und der Rest in alkoholisches Ammoniak eingetragen wurde, um vorhandenes Sulfochlorid in das Sulfamid überzuführen. Es wurden so erhalten neben ca. 5 g Benzol 2 g Monochlorbenzol und reichliche Mengen Benzolsulfamid (Schmp. 149—150°) neben wenig Sulfobenzid, (Schmp. 125°). Durch Aenderung der Versuchsbedingungen und der Mengenverhältnisse (2 Mol. Benzol auf 1 Mol. Sulfurylchlorid) liess sich die Ausbeute an Sulfon nicht beträchtlich steigern, was um so auffallender war, da ja Otto und Beckurts dasselbe aus Benzol und Benzolsulfochlorid durch Aluminiumchlorid in guter Ausbeute erhielten³⁾.

Toluol

wird durch Sulfurylchlorid je nach den Bedingungen chlorirt (im Kern und in der Seitenkette) oder sulfonirt. Die chlorirten Producte wurden in der Weise identificirt, dass durch Einwirkung von alkoholischem

¹⁾ Diese Berichte 22, 6c. Ann. d. Chem. 248, 232—269.

²⁾ Diese Berichte 15, 1736.

³⁾ Nach Ausführung dieser Reaction und einiger anderer Versuche über die Einwirkung des Sulfurylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe wurde mir durch persönliche Mittheilung seitens des Hrn. Dr. F. C. Witte-Rostock bekannt, dass er früher vermittelst Sulfurylchlorids und Aluminiumchlorids Benzolsulfochlorid und Sulfobenzid dargestellt hat. Es war mir entgangen, da sich eine diesbezügliche Notiz von F. C. Witte nur in dem New Yorker Blatt »Pharmaceutical Record« vom 16. Dezember 1889 findet.

A. Töhl.

Kali das Benzylchlorid in Benzyläther, die im Kern chlorirten Producte in chlorirte Benzoesäuren übergeführt wurden.

Durch Erhitzen von Toluol mit Sulfurylchlorid auf 160° wurde etwa $\frac{1}{3}$ der angewandten Menge in Benzylchlorid übergeführt, während $\frac{2}{3}$ in Mono- und Dichlortoluol verwandelt wurden. Letztere lieferten die bei 236—237° schmelzende *p*-Chlorbenzoesäure und die bei 200° schmelzende Dichlorbenzoesäure $C_6H_3 \cdot COOH \cdot Cl \cdot Cl$.

Ein zweiter Versuch, bei dem 5 pCt. Jod dem Gemisch zugesetzt war, zeigte, dass hierdurch die Chlorirung in der Seitenkette nicht verhindert wurde.

Beim Erhitzen des Toluols mit Sulfurylchlorid am Rückflusskühler im Sonnenlicht trat wesentlich Chlorirung in der Seitenkette ein, jedoch geht die Chlorirung bis zum Benzylchlorid unter gleichen Bedingungen mit überschüssigem Sulfurylchlorid schwierig.

Unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid reagirt das Sulfurylchlorid leicht auf das Toluol, indem neben wenig *p*-Chlortoluol das *p*-Toluolsulfochlorid (erkannt an dem bei 136—137° schmelzenden Sulfamid) in reichlicher Menge gebildet wird neben wenig des bei 157—158° schmelzenden *p*-Ditolylsulfons. Die Ausbeute an letzterem lässt sich erheblich dadurch steigern, dass man sehr kleine Mengen von Aluminiumchlorid in grossen Zwischenräumen der Mischung zusetzt, also die Reaction sehr verlangsamt.

Metaxylo l

wird durch Kochen mit Sulfurylchlorid im Sonnenlicht wesentlich in der Seitenkette chlorirt. Auch ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes findet Chlorirung, dann aber hauptsächlich im Kern statt; es entsteht in guter Ausbeute Monochlor-*m*-Xylol $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{Cl}$ (welches bei der Oxydation die bei 209—210° schmelzende Chlortoluylsäure lieferte).

Die durch Erhitzen von *m*-Xylol mit Sulfurylchlorid auf 160° erhaltenen Producte waren dieselben.

Wie das Toluol, so kann das *m*-Xylol auch durch Sulfurylchlorid unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid in das Sulfochlorid, welches das bei 137° schmelzende Amid giebt, übergeführt werden; als Nebenproduct erhält man auch so das eben erwähnte Chlorxylol.

Ein reines Sulfon konnte nicht isolirt werden.

Paraxylo l

lässt sich durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid in das Sulfon überführen. Neben Chlorparaxylo l und dem Paraxylo lsulfochlorid, dessen Amid bei 147—148° schmilzt, wurde eine zähe braune Masse erhalten, die aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von 5 facher Menge leichtsiedenden Petroläthers das

Paraxylolsulfon

in nadelförmigen Krystallen lieferte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Eine Schwefelbestimmung, die durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser oder mit rauchender Salpetersäure bis auf 250° nicht gelingt, wurde durch Erhitzen mit Kalk, Zusatz von Brom nach dem Einschütten in Wasser, Erhitzen mit allmählich hinzugefügter concentrirter Salzsäure und Fällung mit Chlorbaryum nach der Filtration ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: S 11.7.

Gef. » » 11.6.

Dasselbe Sulfon wurde auch vermittelst Schwefelsäurechlorhydrins erhalten.

Mesitylen

reagirte mit Sulfurylchlorid ohne Erwärmen und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid, bei geringem Abkühlen jedoch liess die Reaction nach, und es wurde nun unter beständiger Kühlung nach und nach wenig Aluminiumchlorid hinzugegeben, welches jedesmal eine stürmische Gasentwicklung hervorrief. Die gebildeten Producte waren Monochlormesitylen und Mesitylensulfoclorid, welches in das bei 141° schmelzende, in langen Nadeln krystallisirende Sulfamid übergeführt wurde. Auch bei weiteren Versuchen, bei welchen sowohl die Mengenverhältnisse, wie die Dauer der Einwirkung verändert wurden, konnte die Entstehung des Sulfons nicht nachgewiesen werden. Es konnte dieses auch nicht mittels Schwefelsäurechlorhydrins erhalten werden.

10 g Mesitylen mit 13 g Sulfurylchlorid 4 Stunden auf 150° erhitzt, gaben ein stark geschwärztes Reactionsproduct, welches fast völlig von 200—210° siedete und sich als Monochlormesitylen erwies. Wurden jedoch 3 g Mesitylen mit 11 g Sulfurylchlorid etwa 5 Stunden auf 150° erhitzt, so zeigte sich das Einschlussrohr mit langen derben Krystallnadeln erfüllt, welche aus Benzol umkrystallisirt Trichlormesitylen vom Schmelzpunkt 203—205° darstellten.

Pseudocumol

wurde von Sulfurylchlorid in der Kälte nicht angegriffen, die Reaction konnte jedoch durch Aluminiumchlorid eingeleitet werden und verlief dann in der Kälte ruhig weiter. Nach circa 36 Stunden wurde wie in früheren Fällen mit alkoholischem Ammoniak behandelt und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus dem geringen, in dem wässrigen Kolbeninhalt suspendirten braunen Product konnte ein Sulfon nicht isolirt werden (auch nicht bei mehreren folgenden Versuchen). Aus der heiss filtrirten wässrigen Flüssigkeit schieden sich nadelförmige

Krystalle des Pseudocumolsulfamids $C_6H_2(C_6H_5)_3SO_2NH_2$ vom Schmelzpunkt 179—180° ab.

In das Destillat war neben dem festen bei 71° schmelzenden Chlorpseudocumol $C_6H_2(CH_3)_3Cl$ ein bei 208—215° siedendes Oel (flüssige Chlorpseudocumole) übergegangen.

Dieselben chlorirten Producte wurden auch bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Sulfurylchlorid bei höheren Temperaturen erhalten.

Durol

mit Sulfurylchlorid im Ueberschuss versetzt, gab mit Aluminiumchlorid unter heftiger Reaction das bei 189—190° schmelzende Dichlordurol. Auch durch Modificirung des Versuches durch Anwendung von Verdünnungsmitteln konnte ein schwefelhaltiges Product nicht erhalten werden. Beim Erhitzen des Durols mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf 120° entsteht gleichfalls Dichlordurol. Wird jedoch 1 Molekül Durol auf 1 Molekül Sulfurylchlorid angewandt, so kann neben Dichlorderivat auch das bei 48° schmelzende Monochlordurol isolirt werden.

Prehnitol

verhält sich wie Durol. Es wurde das bei 195° schmelzende Dichlorprehnitol erhalten und

Pentamethylbenzol

lieferte das bei 155° schmelzende Chlorpentamethylbenzol.

Monoäthylbenzol

liefert mit Sulfurylchlorid bei successivem Zusatz kleiner Mengen Aluminiumchlorids neben dem Parachloräthylbenzol (Siedepunkt 180 bis 182°, durch Oxydation entsteht Parachlorbenzoësäure) Paraäthylbenzolsulfochlorid (Schmelzpunkt des Amids 108°) und

Aethylbenzolsulfon,

welches aus Alkohol in durchsichtigen sechseitigen Blättchen vom Schmelzpunkt 102° krystallisirt. Es ist leicht löslich in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in niedrig siedendem Petroläther. Eine Schwefelbestimmung wurde durch Verbrennung mit Kalk und Oxydation mit Brom ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: S 11.7.
Gef. » » 11.9.

Da bei der gleichen Reaction aus Toluol das in der Constitution dem erhaltenen Sulfamid entsprechende Diparatolylsulfon entstand, so wird vermuthlich auch hier die Dipara-Verbindung vorliegen.

Isopropylbenzol

verhielt sich bei der Einwirkung des Sulfurylchlorids wie das Aethylbenzol. Es wurden isolirt das *p*-Chlorisopropylbenzol, das bei 107° schmelzende Sulfamid und

Isopropylbenzolsulfon,
dieses bildet farblose sechseckige Blättchen, welche bei 109—110° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber sehr schwer in leichtsiedendem Petroläther lösen.

Analyse: Ber. Procents: S 10.6.
Gef. » » 10.7.

Dasselbe Sulfon lässt sich in besserer Ausbeute durch Schwefelsäurechlorhydrin erhalten.

Cymol

wurde durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid in ausserordentlich stürmischer Reaction (trotz Kühlung) der Hauptmenge nach in eine hellbraune harzige Masse verwandelt, ebenso durch Schwefelsäurechlorhydrin.

Naphtalin

lieferte neben geringen Mengen α Sulfochlorids (das Amid schmolz bei 150°) α -Chlornaphtalin vom Siedepunkt 250—252° in guter Ausbeute. Aus 60 g Naphtalin erhielten wir 60 g α -Chlornaphtalin.

551. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Bildung von Dithiänylderivaten aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchung der Reactionen des Sulfurylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dehnten wir auch auf das Thiophen aus und konnten hier eine ganz andere Einwirkung wie die in vorstehender Abhandlung beschriebenen beobachten.

Als wir in ein Gemisch von 20 g Thiophen und 39 g Sulfurylchlorid etwa 1 g Aluminiumchlorid brachten, trat sofort eine stürmische Reaction unter Entwicklung von Schweflige Säure und Salzsäure ein. Bei guter Kühlung verlief dann die Reaction ruhig und war in ca. 2 Stunden beendet; hinzugefügtes Aluminiumchlorid brachte jetzt keine Gasentwicklung mehr hervor. Das halbste Product wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt, mit alkoholischem Ammoniak versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Nach dem Alkohol ging wenig eines Oeles über, welches sich als Chlorthiophen erwies. Darauf destillirte sehr langsam ein im Kühlrohr erstarrender Körper und erst nach ca. 48stündiger Destillation war derselbe zum grössten Theile übergegangen. Die Gesamtmenge desselben betrug 7 g. Im Destillationskolben war eine braune amorphe Masse zurückgeblieben. Die gleiche Operation wurde noch mit 50 g Thiophen und 85 g Sulfurylchlorid

wiederholt. Es wurde, wie auch beim ersten Versuch, das mit Wasserdampf Uebergegangene fractionirt aufgefangen, da die ersten Antheile wesentlich in Blättchen, die später übergehenden in gelben Nadeln krystallisirten.

Nach einer grossen Reihe von Trennungsversuchen konnte schliesslich durch wiederholte fractionirte Destillation im Dampfstrom und Krystallisation aus Methylalkohol eine Trennung der beiden gebildeten Körper bewirkt werden, die sich als Dichlordithiänyl (Blättchen) und Trichlordithiänyl (Nadeln) erwiesen.

Trichlordithiänyl, $C_8H_3Cl_3S_2$

bildet aus Methylalkohol oder Eisessig krystallisirt lange, dünne gelblich gefärbte, aus Alkohol oder Aether kürzere derbe Nadeln. Es ist leicht löslich in Amylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, in Benzolkohlenwasserstoffen, Aceton, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol, Aether und Petroläther, schwerer in Methylalkohol oder mit wenig Wasser versetztem Eisessig. Der Schmelzpunkt ist 103° .

Bei Oxydations-Versuchen wurde es verbrannt, so durch Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung und durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure.

Ber. Proc.: C 35.66, H 1.12, S 23.77, Cl 39.45.

Gef. » » 35.50, 35.66, » 1.38, 1.33, » 23.81, 23.65, » 39.69, 39.66.

Um weiter darzuthun, dass es sich um ein Dithiänylderivat handelte, haben wir den Körper durch längeres Erwärmen mit Brom in Eisessiglösung in

Trichlortribromdithiänyl, $C_8Cl_3Br_3S_2$

übergeführt. Dieses schied sich nach Entfernung des Broms beim Verdünnen der Eisessiglösung mit viel Wasser als weisses krystallinisches Pulver ab, welches aus heissem Benzol, Toluol oder Cumol in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. $214-215^\circ$ krystallisirte. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Br 47.4, Cl 21.0,

Gef. » » 47.9, » 20.8.

Dichlordithiänyl, $C_8H_4Cl_2S$

stellt, aus Methylalkohol oder Eisessig krystallisirt, grosse, schwach gelblich gefärbte, dünne Blätter dar, welche bei $109-110^\circ$ schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Trichlorderivates ähnlich.

Analyse: Ber. Procente: C 40.85, H 1.70, S 27.23, Cl 30.22.

Gef. » » 40.13, 40.94, » 2.07, 1.92, » 26.84, » 30.75.

Wie oben, substituirten wir allen Wasserstoff durch Brom und erhielten

Dichlortetrabromdithiänyl, $C_8Cl_2Br_4S$.

Dasselbe bildet, aus Benzol oder Toluol krystallisirt, kurze, stark glänzende, etwas röthlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 221—222°. Es ist in Alkohol und Aether sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: Br 58.1, Cl 12.8.
Gef. » » 57.6, » 12.7.

552. A. Töhl und O. Eberhard: Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingezungen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Thiophen und Sulfurylchlorid als Nebenproduct Chlorthiophen resultirte (vergl. vorangehende Mittheilung), so lag der Gedanke nahe, dass dieses vielleicht das zuerst gebildete Product sei, welches dann durch die condensirende Wirkung des Aluminiumchlorids für sich oder durch dieses bei Gegenwart von Sulfurylchlorid in Dithiénylderivat übergehe. Aus diesem Grunde wurde auch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, welche aus Chlorthiophen Salzsäure entwickelt, untersucht.

Das Chlorthiophen, welches bei den vorstehenden Versuchen in geringer Menge als Nebenproduct erhalten war, lässt sich in guter Ausbeute auf folgende Weise erhalten.

Ein Gemisch von 50 g Thiophen mit 85 g Sulfurylchlorid und 100 g wasserfreiem Aether wurde mit etwas Aluminiumchlorid versetzt.

Die Reaction verlief sehr ruhig und scheinbar wie ohne Anwendung des Aethers als Verdünnungsmittel, jedoch ging nach dem Aufschütteln des Reactionsproductes mit Wasser bei der Destillation mit Wasserdampf ziemlich viel Oel über, während im Kolben eine harte braune Masse zurückblieb, aus der nichts Krystallisirendes erhalten werden konnte, und die sich in Benzol oder Petroläther theilweise zu einer braunen, stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löste. Die Ausbeute an völlig reinem Monochlorthiophen betrug 38 g.

Um nachzuweisen, ob dieses die α - oder β -Verbindung sei, führten wir einen Theil durch Normalpropylbromid und Natrium in Propylthiophen über. Wir erhielten 3 g eines zwischen 155 und 160° übergelenden Productes, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die bei 126° schmelzende α -Thiophensäure lieferte.

Ungefähr 40 g Monochlorthiophen wurden mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wobei unter starker

Bräunung heftige Salzsäureentwicklung eintrat. Nachdem sämtliches auf der Schwefelsäure schwimmende Oel verschwunden war, wurde die Masse in viel kaltes Wasser gegossen und dieses Gemisch der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das reichlich übergehende, in der Vorlage erstarrende Product wurde in 4 Fractionen aufgefangen, die nach dem Umkrystallisiren die Schmelzpunkte 39 bis 40°, 40—41°, 40—42° und 42—48° zeigten.

Leider gelang es nicht, durch Krystallisation oder öftere fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen eine reine einheitliche Substanz zu erhalten. Eine Chlorbestimmung einer über 40° schmelzenden Krystallisation ergab 20.1 pCt. Cl, und eine bei 39—40° schmelzende Fraction lieferte 18.9 pCt. Cl, während für ein

Monochlordithiänyl, $C_8 H_5 Cl S_2$,

sich 17.6 pCt. berechnen. Dass dieser Körper thatsächlich, wenn auch mit einer Chlor-reicheren Substanz verunreinigt, vorlag, ergab sich aus der Bromirung. Durch Erwärmen desselben in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade wurden die fünf Wasserstoffatome substituirt und

Monochlorpentabromdithiänyl, $C_8 Cl Br_5 S_2$,

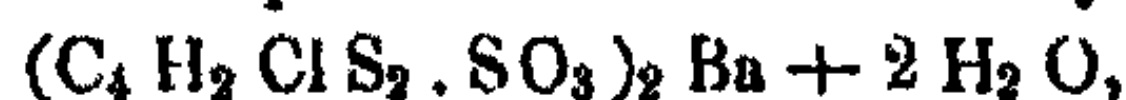
als ein aus heissem Benzol oder Toluol in langen weissen Nadeln krystallisirender, in Alkohol, Aether und Petroläther fast unlöslicher Körper erhalten. Der Schmelzpunkt lag zwischen 233 und 240°.

Analyse: Ber. Procente: Br 67.2, Cl 15.9, S 10.7.
Gef. » » 66.8, » 15.9, » 10.9.

Das Monochlorpentabromdithiänyl wurde aus allen Krystallisationen des unreinen Monochlordithiänyls in gleicher Weise und in gleicher Reinheit erhalten; das aus dem Nebenproducte eventuell gebildete Bromderivat störte nach der Krystallisation des Körpers nicht mehr.

Die bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Schwefelsäure auf Chlorthiophen im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zur Isolirung der etwa entstandenen Sulfosäuren mit Baryumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Eindampfen bis zur Krystallhaut aus Drusen bestehende Krusten aus, die aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Salz erwies sich als chlorthiophensulfosaures Baryum, das Salz der Thiophensulfosäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Chlorthiophensulfosaures Baryum,



krystallisirt aus Weingeist in festen, aus kleinen Nadeln bestehenden Drusen. Eine Wasserbestimmung wurde nicht direct ausgeführt, da das Salz sich schon bei 110° zersetzte.

Analyse: Berechnet für obige Formel:

Procente: S 22.54, Ba 24.12, Cl 12.50.

Gef. » » 22.36, » 24.26, » 12.38.

Die Reaction der Schwefelsäure auf das Chlorthiophen verläuft also, wenn man von der directen Sulfonirung, die ein Theil desselben erleidet, absieht, ganz anders als in der Benzolreihe, wenn wir dort ausser der Sulfonirung, oder ohne dass directe Sulfonirung überhaupt beobachtet wird, andere charakterisirbare Producte bekommen. Beim Durol und Pentamethylbenzol z. B. werden durch die Schwefelsäure Methylgruppen, bei vielen Halogensubstitutionsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Halogenatome übertragen; es kann auch bei Halogenderivaten, wie der Eine von uns nachwies, nicht das Halogen, sondern eine Methylgruppe wandern (so liefert das Chlordurol Chlortrimethylbenzolsulfonsäure und Chlorpenamethylbenzol), niemals ist aber die Bildung eines Diphenylderivates beobachtet worden.

Bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorthiophen entsteht hauptsächlich Monochlordithiényl: das Chloratom eines Moleküles ist mit einem Wasserstoffatom eines anderen Moleküles ausgetreten.

Aehnlich kann auch die Bildung von Dithiénylderivaten bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Thiophen gedacht werden, wenn man die chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids berücksichtigt; möglich ist jedoch auch, dass hier das leicht Chlor abgebende Reagens Wasserstoff entzieht, also gewissermaassen oxydirend wirkt.

558. A. Töhl: Eine neue Bildungsweise der Jodidchloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des Schwefelsäurechlorhydrins auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe in den meisten Fällen eine Jod-Uebertragung oder Abscheidung stattfindet, habe ich auch das Verhalten derselben gegen Sulfurylchlorid untersucht. Letzteres wirkt wesentlich verschieden, je nachdem es unter Anwendung eines Verdünnungsmittels, oder ohne dieses, oder endlich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaction kommt.

Eine Art der Wirkung des Sulfurylchlorids auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe möchte ich hier mittheilen.

Als ich überschüssiges Sulfurylchlorid zu einer Lösung von β -Jodnaphtalin in wasserfreiem Aether gab, beobachtete ich nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines gelben, in schönen Nadeln krystallisirenden.

Körpers. Nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit Aether zerfloss die zum Trocknen auf Fliesspapier gelegte Krystallmasse unter Aufschäumen zu einer in das Papier einziehenden braunen Flüssigkeit. Als ich den Versuch wiederholt hatte, beobachtete ich, dass unter Wasser die Krystalle sich längere Zeit hielten. Die bei der ersten Menge eingetretene plötzliche Zersetzung unter Salzsäure-Entwicklung schien mir ein Anzeichen dafür zu sein, dass ich es mit einem Jodidchlorid zu thun hätte. Diese Ansicht bestätigte sich, da die unter Wasser aufbewahrten Krystalle die betreffenden Reactionen zeigten, z. B. aus einer wässrigen Jodkaliumlösung Jod ausschieden. Das Sulfurylchlorid hatte sich also gespalten und das Jodnaphtalin das Chlor an das Jod angelagert.

Ich habe durch das Sulfurylchlorid in ätherischer Lösung (auch in Benzollösung) verschiedene jodirte Benzol-Kohlenwasserstoffe in die gut krystallisirenden Jodidchloride übergeführt, z. B. Jodbenzol, *p*-Jodtoluol, 1.3.4.-Jodmetaxylol und Jodmesitylen.

Als ich zur Darstellung des Benzoljodidchlorids diese Reaction mit berechneten, grösseren Mengen anstellen wollte, gelang sie zunächst nicht. Die Beobachtung nun, dass bei der Reaction im Kleinen die Bildung des Jodidchlorids vom Rande des Reagirglases ausging, legte die Vermuthung nahe, dass die Feuchtigkeit der Luft mitgewirkt habe.

In der That bestätigte sich diese Annahme, dass eine theilweise, wenn auch sehr geringfügige Zersetzung von Sulfurylchlorid durch Wasser die gewünschte Reaction einleitete, denn als ich zu dem vorhandenen Gemisch von Jodbenzol, Sulfurylchlorid und Aether, welches auch beim Erwärmen am Rückflusskühler nicht in Reaction trat, etwas Wasser hinzufügte, begann sofort die Krystallisation des Jodidchlorids von dem auf dem Boden befindlichen Wassertropfen ausgehend, und in kurzer Zeit war die ganze Lösung von den gelben Krystallen durchsetzt.

Bei mehreren anderen Versuchen musste ich gleichfalls erst die Reaction durch Wasserzusatz einleiten.

Die Ausbeuten an den nach dem Waschen mit Aether reinen Jodidchloriden sind ausserordentlich gut.

Das bei der Zersetzung einer Menge so dargestellten Benzoljodidchlorids gebildete Chlorjodbenzol lieferte auf die angegebene Weise ebenfalls ein Jodidchlorid.

554. Heinrich Abbes: Ueber Jodterephthalsäure und Jodoso-terephthalsäure.

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem vorangegangene Untersuchungen von Victor Meyer und seinen Schülern über Jodbenzoesäuren und Jodtoluylsäure gezeigt hatten, dass bei diesen Verbindungen die Bildung der Jodosogruppe nur bei benachbarter Stellung des Carboxyls zum Jod sich ohne Weiteres vollzieht, war es von Interesse, auch das Verhalten der Jodterephthalsäure zu prüfen. In der Jodterephthalsäure ist nur die Orthostellung zwischen dem Jodatome und einer der Carboxylgruppen möglich, daher war anzunehmen, dass ihre Oxydation mit derselben Leichtigkeit einen Jodosokörper geben würde, wie die der *o*-Jodbenzoesäure und der *o*-Jod-*p*-Toluylsäure, und diese Voraussetzung wurde durch die Versuche bestätigt.

Jodterephthalsäure.

Dieselbe wurde durch Oxydation des Natriumsalzes der kürzlich im hiesigen Laboratorium von E. Kloeppel¹⁾ dargestellten *m*-Jod-*p*-Toluylsäure mit Kaliumpermanganat erhalten. 10 g der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure, in einem geringen Ueberschusse von Natron gelöst, entfärbten eine Lösung von 13 g Kaliumpermanganat in 1300 ccm Wasser nach vier- bis fünfständigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus dem Filtrat vom Braunstein fiel beim Ansäuern mit Schwefelsäure die Jodterephthalsäure in gelblichen Flocken aus. Nach dem Abfiltriren wurde sie zur Krystallisation in wenig heissem Alkohol gelöst, diesem wurde bis zur beginnenden Trübung heisses Wasser zugesetzt, beim Erkalten der Lösung schied sich die Säure in feinen gelben Nadeln aus.

Die Jodterephthalsäure ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die rohe Säure zeigt einen Schmelzpunkt von 274° bis 276°; die reine Säure sublimirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_5(COOH)_2J$.

Procente: J 43.49.

Gef. » » 43.12.

10 g *m*-Jod-*p*-Toluylsäure gaben 8—9 g Jodterephthalsäure.

Das neutrale Natriumsalz: Reine Natronlösung wurde mit einem Ueberschusse der Säure versetzt erwärmt und die Lösung von der nicht gelösten Säure abfiltrirt und eingedampft. Das orangefarbene trockene Salz ist in Wasser leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: Na 13.63.

Gef. » » 13.37.

Das neutrale Baryumsalz liess sich aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten, in

¹⁾ Diese Berichte 26, 1733.

Form kleiner gelber Nadeln von mattem undurchsichtigem Aeusseren. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: Ba 32.09.
Gef. » » 31.69.

Das neutrale Calciumsalz, in entsprechender Weise wie das vorige erhalten, zeigte gelbliche Krystalle, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Ca 11.96.
Gef. » » 11.75.

Das neutrale Silbersalz war aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällung mit Silbernitrat nicht zu gewinnen. Der weisse Niederschlag, welcher bei mehrfachen, unter veränderten Bedingungen angestellten Versuchen erhalten wurde, zeigte stets denselben Silbergehalt von 38.05 pCt. gegen 42.69 pCt. des berechneten und scheint eine Mischung des neutralen und sauren Salzes zu sein, die stets in demselben Verhältniss sich bilden. Ein reines neutrales Silbersalz liess sich jedoch aus der Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz einer äquivalenten Menge Silbernitrat als eine amorphe Masse fällen.

Analyse: Ber. Procente: Ag 42.69.
Gef. » » 42.46.

Das neutrale Phenylhydrazinsalz entstand gelegentlich der Reduction von Jodosoterephtalsäure mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin. Lange, gelbe Krystalle, die in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslich sind.

Analyse: Ber. Procente: J 24.99.
Gef. » » 24.45.

Das Salz reducirt Fehling'sche Lösung stark.

Der neutrale Methylester: In eine Lösung von 2 g Jodoterephtalsäure in 10 cem Methylalkohol wurde bis zur vollständigen Sättigung Salzsäuregas eingeleitet und die Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, wobei Ester und nicht veresterte Säure ausfallen. Der Niederschlag wurde mit Aether aufgenommen und durch Ausschütteln der Lösung mit Kalilauge der neutrale Ester von etwa zurückgebliebener Säure und saurem Ester getrennt. Nach dem Verdunsten der mit Potasche getrockneten Aetherlösung verblieben 2 g Rückstand, die aus Wasser in gelblich gefärbten langen Nadeln krystallisirten. Der Ester hat einen aromatischen Geruch und beissenden Geschmack. Schmelzpunkt 77 — 78°.

Analyse: Ber. Procente: J 39.69.
Gef. » » 39.67.

Der saure Methylester: Aus der Kalilösung des vorigen Versuches wurde durch Ansäuern ein Niederschlag erhalten, der nach dem Umkrystallisiren bei 186° schmolz und der sich identisch erwies

mit dem später durch Reduction des sauren Jodosoterephthalsäuremethylesters erhaltenen Körper.

Analyse: Ber. Procents: J 41.50.
Gef. » » 41.57.

Das Jodidchlorid der Jodtereptalsäure verbleibt als gelbe, wachsartige Masse, wenn man Jodtereptalsäure mit Chloroform übergießt und so lange trockenes Chlorgas einleitet, bis alle Säure gelöst ist und dann das Chloroform in der Kälte abdunsten lässt. Es zersetzt sich schnell schon bei Zimmertemperatur.

Jodosoterephthalsäure.

Darstellung durch Oxydation mit Salpetersäure: 10 g fein gepulverte Jodtereptalsäure wurden allmählich ohne zu Erwärmen in 100 ccm rauchender Salpetersäure unter Umrühren eingetragen. Nachdem Alles in Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Der abfiltrirte gelbliche Niederschlag, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether wiederholt ausgewaschen, schmolz bei 260° unter Gasentwicklung. Er zersetzte Jodkalium schon in der Kälte und erwies sich durch die Analyse als die gewünschte Jodosoterephthalsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_3(COOH)_2JO$.
Procente: J 41.23.
Gef. » 40.83.
Act. Sauerstoff: Ber. Procents: 5.19.
Gef. » 5.02.

Die Ausbeute betrug 88—90 pCt. der theoretischen.

Darstellung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat: Entsprechend der für die Darstellung der Jodosobenzoësäure von P. Askenasy und V. Meyer (diese Berichte 10, 1357) gegebenen Vorschrift wurden 2 g Jodtereptalsäure in 30 ccm 12procentiger Schwefelsäure gelöst und 1 g Kaliumpermanganat in 40 ccm Wasser hinzugesetzt. Beim Aufkochen tritt die Entfärbung der Lösung sofort ein. Nach Zusatz von 300 ccm kochenden Wassers wurde vom Braunstein abfiltrirt. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung setzt sich beim Erkalten die Jodosäure zu Boden. Die Ausbeute beträgt nur 40 pCt. der theoretischen.

Darstellung durch Zersetzen des Jodidchlorides der Jodtereptalsäure mit Natronlauge. Das Jodidchlorid wurde mit wenig Natronlauge übergossen, die Flüssigkeit aufgekocht und angesäuert, wobei die Jodosäure ausfiel.

Das saure Ammoniumsalz der Jodosoterephthalsäure erhält man durch Lösen der Säure in Ammoniak und Abdampfen des Ueberschusses.

Aus concentrirter Lösung krystallisirt es leicht in langen, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: NH_3 5.23.
Gef. » » 4.90.

Das saure Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter Lösung ebenfalls gut in Nadeln von schwachgelber Färbung. Es enthält 10.48 pCt. = 2 Mol. Krystallwasser.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

Ber. Procente: Na 6.97.
Gef. » » 7.00.

Das saure Calciumsalz fällt bei Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung des Ammoniumsalzes allmählich aus, in Form einer weissen körnigen Krystallmasse. Dasselbe ist löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem.

Analyse: Ber. Procente: Ca 11.53.
Gef. » » 11.26.

Das saure Baryumsalz aus der Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, bildet kleine gelbe Krystalle, die in heissem Wasser schwer löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Ba 18.27.
Gef. » » 18.76.

Das saure Silbersalz aus dem Natriumsalz mit Silbernitrat erhalten, erscheint als gelbe amorphe Masse.

Analyse: Ber. Procente: Ag 26.02.
Gef. » » 25.85.

Der saure Methylester: 2 g der Jodterephthalsäure wurden mit 20 ccm Methylalkohol übergossen, worauf so lange Salzsäuregas in die Flüssigkeit geleitet wurde, bis alle Säure in Lösung gegangen war und keine Salzsäure mehr absorbirt wurde.

Beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser fiel ein weisser Niederschlag aus, der in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Alkalien unlöslich war. Aus heissem Alkohol krystallisirte er in weissen, glänzenden Blättchen, die Jodkalium schon in der Kälte zersetzen.

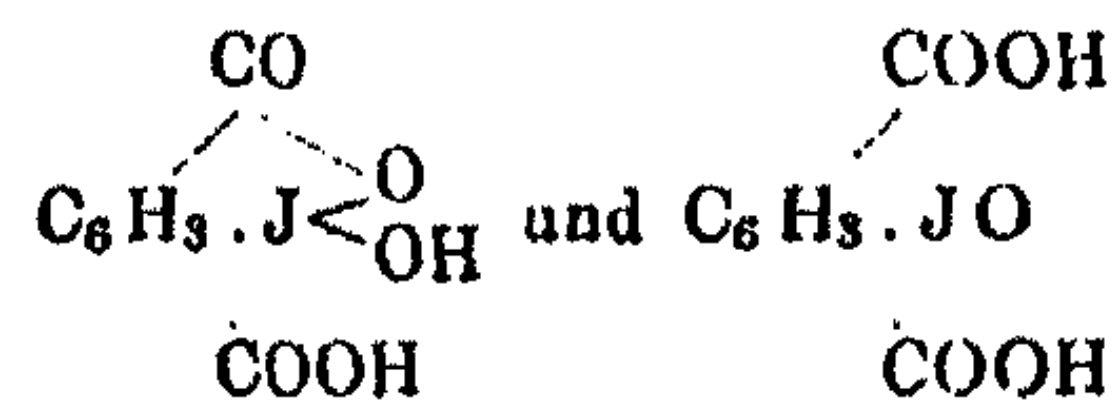
Analyse: Ber. Procente: J 39.44, act. O 4.86.
Gef. » » 39.50, » 4.48.

Einwirkung von Phenylhydrazin und Anilin. Phenylhydrazin wirkt schon in der Kälte reducirend ein auf die Jodosoterephthalsäure unter Stickstoffentwicklung. Bei Anwendung eines Ueberschusses krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung das Phenylhydrazinsalz der Jodterephthalsäure, welches oben beschrieben ist. Anilin wird von der Jodosoterephthalsäure erst beim Erwärmen auf etwa 80° oxydirt, unter Bildung eines violetten Farbstoffes.

Die früher beobachtete Thatsache, dass die Orthostellung zwischen einer Carboxylgruppe und dem Jodatome die Bildung der Jodosogruppe begünstigt, hat die Darstellung der Jodosoterephthalsäure-

wiederum bestätigt. Besonders beachtenswerth ist der Umstand, dass die Salze und Ester der Jodososäure nur einbasisch zu erhalten waren auf demselben Wege, der bei der Jodterephthalsäure stets zwei-basische Salze liefert, eine Erscheinung, die wohl am einfachsten durch Annahme einer intermolecularen Salzbildung zu erklären ist.

Die Jodosoterephtalsäure kann dann, ähnlich der Jodosobenzoösäure, durch die zwei tautomeren Formeln



ausgedrückt werden.

Anhang.

Ueber Ersatz der Amidogruppe durch Jod.

Während der Ersatz der Amidogruppe durch Jod meist zu den glattesten Reactionen gehört — aus Anthranilsäure erhielt ich fast quantitativ *o*-Jodbenzoösäure — giebt es eine Anzahl von Amidosäuren, bei welchen diese Reaction völlig undurchführbar ist und statt der Jodsäuren nur Oxysäuren gebildet werden.

So mag hier erwähnt werden, dass eine Reihe von Versuchen, Jodmetatoluylsäuren darzustellen, nicht zum gewünschten Ziele führten. Die Metatoluylsäure giebt nach Jacobsen (diese Berichte 18, 1760) zwei isomere Nitrosäuren:



die durch Reduction in die Amidosäuren übergehen. Da beide Säuren die Amidogruppe in Orthostellung zum Carboxyl enthalten, so war zu erwarten, dass die entsprechenden Jodsäuren Jodosverbindungen liefern würden.

Aus diesem Grunde habe ich eine Trennung der Isomere zunächst nicht vorgenommen.

Zur Darstellung der Jodmetatoluylsäuren wurde die Mischung der schwefelsauren Salze beider Amidosäuren in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge Natriumnitrit sorgfältig diazotirt. Die Zersetzung der Diazolösung mit angesäuerter concentrirter Jodkaliumlösung ergab einen Brei von nadelförmigen Krystallen, die aus Wasser umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 121° bis 157° zeigten. Eine Untersuchung erwies dieselben als vollkommen jodfrei, dagegen gaben sie mit Eisenchlorid die Violetfärbung der Oxysäuren.

Der Versuch wurde mehrere Male unter veränderten Bedingungen wiederholt, doch gab er auch bei Anwesenheit von Kupferjodür kein anderes Resultat.

Um schliesslich mit Hilfe des trockenen Diazosalzes zum Ziele zu gelangen, wurde nach der von Knoevenagel (diese Berichte 28, 2994) gegebenen Vorschrift 1 g schwefelsaure Amidometatoluylsäure in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit Amylnitrit unter Kühlung diazotirt und das schwefelsaure Diazosalz mit Aether gefällt, an der Luft getrocknet und dann allmählich in eine Jodkaliumlösung eingetragen, wobei die Zersetzung sofort unter Stickstoffentwicklung eintrat. Das Ergebniss war jedoch abermals dasselbe, es entstanden nur Oxysäuren.

Ein gleiches Verhalten wie die Amido-*m*-toluylsäuren zeigte auch die von Warren de la Rue und Müller (Ann. d. Chem. 121, 91) zuerst beschriebene Amidoterephtalsäure. Ihr schwefelsaures Diazosalz, mit Jodkalium zersetzt, lieferte keine Jod- sondern eine Oxysäure.

Gelegentlich des Versuches, eine Cyanverbindung der Terephtalsäure darzustellen, hat bereits Ahrens (diese Berichte 19, 1634) auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche die Amidoterephtalsäure bei der Bearbeitung nach der Sandmeyer'schen Vorschrift darbietet.

Den Ursachen jener auffallenden Erscheinung nachzugehen, muss späterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, November 1893.

555. R. Nietzki und Norbert Prinz: Zur Kenntniss der Azimide.

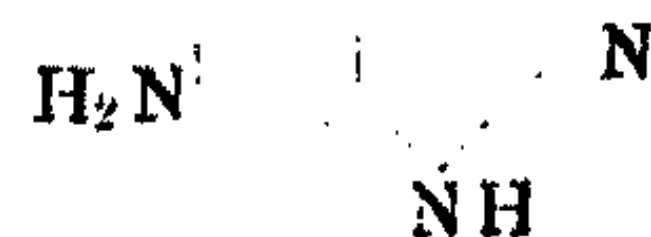
(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Amidoazimidobenzol.

Behandelt man das zuerst von A. W. Hofmann durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroorthophenylendiamin erhaltene Nitroazimidobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird die Nitrogruppe leicht zur Amidogruppe reducirt. Aus der stark salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sich das Zinndoppelsalz der entstandenen neuen Base in fast farblosen Krystallen aus.

Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von Salzsäure zu der durch Eindampfen concentrirten Lösung wurde das Chlorhydrat des Amidoazimidobenzols:

N



gewonnen.

Die freie Base scheidet sich durch Zusatz von Ammoniak aus der Lösung des Chlorhydrats in farblosen Blättchen ab, welche, aus heissem Wasser krystallisirt, bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4$.

Procente: C 53.73, H 4.48, N 41.79.

Gef. » » 53.70, » 4.67, » 42.22.

Das Amidoazimidobenzol bildet zwei Reihen von Salzen. Das aus stark salzsäurehaltiger Lösung abgeschiedene Chlorhydrat ist zweisäurig und lässt sich über Schwefelsäure unverändert trocknen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4(\text{HCl})_2$.

Procente: Cl 34.27.

Gef. » » 34.55.

Bei 100° verliert dasselbe nach und nach Salzsäure und geht schliesslich in das einsäurige Chlorhydrat über.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{HCl}$.

Procente: Cl 20.80.

Gef. » » 20.66.

Bekanntlich zeigt die Azimidogruppe ausser dem schwach basischen auch einen schwach sauren Charakter, welcher namentlich beim Nitroazimidobenzol deutlich zur Geltung kommt. Auch das Amidoazimidobenzol ist im Stande, ein Silbersalz zu bilden. Man erhält dasselbe in Form eines schwach gefärbten voluminösen Niederschlages, wenn die wässrige Lösung der Base mit Silbernitrat versetzt wird. Vermöge seiner gallertartigen Beschaffenheit lässt sich das Salz nur schwierig von überschüssigem Silbernitrat befreien und der Silbergehalt wurde aus diesem Grunde stets etwas zu hoch gefunden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{Ag}$.

Procente: Ag 44.73.

Gef. » » 45.58.

Platinchlorid fällt aus der Lösung des Chlorhydrats das Platindoppelsalz $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4(\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: Pt 34.90.

Gef. » » 35.10.

Bei der Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid konnte nur ein Monacetylderivat erhalten werden. Dasselbe schmilzt bei 248°.

Analyse: Ber. Procente: C 54.55, H 4.54, N 31.82.
 Gef. » » 54.47, » 4.85, » 32.70.

Azoverbindungen des Amidoazimidobenzols.

Amidoazimidobenzol lässt sich durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung überführen, diese Umwandlung gelingt aber nur dann in glatter Weise, wenn die Lösung sehr sauer ist.

Versetzt man dagegen die Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so färbt sie sich gelb und scheidet einen gelbbraunen krystallinischen Körper ab, dessen Menge sich durch Zusatz von Natriumacetat noch vermehrt. Der Körper ist in indifferenten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, er löst sich jedoch leicht in freien oder kohlen sauren Alkalien.

Er wurde durch Lösen in Sodalösung und Füllen mit Essigsäure gereinigt. Die neue Substanz bildet gelbbraune Blättchen, welche über 300° schmelzen.

Analyse, Eigenschaften und das weiter unten beschriebene Verhalten analoger Verbindungen zeigte, dass wir es hier mit einem Azokörper zu thun hatten, dessen Bildung in ähnlicher Weise erfolgte wie die Bildung des Triamidoazobenzols aus *m*-Phenylendiamin. Dem Körper kommt ohne Zweifel die Formel $N_3 C_6 H_4 N : N . C_6 H_3 N H_2 . N_3$ zu.

Analyse: Ber. Procente: C 51.61, H 3.23, N 45.16.
 Gef. » » 51.39, » 3.79, » 45.39.

Die Bildung des Körpers veranlasste uns, die Einwirkung verschiedener Diazokörper auf Amidoazimidobenzol zu versuchen, und wir waren erstaunt über die Leichtigkeit, mit welcher diese hier reagierten.

Diazosulfanilsäure wirkt bei Gegenwart von Natriumacetat unter Abscheidung orangegelber Krystalle auf das Azimid ein. Der erhaltene Körper löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Er wird aus dieser Lösung durch Säuren unter Rothfärbung abgeschieden. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12} H_{16} N_6 S O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 45.28, H 3.15, N 36.41, S 10.06.
 Gef. » » 44.92, » 3.55, » 26.90, » 10.14.

Wie unten gezeigt ist, liegt ein Azokörper von der Formel $H S O_3 C_6 H_4 N : N . C_6 H_3 N_3 N H_2$ vor. In seinen färbenden Eigenschaften gleicht dieser Körper völlig der Amidoazobenzolsulfosäure. Auch die aus Diazoazimidobenzol und Phenolen gebildeten Azofarbstoffe sind den aus Diazobenzol erzeugten in ihrer Nüance ziemlich gleich. Der Azimidring scheint sich somit in Bezug auf färbende Eigenschaften völlig indifferent zu verhalten.

Diamidoazimidobenzol.

Es musste von vornherein zweifelhaft sein, ob bei obiger Reaction die Diazogruppe einen Wasserstoff des Benzolkerns, der

Amidogruppe oder des Azimidringes ersetzt hatte, ob also der gebildete Körper in die Klasse der Azokörper oder in die der Diazamidverbindungen gehöre. Das Verhalten bei der Reduction musste darüber entscheiden. Das oben beschriebene Sulfanilsäurederivat wird durch Zinnchlorür und Salzsäure leicht reducirt. Versetzt man die etwas concentrirte Lösung mit Salzsäure, so fallen beim Erkalten goldgelbe zinnfreie Blättchen aus, welche durch Krystallisation unter Zusatz von concentrirter Salzsäure gereinigt wurden.

Der Körper erwies sich als das zweisäurige Salz eines Diamidoazimidobenzols.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_5(HCl)_2$.

Procente: C 32.44, H 4.06, N 31.54, Cl 31.96.

Gef. » » 32.32, » 4.40, » 31.33, » 32.03.

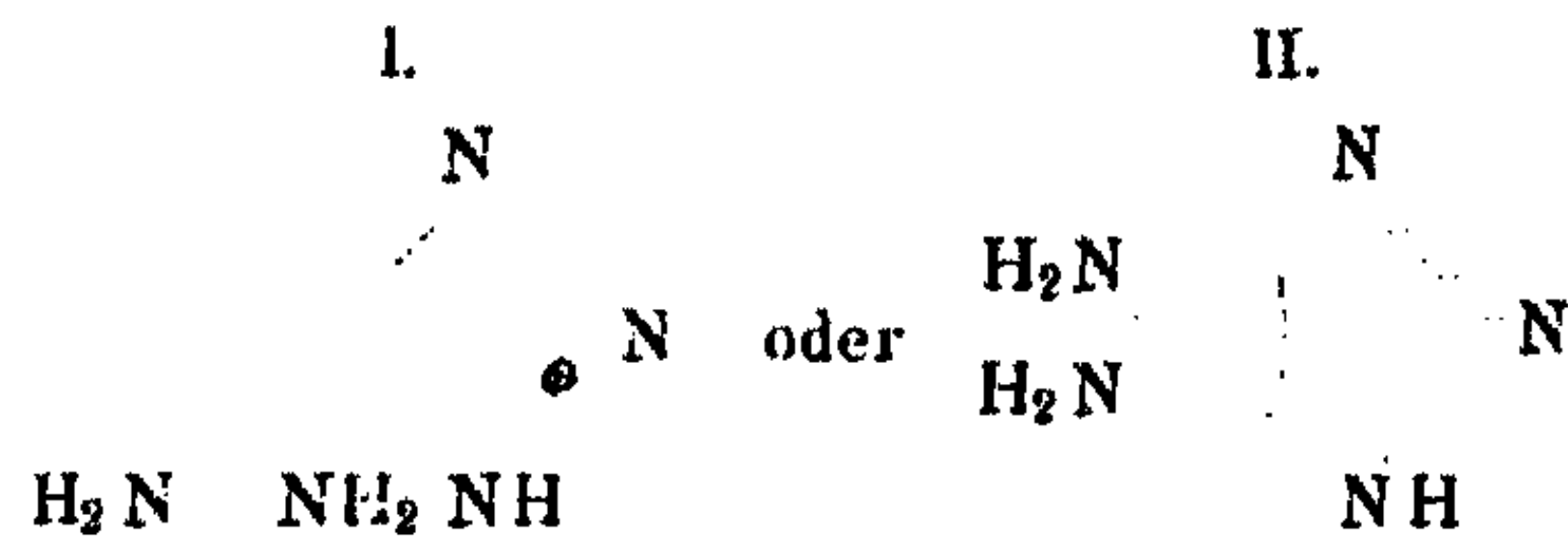
Es gelang nicht, aus diesem Salz die entsprechende Base abzuscheiden. Dieselbe oxydirte sich an der Luft leicht unter Braunfärbung. Wurde die Lösung des Salzes mit einem Orthodiketon, wie Krokonsäure oder Glyoxal, versetzt, so scheiden sich lebhaft gefärbte Niederschläge aus. Um zu constatiren, ob hier Azinbildung eingetreten ist, wurde der mit Krokonsäure erhaltene Körper, welcher braunschwarze, sehr schwer lösliche Kryställchen bildet, analysirt. Die Analyse, obwohl nicht ganz scharf, bewies die Formel:



Analyse: Ber. Procente: C 51.76, H 1.91, N 27.45.

Gef. » » 51.18, » 1.72, » 28.01.

Es unterlag demnach keinem Zweifel, dass das Diamidoazimid die Amidogruppen zu einander in Orthostellung enthält. Es sind für dasselbe die beiden nachstehenden Formeln möglich:



Bei der Reaction von Diazokörpern auf Amidoazimidobenzol tritt somit die Azogruppe in die Orthostellung zu der vorhandenen Amidogruppe.

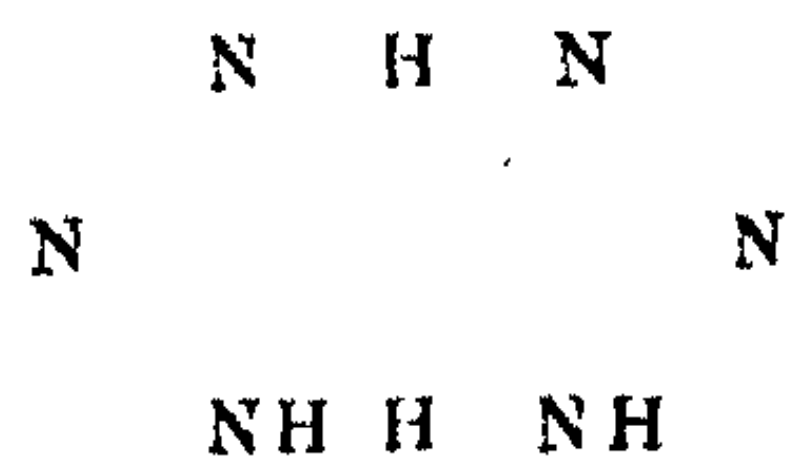
Da Monamine mit besetzten Parastellen sonst nur sehr schwierig die Azocondensation eingehen, so ist zu vermuthen, dass hier ein Stickstoffatom der Azimidgruppe (vermuthlich die Imidgruppe) den dirigirenden Einfluss auf die Azogruppe ausübt.

Da eine Direction in die Parastelle alsdann das wahrscheinlichste ist, würden wir der symmetrischen Formel (II) den Vorzug geben.

Die Salze der Base sind schwach, aber deutlich gelb gefärbt, der Azimidring scheint somit, ähnlich dem Chinolinring, eine schwach chromophore Wirkung zu besitzen.

Diazimidobenzol.

Die beiden in Ortho befindlichen Amidogruppen des Diamidoazimids mussten sich durch salpetrige Säure in einen neuen Azimidring umwandeln lassen. Versetzt man die angesäuerte Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so fällt ein voluminöser grauer Niederschlag aus, der beim längeren Stehen krystallinisch wird. Kocht man denselben mit mässig concentrirter Salzsäure, so löst er sich unter Hinterlassung brauner Flocken, und aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten farblose glänzende Nadeln ab. Durch erneutes Umkrystallisiren aus Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle konnte der Körper, allerdings mit grossem Verlust, gereinigt werden. Die Krystalle waren chlorfrei. Ihr Schmelzpunkt lag über 300°. Die Analyse zeigte, dass hier in der That das Diazimidobenzol von der Formel $C_6H_2N_6$ vorlag, dessen wahrscheinliche Constitution der nachstehenden Formel entspricht:



Analyse: Ber. Procente: C 45.00, H 2.50, N 52.50.
Gef. » 44.97. » 2.81. » 52.71.

Das Diazimidobenzol gehört, ebenso wie die einfachen Azimide, zu den wenig reaktionsfähigen, gegen chemische Einflüsse sehr widerstandsfähigen Körpern. Beispielsweise wird es von concentrirter Salpetersäure gelöst und durch Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Basel. Universitätslaboratorium.

556. Béla v. Lengyel: Ueber ein neues Kohlenstoffsulfid¹⁾.

(Mittheilung aus dem II. chemischen Laboratorium der königl. ungar. Universität zu Budapest.)

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel ist eigentlich nur eine wohlbekannt, der Schwefelkohlenstoff; von den übrigen Sulfiden des Kohlenstoffs wissen wir nur sehr wenig. Es sind zwar

¹⁾ Vorgelegt der ungar. Akademie der Wissenschaften in Budapest.

mehrere Kohlenstoffsulfide beschrieben, so das Kohlenstoffmonosulfid, CS , welches von O. Löw entdeckt wurde¹⁾ und welches nach Sidot²⁾ aus dem Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung des Lichtes entsteht. Das Sesquisulfid, C_2S_3 , wurde auch von O. Löw entdeckt³⁾; das Pentacarboniumdisulfid, C_5S_2 , wurde dagegen durch Raab beschrieben⁴⁾. Doch befasste sich ausser den Entdeckern kaum Jemand mit diesen Verbindungen, da letztere meist feste, amorphe Körper darstellen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und daher sehr schwer rein darzustellen sind. Man hat daher keine genügende Garantie dafür, dass man homogene Körper in den Händen hat.

Wenn man den chemischen Charakter, namentlich aber die Werthigkeit des Kohlenstoffs und des Schwefels in Betracht zieht, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass diese beiden Elemente sich — ausser dem gut bekannten Schwefelkohlenstoff — auch zu anderen, gut charakterisirbaren Verbindungen vereinigen können. Diese Voraussetzung wird durch die Existenz der obengenannten Verbindungen unterstützt.

Einerseits dieser Gedanke, andererseits aber das Streben, meine Vorlesungen durch instructive Experimente zu illustriren, gab mir den Impuls, die Frage eingehender zu untersuchen. Ich will an dieser Stelle nicht weitläufig erörtern, wie ich in die unten zu beschreibende experimentelle Richtung gelenkt wurde, ich will nur bemerken, dass ich die Synthese des Schwefelkohlenstoffs durch einen Vorlesungsversuch vor meinen Hörern ausführen wollte. Bei der Ausarbeitung dieses Vorlesungsversuches beobachtete ich solche Erscheinungen, deren weitere Untersuchung interessante Resultate zu liefern versprach.

Nach Berthelot⁵⁾ zerfällt der Schwefelkohlenstoff bei nicht viel höherer Temperatur als seine Bildungstemperatur in seine Bestandtheile.

H. Buff und A. W. v. Hofmann⁶⁾ fanden, dass der Schwefelkohlenstoff durch glühenden Platindraht langsamer, durch glühenden Eisendraht rasch zersetzt wird. Da aber der Schwefelkohlenstoff eine endothermische Verbindung ist, schien es wahrscheinlich, dass er auch bei sehr hohen Temperaturen, wie sie im elektrischen Bogenlicht erreichbar sind, nicht völlig dissociiren wird, wenn man dafür sorgt, dass die Dämpfe aus der Wirkungssphäre des Bogenlichtes rasch genug entfernt werden. Dieser Versuchsbedingung wurde auf folgende Weise entsprochen: Die Dämpfe des lebhaft siedenden Schwefelkohlenstoffs wurden durch das Bogenlicht in einen Rückflusskühler geleitet und die condensirte Flüssigkeit in den Siedekolben zurückfliessen ge-

¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1868.

²⁾ Jahresb. 1866.

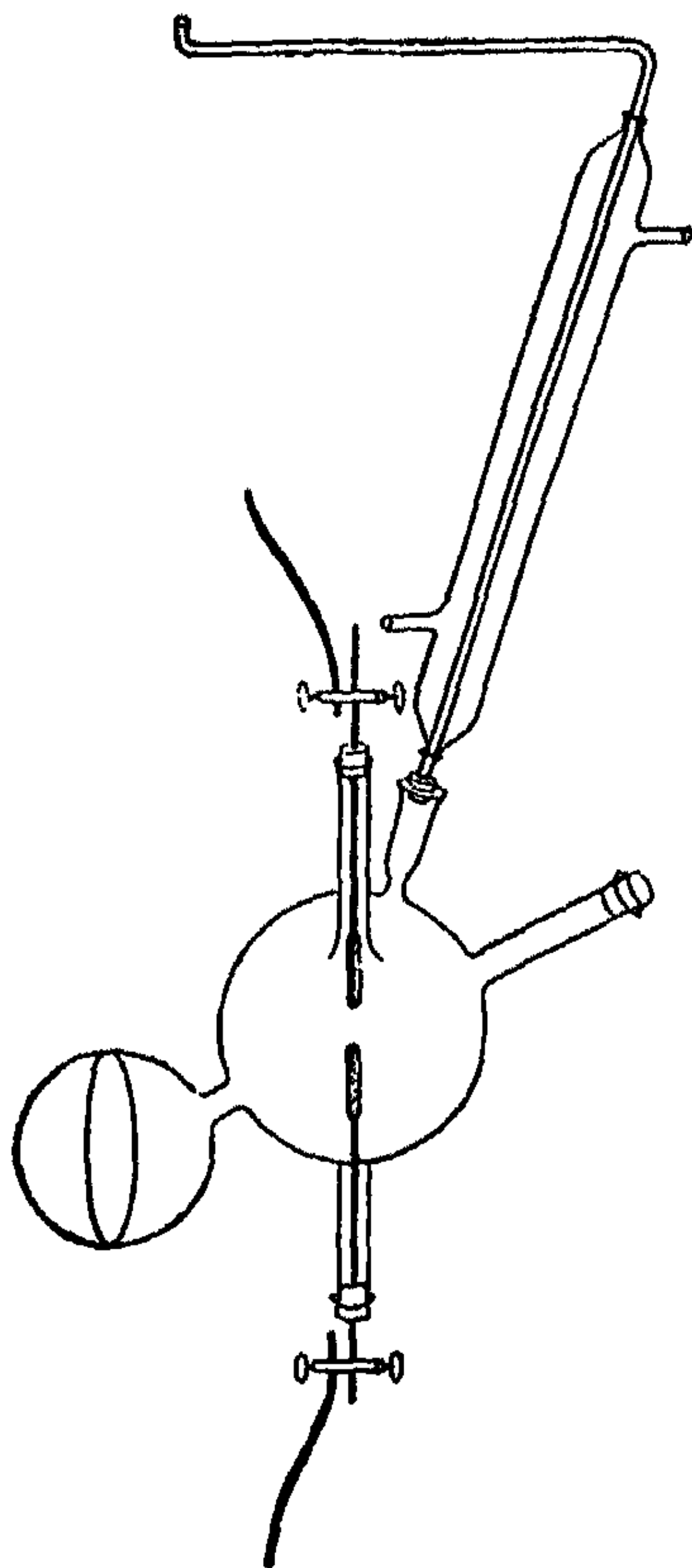
³⁾ Bull. soc. chim. 11, 450.

⁴⁾ Jahresb. 1872.

⁵⁾ Chem. Centralbl. 1870.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 113, 129.

lassen. Die Construction des einfachen Apparates ist aus der beigefügten Skizze ersichtlich.



Das obere Ende des Kühlrohres ist mit einer Gasleitungsröhre versehen, um etwa sich bildende Gase auffangen zu können.

Der zum Versuch dienende Schwefelkohlenstoff wurde vorher sorgfältig gereinigt. Nachdem der käufliche Schwefelkohlenstoff einige Tage mit Kupferspänen, dann mit wasserfreiem Chlorcalcium in Berührung geblieben war, wurde er am Wasserbade abdestillirt und das Destillat mit Phosphorperoxyd versetzt und so im Dunkeln aufgehoben. Es ist wichtig, dass der Schwefelkohlenstoff gänzlich wasserfrei ist.

Bezüglich des benutzten elektrischen Stromes bemerke ich, dass den Strom 105 grosse Schenck-Farbaky'sche Accumulatoren lieferten. Ich habe Versuche mit Strömen von 70 Volt und 10—40 Ampère und mit Strömen von 140—210 Volt und wenig Ampèren angestellt, um zu ergründen, welches die günstigeren Bedingungen sind, unter

welchen sich die neue Verbindung bildet. Es ergab sich, dass bei kleinerer Spannung und mehr Ampèren grössere Mengen der Verbindung sich bilden als umgekehrt.

An dieser Stelle will ich eine interessante Erscheinung erwähnen, welche in der Literatur — wenigstens meines Wissens — nicht erwähnt ist.

Wenn man das Bogenlicht in Schwefelkohlenstoffdampf erzeugt, so erscheint längs des Bogenlichtes in der Mitte ein dunkler, so zu sagen schwarzer Faden, welcher gar nicht oder nur sehr wenig leuchtet. Die beiden Pole sind an jenem Punkte am glühendsten, wo dieser Faden auf den Kohlen aufsitzt. Die Erscheinung lässt sich sehr schön beobachten, wenn man das Bogenlicht mit einem Strom von 140 bis

200 Volts erzeugt und dessen Bild mittels einer Linse auf einen weissen Schirm wirft.

Mit der näheren Untersuchung dieser Erscheinung und deren Ursache befasste ich mich vorläufig nicht.

Die Darstellung der neuen Verbindung geschieht folgendermaassen: Man giesst in den Kolben ungefähr 100---120 cem reinen, trocknen Schwefelkohlenstoff und erhitzt ihn am Wasserbade bis zum lebhaften Sieden; währenddessen werden die beiden Kohlenspitzen aneinander geschoben. Der Strom wird selbstverständlich erst dann geschlossen, wenn die Luft aus dem ganzen Apparat durch die Schwefelkohlenstoffdämpfe ausgetrieben ist. Dieses erreicht man leicht, wenn man den Kühler erst dann mit Wasser beschickt, wenn auch aus ihm schon die Luft vertrieben ist. Nach dem Schliessen des Stromes werden beide Pole von einander einige Millimeter weit entfernt und man sorgt dafür, dass der entstandene Bogen während des Versuchs nicht erlischt. Der Schwefelkohlenstoff muss fortwährend lebhaft sieden, damit in der Nähe der Pole ein fortwährendes Strömen der Dämpfe stattfindet. Nach zwei bis drei Stunden wird die Operation unterbrochen. Während dieser Zeit schwärzt sich der innere Theil des ganzen Apparates; im Schwefelkohlenstoff schwimmt ein kohlenstoffähnlicher schwarzer Körper. Die Flüssigkeit hat einen ausserordentlich starken, zu Thränen reizenden Geruch, so dass die weiteren Operationen nur an einem luftigen Orte vorgenommen werden können. Die Flüssigkeit wird von dem in ihr suspendirten schwarzen Körper abfiltrirt und der schwarze Rückstand mit reinem Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit, welche jetzt kirschroth erscheint, wird mit Kupferspänen einige Tage stehen gelassen, um den durch den Strom ausgeschiedenen und in der Flüssigkeit gelösten Schwefel zu entfernen.

Nach 6---8tägigem Stehen wird die Flüssigkeit von den Kupferspänen wieder abfiltrirt und der Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur in sehr trockenem Luftstrome verdunstet. Es ist wichtig, dass in die Flüssigkeit keine Feuchtigkeit komme, denn nach der Art und Weise der Bildung dieses neuen Körpers ist es von vornherein nicht ausgeschlossen, dass er auch Wasserstoff als Bestandtheil enthalten könne. Der verwendete Schwefelkohlenstoff war zwar bei einem jeden Versuche trocken, aber die Kohlen, zwischen denen das Bogenlicht erzeugt wurde, enthielten Wasserstoff. Ob also die neue Verbindung Wasserstoff enthält oder nicht, konnte nur durch die Verbrennungsanalyse entschieden werden. Der zur Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes dienende Luftstrom wurde daher erst durch concentrirte Schwefelsäure, dann durch eine mit Kalistücken gefüllte Röhre, ferner durch drei grosse Chlorcalciumröhren und schliesslich durch ein Röhrensystem geleitet, dessen Röhren zusammen ungefähr 2 m lang und mit Phosphorpentoxyd gefüllt waren. Der so ge-

trocknete Luftstrom kam in den die rothe Flüssigkeit enthaltenden Kolben, welcher mit doppelt durchbohrtem Korke und mit Gasleitungsröhren versehen war. Sobald der Strom in Wirksamkeit tritt, sinkt die Temperatur der Flüssigkeit rasch, und bald bildet sich eine Eisschicht rings um den Kolben.

Die Eisschicht ist so lange beständig, bis der letzte Rest des Schwefelkohlenstoffs verdunstet ist, dann fängt sie an zu schmelzen und dieses ist das Zeichen, dass die Operation bald beendet ist. Der Kolben enthält jetzt 2—3 g einer tiefrothen Flüssigkeit, welche noch eine Viertelstunde dem Luftstrom ausgesetzt bleibt, um die letzten Reste des Schwefelkohlenstoffs so weit als möglich zu entfernen.

Diese zurückgebliebene tiefrothe Flüssigkeit ist die neue Verbindung, welche ich — da sie drei Atome Kohlenstoff und zwei Atome Schwefel enthält — Tricarboniumdisulfid nenne.

Das Tricarboniumdisulfid ist eine tiefrothe Flüssigkeit, welche anfangs das Glas nicht benetzt, nur wenn sie mit demselben längere Zeit in Berührung ist. An der Luft verdunstet sie auch bei gewöhnlicher Temperatur, obzwar nur langsam; ihre Dämpfe reizen äusserst heftig zu Thränen; viel heftiger als Senföl. Eine geringe Spur der Dämpfe verursacht sofort einen heftigen Augen- und Nasencatarrh, welcher längere Zeit andauern kann. Die Verbindung scheint aber nicht sehr giftig zu sein; hierüber kann ich mich zwar aus eigener Erfahrung nicht positiv äussern, denn wegen des schon von Spuren der Dämpfe verursachten schmerzhaften Thränens muss man die Flucht ergreifen und athmet daher immer nur Spuren ein. Das Einathmen solcher geringen Mengen hat aber ausser dem erwähnten starken Catarrh keine anderen Folgen. Auf der Haut erzeugt die Flüssigkeit einen schwarzen Fleck ohne zu brennen.

Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist 1.27389; ihr Siedepunkt lässt sich nicht bestimmen, da sie sich beim Erwärmen in eine schwarze, harte Masse verwandelt, welche dieselbe procentische Zusammensetzung hat und deshalb wahrscheinlich eine polymere Verbindung ist. Wenn man die rothe Flüssigkeit langsam erwärmt, so geht diese Umwandlung glatt von statten; wenn man sie aber rasch auf 100—120° erhitzt, so geht die Umwandlung explosionsartig vor sich, wobei das Innere des Gefässes mit der schwarzen Modification bedeckt wird.

Im luftleeren Raume ist die Flüssigkeit bei 60—70° destillirbar, doch geht ein Theil der Flüssigkeit auch hierbei in die feste Modification über.

Die Flüssigkeit verwandelt sich in einigen Wochen auch bei gewöhnlicher Temperatur von selbst in diese Modification. Bei der Umwandlung sowohl bei niederer als bei höherer Temperatur entweicht eine Spur Schwefelkohlenstoff, aber Gase entstehen nicht.

Das Tricarboniumdisulfid vermischt sich nicht mit Wasser; es sinkt darin unter. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Die alkoholische und ätherische Lösung ist nicht haltbar, aber die verdünnte Lösung in Schwefelkohlenstoff ist beständiger. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich die erwähnte schwarze Modification aus.

Das Tricarboniumdisulfid verbrennt mit einer leuchtenden, stark russenden Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Kali- und Natronlauge geben dunkle, beinahe schwarze Lösungen, aus denen sich mit verdünnten Säuren schwarze Niederschläge abscheiden. Mit alkoholischer Kalilösung reagirt der Körper sehr heftig; die Flüssigkeit erhitzt sich und es entsteht eine tiefbraune Lösung. Ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure verursacht ein heftiges Zischen, während sich die Verbindung in eine schwarze Masse verwandelt; die Wirkung der concentrirten Salpetersäure ist explosionsartig, da das Tricarboniumdisulfid von dieser Säure entzündet wird. Wenn man es mit 70procentiger Salpetersäure erwärmt, so löst es sich auf; doch scheinen sich nicht die Endproducte der Oxydation zu bilden, nämlich Kohlendioxyd und Schwefelsäure, sondern andere Producte, welche in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleiben.

Um die chemische Zusammensetzung des Tricarboniumdisulfids festzustellen, wurde das Gewichtsverhältniss des Kohlenstoffs und des Schwefels bestimmt. Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung der Verbindung mit chromsaurem Blei, der Schwefel nach Carius' Methode bestimmt. Bei den Verbrennungsanalysen bildete sich niemals Wasser, was auch die folgenden Daten zeigen:

Gewicht der verbrannten Substanz . . . 0.5076
Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren . 0.0055

Die Bestimmungen wurden mit beiden Körpern, nämlich mit der rothen Flüssigkeit und mit der schwarzen, polymeren Modification ausgeführt. Das Resultat dieser Bestimmungen ist:

Analyse: Ber. für C_3S_2 .

Procente: C 35.96, S 64.04.

Gef. Procente: C 33.99, 34.26, 34.39, 37.75, 37.95,
S 65.18, 65.80, 65.05, 61.77, 62.39.

Aus den obigen Zahlenwerthen ergibt sich die Formel C_3S_2 . Die ersten drei Bestimmungen, welche ich mit der rothen Flüssigkeit ausgeführt habe, ergeben für Kohlenstoff niedrigere, für Schwefel höhere Werthe als die berechneten. Dieses beweist, dass die Verbindung noch immer Schwefelkohlenstoff enthielt, welchen gänzlich zu vertreiben nicht gelang. Die Anwesenheit von geringen Mengen Schwefelkohlenstoffs ändert in diesem Sinne die analytischen Resultate. Die letzten beiden Analysen wurden mit der schwarzen Verbindung ausgeführt; dass hier die Menge des Kohlenstoffs grösser und die des

Schwefels kleiner gefunden wurde, rührt wahrscheinlich daher, dass aus dem C_3S_2 beim Uebergang in die feste Modification sich ein wenig Schwefelkohlenstoff bildet, welcher sich verflüchtigt und dadurch die relative Menge des Kohlenstoffs erhöht und die des Schwefels erniedrigt. Dass dem Körper die Formel C_3S_2 entspricht, beweisen auch die Moleculargewichtsbestimmungen, welche nach der Raoult-Beckmann'schen Methode ausgeführt wurden. Es wurde ein in $\frac{1}{100}$ Grade getheiltes Thermometer von Fr. Müller in Bonn benutzt: Mittels Fernrohrablesung konnte man noch 0.001 Grade schätzen. Als Lösungsmittel diente Benzol, auf welches das Tricarboniumdisulfid chemisch nicht wirkt.

Das verwendete Benzol wurde zuerst am Wasserbade abdestillirt und der zwischen 80 und 82° übergegangene Theil mit Chlorcalcium getrocknet, dann über metallischem Natrium abdestillirt.

Die Resultate der Versuche sind folgende:

(Der Gefrierpunkt ist immer das Mittel zweier Beobachtungen.)

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht des Benzols	18.440	18.440	17.506	17.506
Sein Gefrierpunkt	3.166	3.166	3.160	3.160
Gewicht des gelösten Tricarboniumdisulfids	0.3762	0.3952	0.1296	0.1791
Gefrierpunkt der Lösung	2.143	2.075	2.76	2.62
Gefrierpunktserniedrigung	1.023	1.091	0.400	0.545
Gefundenes Moleculargewicht	103.1	102.4	97.2	98.4

Der Formel C_3S_2 entspricht das Moleculargewicht 99.87, welches mit dem gefundenen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler übereinstimmt.

Wie schon erwähnt, geht das Tricarboniumdisulfid auch schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber beim Erwärmen rasch in die schwarze, feste Modification über. Dieser schwarze Körper ist hart, sein Bruch ist kleinkörnig, in Wasser und in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. In Kalilösung löst er sich vollständig; aus dieser schwarzen Lösung scheinen ihn die Säuren unverändert wieder abzuscheiden. Beim Erwärmen zersetzt er sich zu Schwefel, welcher sublimirt, und es entsteht ein schwefelhaltiges, entzündliches Gas, welches nicht Schwefelkohlenstoff ist. Dieses Gas scheint sich auch aus Schwefelkohlenstoff im elektrischen Bogenlichte zu bilden. Ueber die Natur dieses Gases kann ich mich vorläufig nicht äussern; die Untersuchung desselben ist im Gange.

Das Tricarboniumdisulfid verbindet sich leicht mit Brom. Wenn man das Tricarboniumdisulfid in Chloroform löst und in die Lösung Brom tröpfelt, so entsteht ein gelber Niederschlag und die Flüssigkeit erwärmt sich. Das entstandene Bromid ist in Chloroform nur wenig löslich.

Die empirische Zusammensetzung des mit Chloroform ausgewaschenen, bei 70° getrockneten und im Exsiccator mehrere Tage lang aufbewahrten Bromids wurde auf bekannte Weise festgestellt.

Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennen mit chromsaurem Blei, der Schwefel und das Brom durch Carius' Methode bestimmt. Aus den analytischen Daten ergibt sich die empirische Formel: $C_3S_2Br_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 6.21, S 11.03, Br 82.76.
Gef. " 6.65, " 11.52, " 82.27, 82.89.

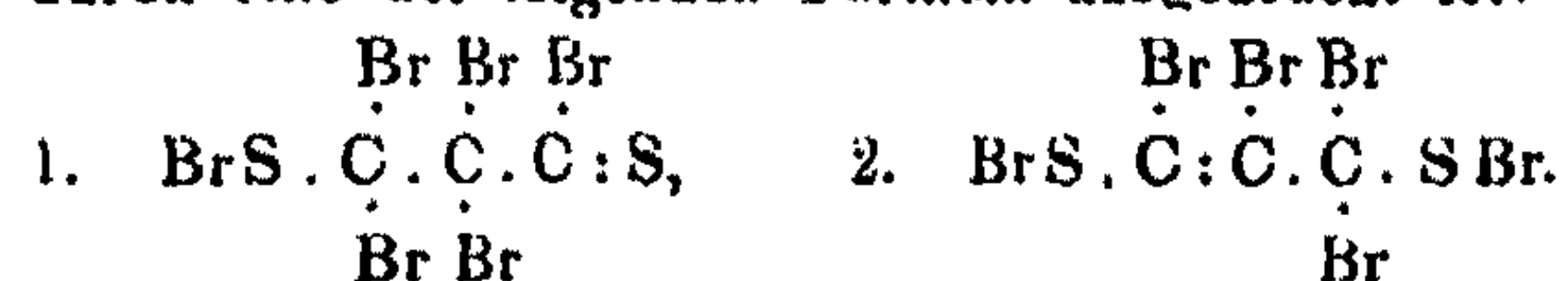
Das Bromid ist ein gelber, in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Alkohol, Aether nicht oder nur wenig löslicher Körper; es hat einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch. Beim Erwärmen wird Brom frei.

Unter ähnlichen Bedingungen verbindet sich das Tricarboniumdisulfid auch mit Chlor. Wenn man in die Lösung desselben in Chloroform Chlorgas leitet, erwärmt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein lichtgelber Niederschlag aus.

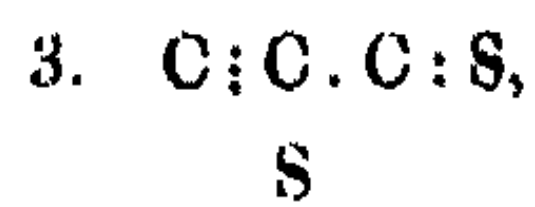
Unter ähnlichen Bedingungen verbindet sich das Tricarboniumdisulfid mit Jod nicht.

Auf die Structur des Tricarboniumdisulfids kann man aus der Structur des Allylens Schlüsse ziehen. Bekanntlich giebt es zwei Allylene: das symmetrische Allylen, $H_2C:C:CH_2$ und das unsymmetrische Allylen oder Methylacetylen, $HC:C:CH_3$. Das Tricarboniumdisulfid kann als ein solches Allylen betrachtet werden, in welchem die Wasserstoffatome durch zwei Atome des zweiwerthigen Schwefels substituirt sind. Die Frage: aus welchem Allylen kann man das Tricarboniumdisulfid ableiten?, lässt sich auf Grund der bisher festgestellten Thatsachen nicht mit Sicherheit beantworten. Der Umstand, dass das symmetrische und auch das unsymmetrische Allylen sich nur mit vier Atomen Brom, hingegen das Tricarboniumdisulfid sich mit sechs Atomen Brom verbindet, weist darauf hin, dass in der Bromverbindung des Tricarboniumdisulfids die Atomgruppe SBr enthalten sein müsse; denn wenn man annimmt, dass in der Bromverbindung des Tricarboniumdisulfids der Schwefel zweiwerthig und mit beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, so könnte sich das Tricarboniumdisulfid bloß mit vier Atomen Brom verbinden, ebenso wie das Allylen, in welchem die Wasserstoffatome nur mit Kohlenstoffatomen verbunden sein können.

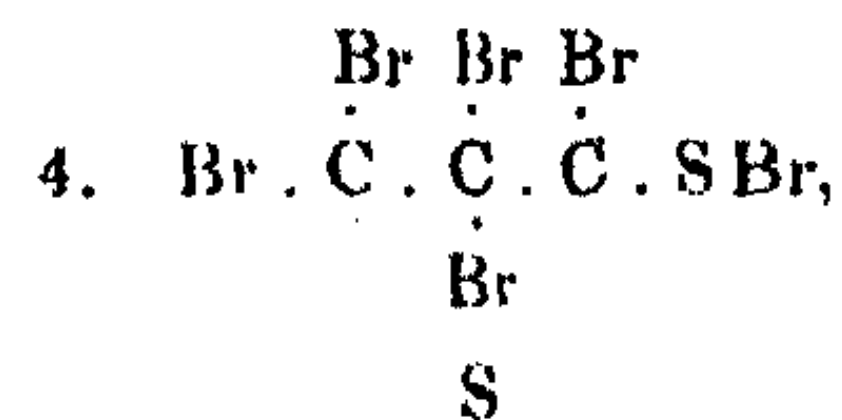
Diese Thatsache, dass nämlich das Tricarboniumdisulfid sich mit sechs Atomen Brom verbindet, beweist, dass die Bromverbindung die Atomgruppe SBr enthalten muss und daher die Structur dieser Verbindung durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt ist:



Wenn man aber voraussetzt, dass die Structur des Tricarboniumdisulfids der des unsymmetrischen Allylens, d. h. Methylacetylens analog ist, so kann die Structur durch folgende Formel ausgedrückt werden:



dessen Bromid entweder durch Formel



oder durch die Formel 2 ausgedrückt wird.

Einer jeden dieser Formeln entspricht eine Isomerie, wenn nämlich die Atomgruppe SBr in der Kette an zweiwerthigen Kohlenstoff gebunden ist.

Dass im Moleküle eine Doppelverktung vorkommen muss, ist aus den obigen Formeln ersichtlich; doch folgt dieses auch daraus, dass, wenn eine — aus drei Atomen Kohlenstoff und zwei Atomen Schwefel bestehende — Verbindung sich mit Brom zu einer gesättigten Verbindung vereinigt, die Zahl der Atome im Molekül 13 sein müsste; das Molekül der Bromverbindung des Tricarboniumdisulfids besteht hingegen nur aus 11 Atomen.

Ob die Atomgruppe SBr im Molekül nur einmal oder zweimal vorkommt und ob sie an drei- oder zweiwerthigen Kohlenstoff in der Kette gebunden sei, kann man aus den bisherigen Daten nicht feststellen.

Bisher konnte ich mich mit dieser Frage nicht eingehender befassen, hoffe aber in kurzer Zeit auch hierüber mittheilen zu können.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass im experimentellen Theile meiner Arbeit mich Herr Stud. Pharm. Kolomann Emszt eifrig unterstützte.

557. Gust. Komppa: Ueber eine neue Synthese des Cumarons.

(Eingeg. am 5. December: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei meinen Arbeiten über kernsubstituirte Styrole¹⁾ habe ich eine neue Synthese des Cumarons aufgefunden, welche ein etwas allgemeineres Interesse beansprucht, da dadurch die Constitution desselben

¹⁾ Ueber kernsubstituirte Styrole. Academische Abhandlung von Gustav Komppa, Helsingfors 1893. Siehe auch diese Berichte 26, Ref. 677.

sicher bewiesen wird. Da die citirte Abhandlung nicht allgemein zugänglich ist, so theile ich hier die erhaltenen, diesbezüglichen Resultate in aller Kürze mit.

Wie bekannt, hat Perkin¹⁾ aus α -Brom- oder α -Chlorcumarin und Fittig und Ebert²⁾ aus Cumarindibromid die Cumarilsäure dargestellt. Auf Grund ihrer Untersuchungen³⁾ geben die letztgenannten

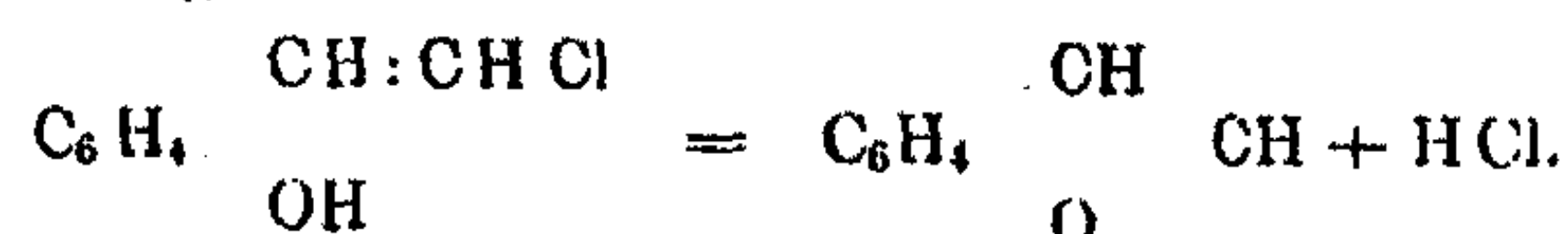
dieser Säure folgende Constitution: $C_6H_4 \begin{array}{c} CH \\ O \end{array} C.COOH$. Durch

Destillation derselben mit Kalk haben Fittig und Ebert (l. c.) dann die entsprechende Grundsubstanz Cumaron erhalten, welche also

folgende Formel besitzen würde: $C_6H_4 \begin{array}{c} CH \\ O \end{array} CH$. Rössing⁴⁾ hat

den Körper nachher aus *o*-Aldehydphenoxyessigsäure dargestellt.

Streng bewiesen sind die Constitutionen für diese Körper aber nicht, wie Fittig und Ebert auch selbst zugeben. Ich habe nun gefunden, das *o*-Amido- ω -chlorstyrol, $C_6H_4(NH_2)CH:CHCl$, auf gewöhnliche Weise, durch Diazotiren und Kochen mit Wasser leicht in das entsprechende Phenol, $C_6H_4(OH).CH:CHCl$, übergeführt werden kann und dass das so erhaltene *o*-Oxy- ω -chlorstyrol beim Kochen mit wässriger Kalilauge Chlorwasserstoff abspaltet und in Cumaron übergeht:



Durch diese Synthese ist seine Constitution sichergestellt.

Als Ausgangsmaterial diente das schon von Lipp⁵⁾ dargestellte *o*-Nitro- ω -chlorstyrol. Bei der Bereitung desselben blieb ich nach mehreren Versuchen bei folgendem Verfahren stehen, das nur eine Modification des Lipp'schen ist. Mittels desselben erhält man leicht und schnell reines *o*-Nitrochlorstyrol, obgleich auch hier die Ausbeute nur 16 pCt. der angewandten technischen *o*-Nitrozimmtsäure beträgt: 57.5 g kryst. Soda, in 400 cem Wasser gelöst, wurden durch Einleiten von Chlor in Natriumhypochlorit übergeführt und diese Flüssigkeit in eine auf 50° erwärmte, filtrirte Lösung von 39 g technischer *o*-Nitrozimmtsäure und 15 g calc. Kaliumcarbonats in 400 cem Wasser allmählich unter Umschütteln eingetragen. Nach zweistündigem Stehen wurde die überschüssige unterchlorige Säure mit schwefliger Säure zerstört, mit Soda gesättigt und die Flüssigkeit dann mit Aether dreimal extrahirt. Sobald das Lösungsmittel abdestillirt war,

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 178. ²⁾ Ann. d. Chem. 216, 162.

³⁾ loc. cit. und Ann. d. Chem. 226, 354.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 3000. ⁵⁾ Diese Berichte 17, 1070.

erstarrte der Rückstand in langen, gelblichen Nadeln, welche nach dem Trocknen auf Thonplatten 6.2 g wogen und aus fast reinem *o*-Nitro- ω -chlorstyrol bestanden. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in schönen, langen Nadeln, die bei 57.5—58.5° schmelzen. (Lipp: 58—59°.)

Auch die entsprechende Amidoverbindung ist schon von Lipp (l. c.) dargestellt, aber nicht genauer untersucht worden. Zur Darstellung derselben habe ich den Nitrokörper mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure reducirt, die Base nach dem Abdampfen des Alkohols mit Natroulauge freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, bildet sie lange, schöne Prismen, die bei 55.5—56.5° schmelzen. Aus Alkohol scheidet sie sich wieder in stark lichtbrechenden, gut ausgebildeten monoklinen Krystallen aus (von Prof. J. F. Wük gemessen).

Analyse: Ber. für C_8H_8NCl .

Procente: C 62.75, H 5.23, N 9.15.

Gef. » » 62.84, » 5.21, » 9.30.

Zur weiteren Charakterisirung habe ich noch die folgenden Derivate dargestellt.

Das Platinchloriddoppelsalz bildet lange, braungelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_8H_8NCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 27.13.

Gef. » » 27.45.

Acetyl-*o*-amido- ω -chlorstyrol, $C_6H_4 \begin{matrix} CH:CHCl \\ NHCOCH_3 \end{matrix}$

Zu einer ätherischen Lösung der Base wurde Essigsäureanhydrid in Ueberschuss zugefügt. Die Mischung erstarrte nach wenigen Sekunden zu einer krystallinischen Masse, die auf gewöhnliche Weise weiter gereinigt wurde. Aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bildet sie blendend weisse, verfilzte Nadelchen, die den Schmelzpunkt 158 bis 159° besitzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}NOCl$:

Procente: N 7.16.

Gef. » » 7.28.

o-Oxy- ω -chlorstyrol, $C_6H_4 \begin{matrix} CH:CHCl \\ OH \end{matrix}$

5.1 g *o*-Amidochlorstyrol wurden in sehr verdünnter Schwefelsäure (8 g H_2SO_4 enthaltend) gelöst, die klare Lösung mit Eis abgekühlt und dann eine ebenso kalte Lösung von 2.3 g Natriumnitrit allmählich zugefügt. Danach liess ich die Lösung eine Zeit lang an der Luft stehen und erst dann wurde sie mit Wasserdämpfen langsam bis zum Kochen erhitzt. Mit den Wasserdämpfen destillirte ein an

der Luft sich braun färbendes Oel über, das beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nach kurzer Zeit zu langen Nadeln erstarrte.

Dieselben wurden auf Thonplatten gestrichen und dann aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 2 g. So erhielt ich das Phenol in dicken, langen Nadeln, die bei 54.5—55.5° schmolzen. Es hält sich lange Zeit unverändert an der Luft und löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und Wasser. Seine wässrige Lösung giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit eine violette, mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

Analyse: Ber. für C_8H_7OCl .

Procente: C 62.14, H 4.53.
Gef. » » 62.13, » 4.50.



1.5 g o-Oxychlorstyrol wurden in einem Ueberschusse von ziemlich concentrirter Kalilauge gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich aus der Lösung das Kaliumsalz des Phenols aus. Beim Erwärmen durch Einleiten von Wasserdämpfen löste sich das Salz wieder auf, und sobald die Lösung zu kochen anfing, schied sich ein Oel aus, welches mit den Wasserdämpfen leicht überging. Das ganz farblose, zu Boden sinkende Oel wurde aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem raschen Abdestilliren des Lösungsmittels wurde das Oel einer Destillation unterworfen. Dabei stieg die Temperatur sofort auf 172° und bei 174° (uncorr.) war Alles übergegangen. Fittig und Ebert geben für Cumaron den Sdp. 168.5—169.5° und Rössing 170° an.

Analyse: Ber. für C_8H_8O .

Procente: C 81.36, H 5.08.
Gef. » » 81.27, » 4.92.

Uebrigens zeigte die Verbindung auch alle für Cumaron angegebenen Eigenschaften; sie war unlöslich in Alkalien, hatte ein höheres spec. Gewicht als Wasser und wurde durch Schwefelsäure in amorphe Producte umgewandelt. Zur noch besseren Charakterisirung habe ich das Cumarondibromid dargestellt. Es besass alle von Fittig und Ebert angegebenen Eigenschaften.

Aus allem diesem geht hervor, dass das Oel mit dem Cumaron identisch ist.

Zu den oben angeführten Eigenschaften des Cumarons will ich noch das von mir beobachtete sehr leichte Verdunsten desselben

bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso wie mit Aetherdämpfen hinzufügen.

Versuche zur synthetischen Darstellung des noch unbekanntes Benzothiophens auf analoge Weise sind im Gange.

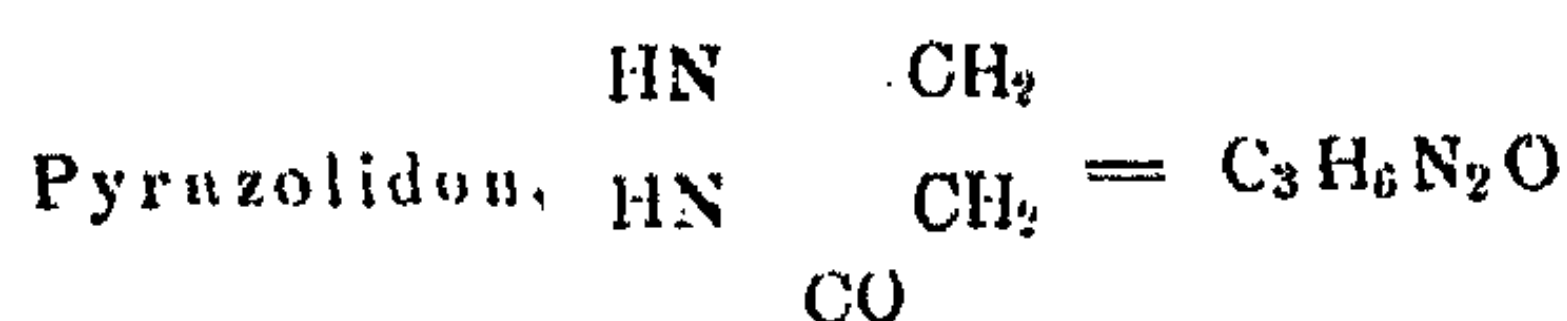
Helsingfors. Universitätslaboratorium.

558. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolidon.

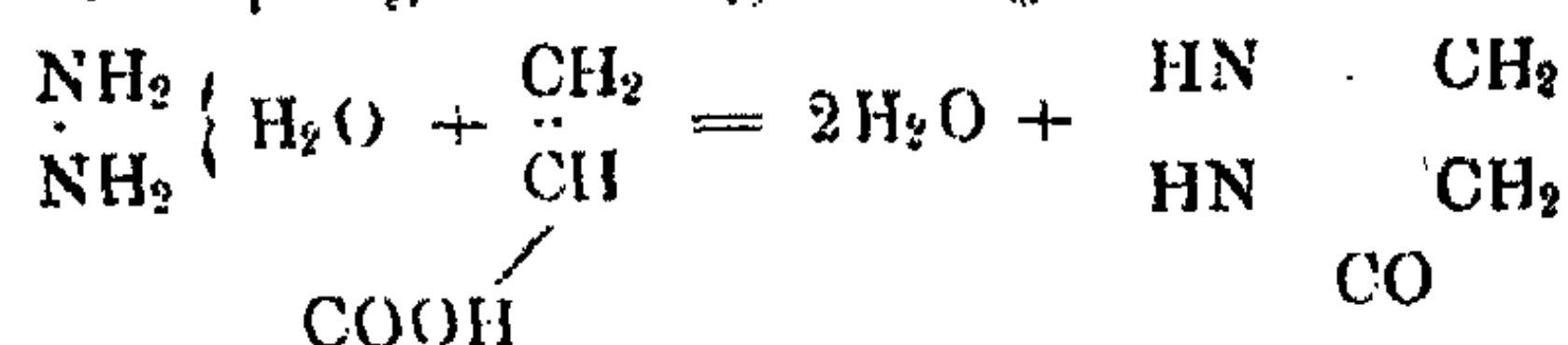
(Eingegangen am 5. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie ich diese Berichte 26, 1721 zeigte, entsteht bei der Einwirkung von Propionsäureester auf Hydrazinhydrat Pyrazolon; es war in Folge dessen voranzusehen, dass bei der Condensation von Acrylsäure resp. deren Estern mit Hydrazinhydrat das Pyrazolidon oder Dihydropyrazolon entstehen würde, von dem Knorr ¹⁾ und Duden bereits Derivate durch Einwirkung aliphatisch substituierter Acrylsäuren auf Phenylhydrazin erhalten haben.

Der Reactionsverlauf ist nun thatsächlich entsprechend dem erwarteten



Hydrazinhydrat und Acrylsäure reagiren unter spontaner energischer Erwärmung; mit Hydrazinacetat tritt Reaction beim Erhitzen auf 115–120° ein. Man isolirt das Pyrazolidon, indem man das Reactionsgemisch völlig abdestillirt (wobei ziemlich viel Kohle zurückbleibt), mit Aether ausschüttelt, mit etwas Soda wäscht, und über Chlormagnesium getrocknet fractionirt. Ausbeute etwa 20–25 pCt. der Theorie. Siedepunkt 132–135°; riecht scharf und pyrazolonähnlich; ist in Alkali unlöslich, löslich in Säuren; wird von Eisenchlorid violettroth, von salpetriger Säure gelbroth gefärbt.



Analyse: Ber. für C₃H₆N₂O.

Procente: C 41.9, H 7.0, N 32.6, O 18.5.

Gef. » » 42.1, » 7.1, » 32.9, » 17.9.

Dampfdichte in Victor Meyer's Apparat: Heizflüssigkeit Anilin.

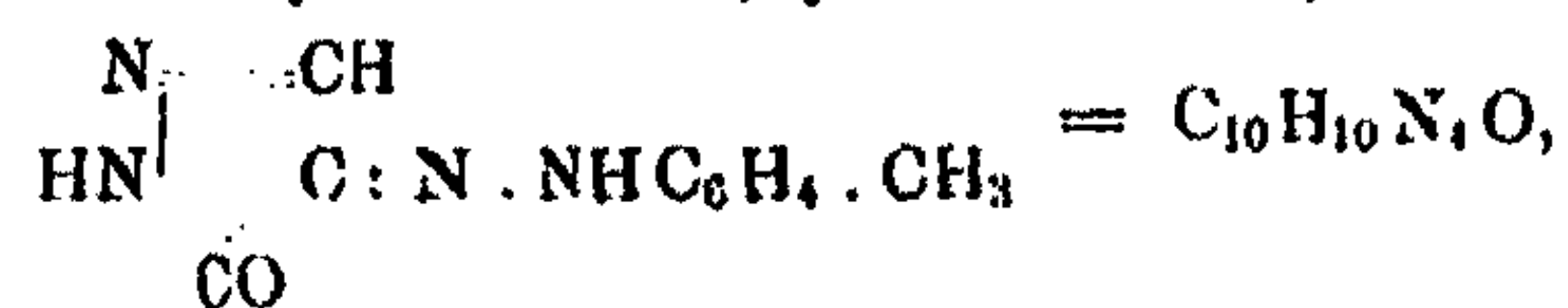
δ-Luft 3.123, δ-Wasserstoff 45.096.

¹⁾ L. Knorr und P. Duden, Diese Berichte 25, 759; 26, 103.

Ber. für 1(C₇H₈N₂O): δ -Luft 2.975, δ -Wasserstoff 43.94.
 Ber. für 2(C₇H₈N₂O): δ -Luft 5.95, δ -Wasserstoff 85.88.

Man kann das Pyrazolidon leicht ins Pyrazolon überführen durch Oxydation mit genau berechneter Menge Eisenchlorid; das Eisen fällt man mit überschüssiger Natronlauge und giebt zum Filtrat die wässrige Lösung von *p*-Toluoldiazosulfat, und fällt durch Ansäuern das

Pyrazolon-(4)-*p*-Azotoluol¹⁾.



das aus Alkohol rothe Kryställchen vom Schmp. 219—220° bildet.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₀N₄O

Procente: N 27.7.

Gef. » » 28.1.

Das Pyrazolidon direct in einen Azokörper zu verwandeln, gelang mir nicht; es entstanden nur intensiv riechende schmierige Producte.

Pyrazolon-(4)-Isonitroso-Silbersalz²⁾.



Man lässt überflüssige salpetrige Säure auf das Pyrazolidon einwirken, bis die Anfangs grünliche Farbe der Lösung in Orange gelb umschlägt, giebt dann Ammoniak bis zur Neutralisation zu und fällt mit Silbernitrat. Man reinigt durch Umlösen aus Ammoniak. Rothgelbes Pulver.

Analyse: Ber. für C₃H₂N₃O₂Ag.

Procente: Ag 49.0.

Gef. » » 48.7.

Lässt man auf Pyrazolidon direct ammoniakalische Silberlösung einwirken, so wird dieselbe sofort reducirt, während Pyrazolon²⁾ ein Silbersalz giebt.

Von den einfachsten Pyrazolderivaten sind somit das Pyrazol³⁾ selbst, das Pyrazolin⁴⁾, Pyrazolon⁵⁾ und Pyrazolidon bekannt, so dass nur noch das

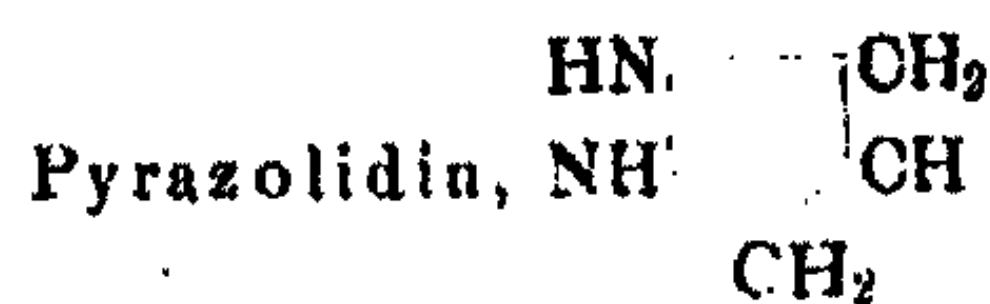
¹⁾ Diese Berichte 26, 1712.

²⁾ Diese Berichte 26, 1712.

³⁾ Buchner, Ann. d. Chem. 273, 219. Balbiano, Diese Berichte 20, Ref. 329.

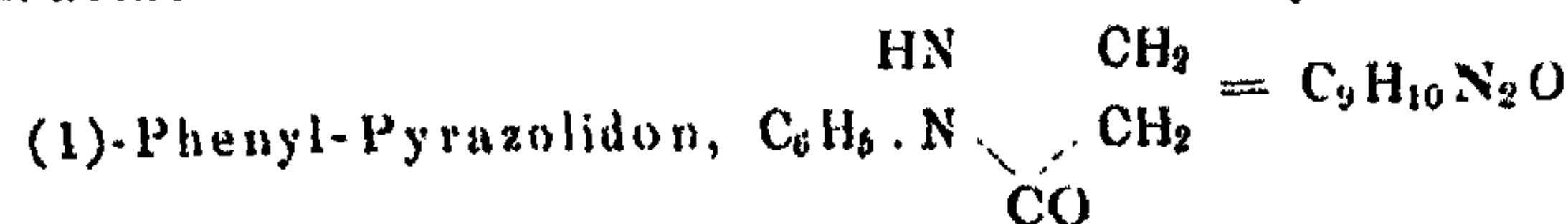
⁴⁾ T. Wirsing, Dissertation, Kiel 1893.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 3441, 26, 715, 868, 1719, 1722.



fehlt, dessen Darstellung bisher nicht gelang.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrylsäure ist gleichfalls bisher noch nicht studirt und so unternahm ich auch diese zu prüfen, die zum



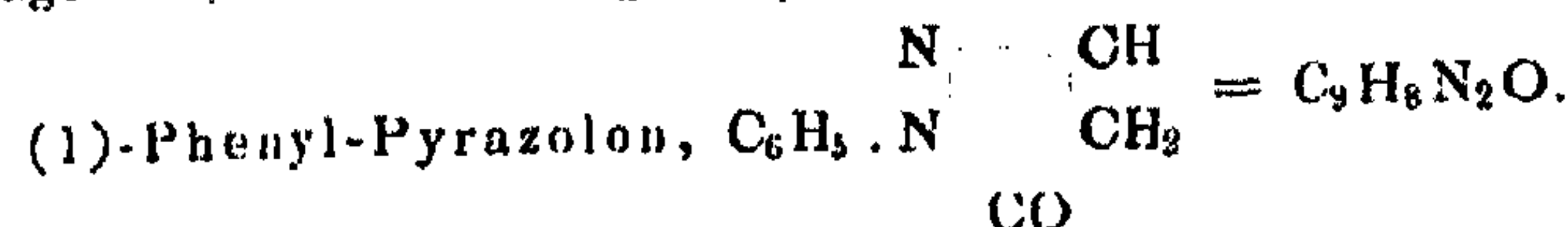
führen musste. Phenylhydrazin und Acrylsäure erhitzen sich stark beim Vermischen; die Masse erstarrt zunächst wohl unter Bildung von acrylsaurem Phenylhydrazin, verflüssigt sich dann unter heftigem Aufsieden und erstarrt nicht wieder. (1)-Phenylpyrazolidon bildet ein bei 299—301° siedendes gelbes Oel; Krystalle von 119—121° aus Benzol¹⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 76.7, H 6.0, N 17.3, O 10.0.

Gef. » » 76.3, » 6.2, » 17.6, » 9.9.

Es verhält sich völlig analog dem Pyrazolidon selbst gegen alle Reagentien; durch vorsichtige Oxydation geht es in das



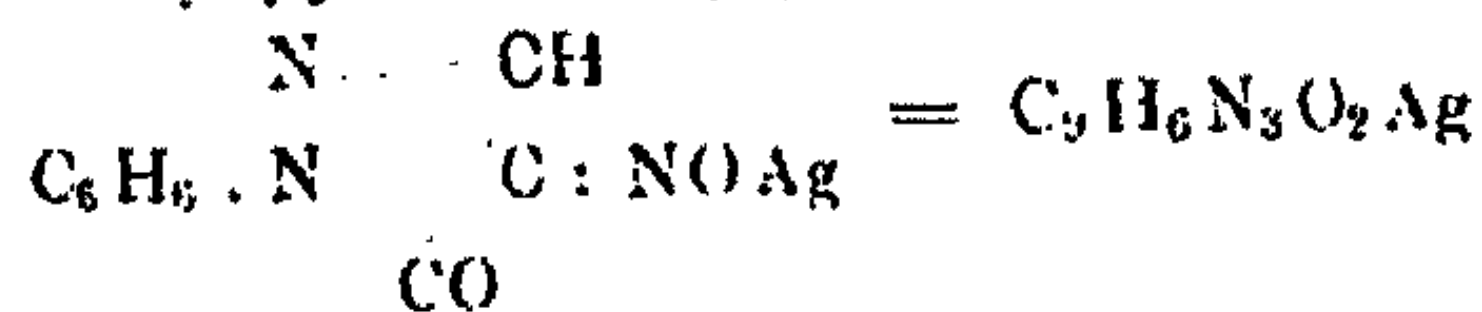
über. Dasselbe ist bereits erhalten worden, durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Formylsäureester-Natrium²⁾, mittels Chlormilchsäureester³⁾ und entsteht auch aus Phenylhydrazin und Propionsäureester, wie ich selbst fand. Schmp. 154—155°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 17.5.

Gef. » » 17.9.

(1)-Phenylpyrazolon-(4)-Isonitrososilbersalz.



Entsteht analog der nicht phenylylirten Verbindung. Rothgelbes körniges Pulver.

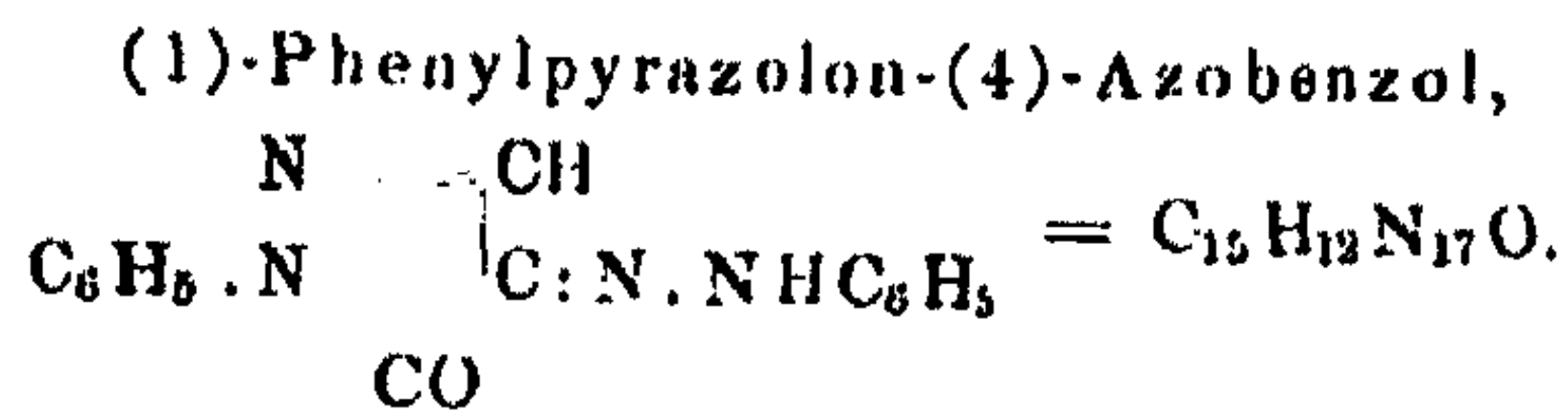
¹⁾ Wie nachträglich gefunden, bereits aus Phenylhydrazin und β -Halogenpropionsäure dargestellt. Deutsches Patent 53834, C. F. Böhringer Söhne. Oxydation zum Pyrazolon im Patent mit Quecksilberoxyd.

²⁾ Diese Ber. 24, Ref. 433. Deutsch. Patent No. 55117 (Höchstler Farbwerke).

³⁾ W. Krauth und J. Pfleger. Deutsches Patent No. 71253. Chemiker-Ztg. 1839, 89.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_2$.

Procente: Ag 36.5.
Gef. » » 36.3.



Nach üblicher Methode erhältlich. Schmp. 149–150°. Gelbbraune körnige Krystalle oder Blättchen. Bereits von Knorr¹⁾ aus dem Osazon der Phenylhydrazidooxybrenztraubensäure erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O$.

Procente: N 21.2.
Gef. » » 21.5.

Das Studium der nicht (1)-phenylierten Pyrazolidone gedenke ich fortzusetzen, um weitere Vergleiche mit entsprechenden Pyrazolonderivaten ziehen zu können.

559. J. T. Hewitt: Isomerie in der Azoreihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. December; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit habe ich das Orthochlorphenylhydrazin dargestellt und einige seiner Derivate im *Journal of the Chemical Society* beschrieben²⁾. Es war zu erwarten, dass bei der Einwirkung dieses Hydrazins auf Chinone dieselben Körper entstehen würden, wie bei der Einwirkung des diazotirten Orthochloranilins auf die entsprechenden Phenole.

Die bei Anwendung des gewöhnlichen Phenols nach letzterer Reaction entstehende Azoverbindung zeigte ein Verhalten, welches zu näherem Studium einlud. Behufs Darstellung des Orthochlorbenzolazophenols wurden 30 g Orthochloranilinnitrat, gelöst in $2\frac{1}{2}$ L Wasser, mit 24 g Phenol versetzt und zu der Mischung eine Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 4 L Wasser hinzugefügt. Nach 20 Stunden wurde der harzige Niederschlag abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und die filtrirte ammoniakalische Lösung angesäuert. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln aus, die behufs Reinigung in Alkohol gelöst wurden; wenig Wasser fällte

¹⁾ L. Knorr, *Diese Berichte* 21, 1204.

²⁾ *Journal of the Chemical Society* 59, 209; 63, 868.

zunächst etwas Harz, und auf weiteren Zusatz von Wasser erfüllte sich die Lösung mit feinen gelben Nadeln, welche constant bei 85° schmolzen. Die Analyse lieferte auf die Formel des Orthochlorbenzolazophenols, $C_{12}H_9N_2OCl$, stimmende Zahlen.

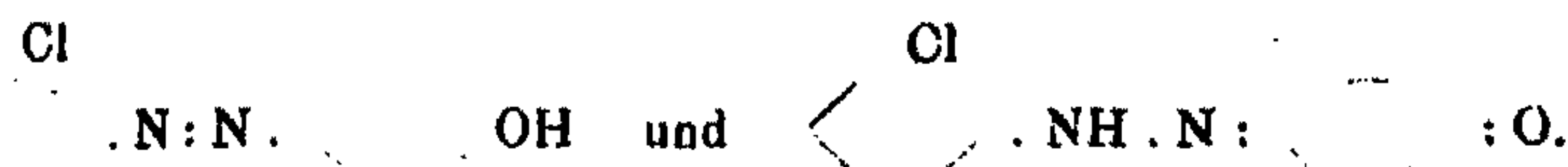
Analyse: Ber. Procente: C 61.93, H 3.88, N 12.04, Cl 15.27.
Gef. » » 62.16, » 3.98, » 12.4. » 15.25.

Orthochlorbenzolazophenol ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser kaum löslich, aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlendioxyd niedergeschlagen. Wird die Verbindung eine Stunde lang auf 80° erhitzt, so erleidet sie eine interessante Umwandlung, die gelbe Farbe macht einer hellrothen Platz und der Körper schmilzt nunmehr bei 96°. Folgende analytische Daten zeigen, dass die Zusammensetzung nicht geändert ist.

Analyse: Ber. Procente: C 61.93, H 3.88, N 12.04, Cl 15.27.
Gef. » » 62.07, » 3.81, » 12.85, » 15.53.

Die rothe Modification löst sich in denselben Lösungsmitteln wie die gelbe, aus ihrer Lösung in Alkali wird jedoch durch Säuren und gleichfalls aus alkoholischen durch Zusatz von Wasser die gelbe Modification abgeschieden.

Diese Erscheinung lässt sich so deuten, dass man den beiden Modificationen folgende tautomere Formeln zuschreibt:



Ein solcher Tautomerismus sollte auch bei dem Benzolazo- α -naphthol auftreten, welches sowohl durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Naphtochinon¹⁾, als auch durch Versetzen von salzsaurem Diazobenzol mit α -Naphthol²⁾ entsteht. Gleichwohl liegt nach Zincke's Angabe Identität vor.

Es wäre jedoch noch eine andere Deutung möglich, die Isomerie dieser zwei Verbindungen liesse sich mit der Hantzsch'schen Hypothese in Einklang bringen und könnte durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



In beiden Fällen liessen sich zwei isomere Acetylverbindungen erwarten, und man konnte durch das Studium der Reductionsproducte jener Acetylderivate die Frage bezüglich der Constitution der beiden Modificationen entscheiden. Es ist mir jedoch nicht gelungen, zwei verschiedene Acetylderivate darzustellen.

¹⁾ Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, 3026.

²⁾ Typke, diese Berichte 10, 1580.

Orthochlorbenzolazophenylacetat entsteht aus beiden Modificationen durch Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wird es in feinen gelben Nadeln erhalten, welche bei 100° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.2.
Gef. » » 10.4.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird jedoch von Alkohol, Aether, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol aufgenommen. Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Acetylverbindung, beim Erhitzen hingegen tritt leicht Hydrolysirung ein.

Das Orthochlorbenzolazophenylbenzoat lässt sich nach der Schotten-Baumann'schen Methode herstellen und krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Blättchen, die bei 131° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.
Gef. » » 8.57.

Diese Verbindung löst sich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Holzgeist, aber nicht in Wasser.

Das Verhalten des Orthochlorbenzolazophenols veranlasste mich, auch die entsprechende Meta- und Paraverbindung zu untersuchen. Das Metachlorbenzolazophenol fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern in bläulich-rothen Flocken und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen braun-violetten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 12.04.
Gef. » » 12.1.

Beim Erhitzen derselben tritt gleichfalls Farbenwechsel ein, der hier noch schürfer ist wie bei dem entsprechenden Orthokörper. Gegen 80° wird die Substanz hellgelb, sie schmilzt dann bei 135°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.04.
Gef. » » 12.7.

Das Azophenol löst sich leicht mit hellgelber Farbe in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, Aether, Chloroform und Xylol, nicht so leicht in Schwefelkohlenstoff; von Alkalien wird es mit dunkler Farbe aufgenommen, aus dieser Lösung wird der Körper durch Säuren in rothen Nadeln gefällt. Das Absorptionsspectrum dieser Lösungen werde ich später untersuchen.

Metachlorbenzolazophenylacetat entsteht durch Erhitzen des Phenols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Es scheidet sich aus verdünntem Alkohol in schönen gelb-rothen Blättchen ab, die bei 92° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.20.
Gef. » » 10.26.

Metachlorbenzolazophenylbenzoat wird nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren aus der gelben Modification erhalten und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Schüppchen, die bei 118° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.
Gef. » » 8.54.

Parachlorbenzolzophenol wurde schon vor einigen Jahren aus Parachlordiazoamidobenzol und Phenol von Heumann und Oeconomides dargestellt. Ich habe es durch Versetzen von diazotirtem salzsaurem Parachloranilin mit Phenol erhalten und den Schmelzpunkt bei 154° beobachtet, während die genannten Chemiker denselben bei 151—152° angeben. Eine zweite Modification dieser Substanz entsteht nicht beim Erhitzen. Zur weiteren Charakterisirung dieses Körpers habe ich das Acetat und das Benzoat dargestellt.

Das Acetat scheidet sich aus Alkohol in haarfeinen gelben Nadeln aus, die bei 160° schmelzen und in Alkohol nicht so löslich sind wie die entsprechende Metaverbindung.

Analyse: Ber. Procente: N 10.2.
Gef. » » 10.4.

Das Benzoat, nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren dargestellt, bildet kleine gelbrothe Blättchen, die bei 154° schmelzen. In kaltem Alkohol ist die Substanz nur wenig, in heissem jedoch ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.
Gef. » » 8.68.

Ich gedenke diese interessanten Azo-Isomeren weiter zu untersuchen und hoffe, die Resultate dieses Studiums im Laufe dieses Winters im Journal of the Chemical Society zu veröffentlichen.

Cambridge. University Chemical Laboratory.

560. Eug. Bamberger und F. Kuhlemann:

Ueber das Diformazyl und seine Beziehung zum Diamidrazon.
(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

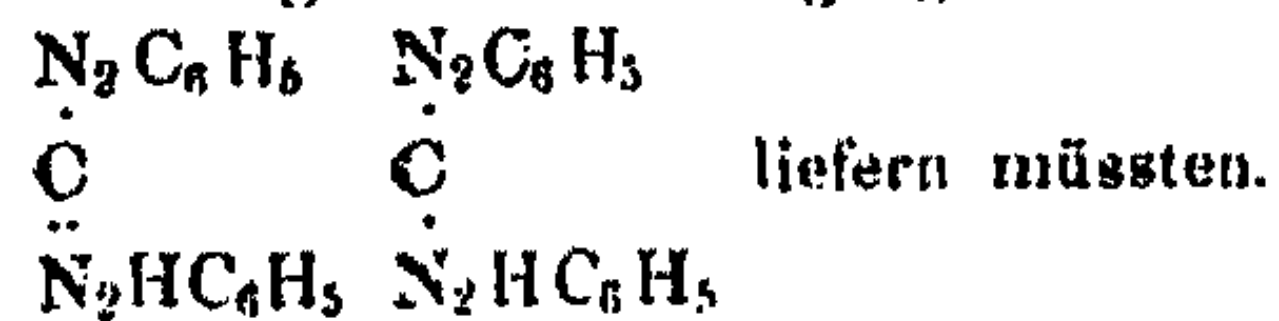
[XI. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Als die Gesetzmässigkeiten zusammengefasst wurden¹⁾, welche die Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Ketonen einerseits und Diazoverbindungen andererseits beherrschen, wurde unter anderem bemerkt, dass Ketoverbindungen mit den Atomgruppen (CO . CH₃) resp. (CO . CH₂ . CO) bei erschöpfender Behandlung mit alkalischem

Diazobenzol Phenylazoformazyl, C $\begin{matrix} \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, Ketone und Aldehyde
dagegen, welche den Complex (CO . CH₂ . CH₂ . CO) enthalten,

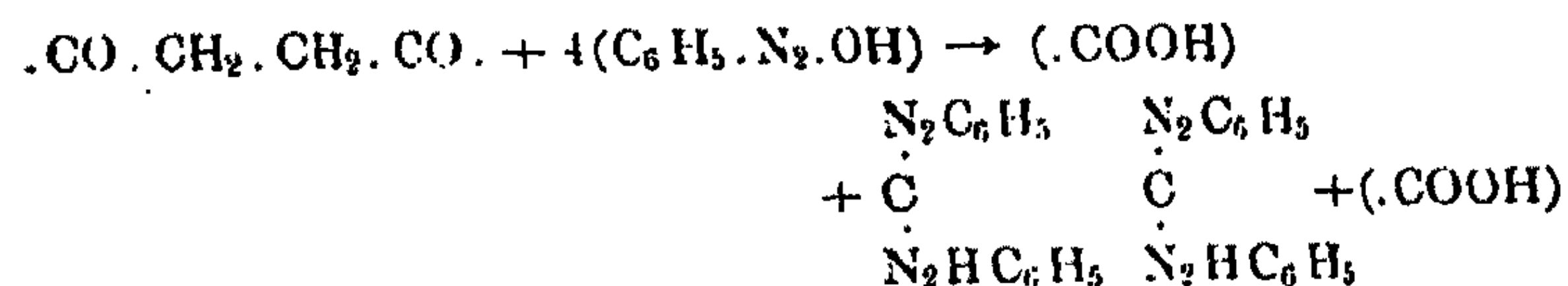
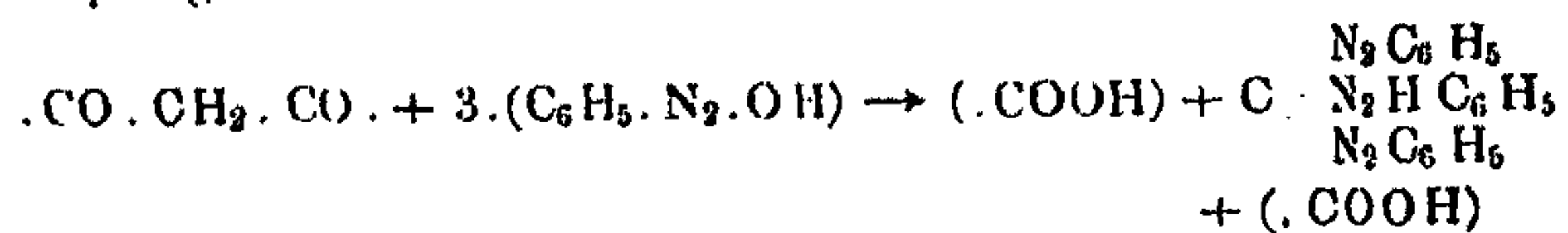
¹⁾ Diese Berichte 25, 3207. Ueber die Abspaltbarkeit aromatischer Alkyle S. 3210 und diese Berichte 25,

unter gleichen Bedingungen das (noch unbekannte) Diformazyl

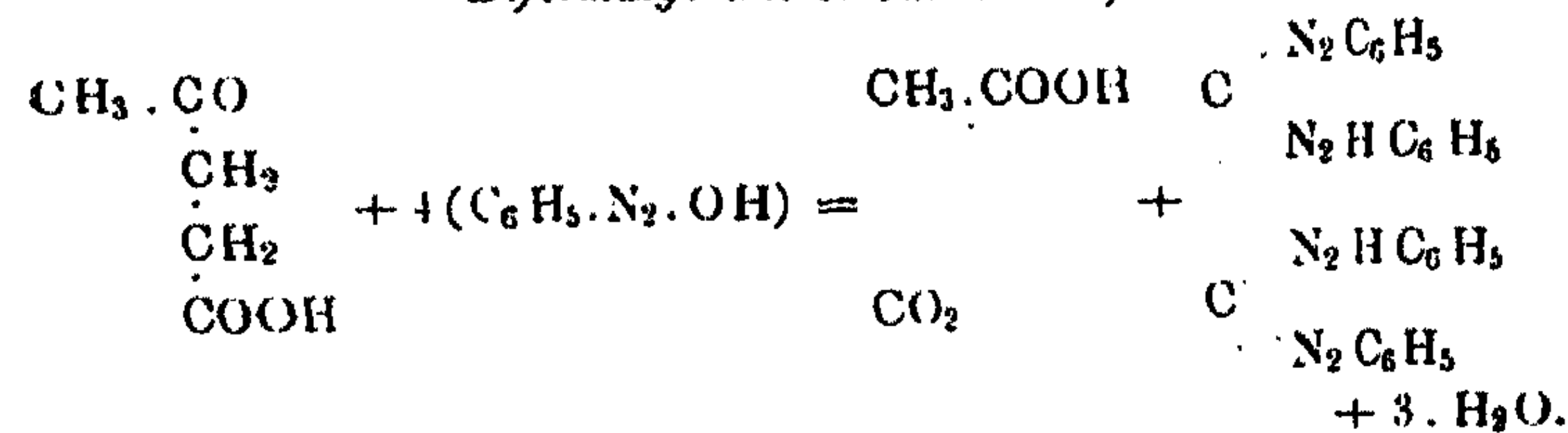


Die Richtigkeit der ersten Behauptung ist bereits durch zahlreiche Versuche bewiesen worden; die der zweiten ergibt sich aus den im Folgenden Mitgetheilten¹⁾.

Phenylazoformazyl und Diformazyl entsprechen einander vollkommen; jenes — ein Substitutionsproduct des Methans — entsteht immer, wenn beim Abbau der Carbonylverbindungen das ganze Ger\u00fcst bis auf ein einziges Kohlenstoffatom abgetragen wird; dieses dagegen, das dem Aethan entsprechende Diformazyl, resultirt, wenn von der urspr\u00fcnglichen Kohlenstoffkette zwei Glieder erhalten bleiben:



Diformazyl aus L\u00e4vulins\u00e4ure²⁾.



Diformazyl krystallisirt in gr\u00fcnlich-braunen, diamantgl\u00e4nzenden Bl\u00e4ttchen, deren Oberfl\u00e4chenfarbe je nach den Krystallisationsbedingungen von messinggelb bis dunkelgr\u00fcn variirt; h\u00e4ufig werden Krystalle erhalten, welche wie Methylviolett aussehen. Es l\u00f6st sich in organischen Solventien mit tiefrother Farbe und zeigt zerrieben einen rothen Strich. Schmelzpunkt 226°. Benzol und Chloroform nehmen es sehr leicht, heisser Alkohol m\u00e4ssig leicht, kalter Alkohol schwer auf; Ligro\u00efn fast garnicht. Sehr charakteristisch ist die intensive,

¹⁾ N\u00e4heres in den Dissertationen von Hrn. Jens M\u00fcller und Friedr. Kuhlmann, M\u00fcnchen resp. Z\u00fcrich 1893. Die Versuche \u00fcber Diformazylbildung sind noch in M\u00fcnchen ausgef\u00fchrt, die Reduction zu Diamidrazon in Z\u00fcrich.

²⁾ Mit Hrn. Dr. Jens M\u00fcller ausgef\u00fchrt, vergl. die Dissertation.

rein indigblaue Farbe, mit welcher es von concentrirter Schwefelsäure gelöst wird.

Diformazyl ist eine starke Base, deren Salze in reinem Wasser leicht, in säurehaltigem dagegen (in der Kälte) äusserst schwer löslich sind.

Das Sulfat, $C_{26}H_{22}N_8, H_2SO_4$, krystallisirt in dunkelorange-rothen, häufig kreuzweis gruppirten Nadelchen oder Blättchen von sehr charakteristischem, prächtig goldgrünem Schimmer, welche sich bei 232° zersetzen. Der Schmelzprocess beginnt bereits bei 116° und geht nur allmählich zu Ende. Leicht löslich in Wasser mit hell himbeerrother Farbe, scheidet es sich auf Zusatz auch nur weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure fast vollständig aus, geht aber beim Kochen wieder leicht in Lösung. Chloroform und besonders Alkohol nehmen es leicht auf und setzen es in prächtigen Kryställchen wieder ab.

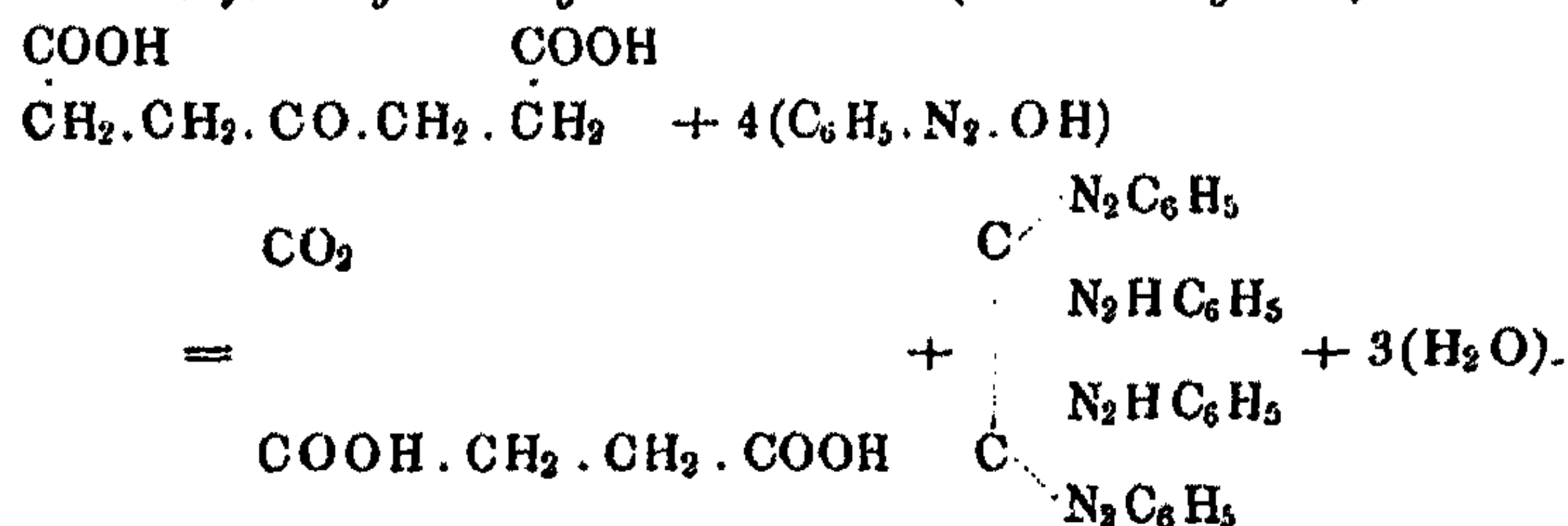
Durch seine Schwerlöslichkeit in saurem Wasser und sein ausgeprägtes Krystallisationsvermögen eignet sich das Salz zur Reindarstellung des Diformazyls.

Das Hydrochlorat, $C_{26}H_{22}N_8, HCl$, ist dem Sulfat in allen Beziehungen sehr ähnlich, besonders auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Ein Tropfen verdünnter Salzsäure scheidet es aus seiner wässrigen Lösung so vollständig aus, dass das Filtrat nur mehr schwach gelblich gefärbt ist. Es zersetzt sich bei 244° , beginnt aber bereits viel früher in den flüssigen Zustand überzugehen.

Neben diesem Salz scheint noch ein dunkler roth gefärbtes zu existiren, vielleicht das dem Sulfat entsprechende Hydrochlorat, welches auf ein Molekül der Base zwei Moleküle Säure enthält.

Bei Versuchen, das Diformazyl zu acetyliren, erhielten wir rothe, goldig schillernde Blättchen, welche wohl nichts anderes als das essigsäure Salz sind, da sie durch Alkalien bereits in der Kälte momentan in Diformazyl verwandelt werden. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzen sie sich bei $275-276^\circ$, schnell erhitzt etwas höher (ca. 282°). In den üblichen organischen Solventien schwer löslich, am besten aus kochendem Eisessig umkrystallisirbar.

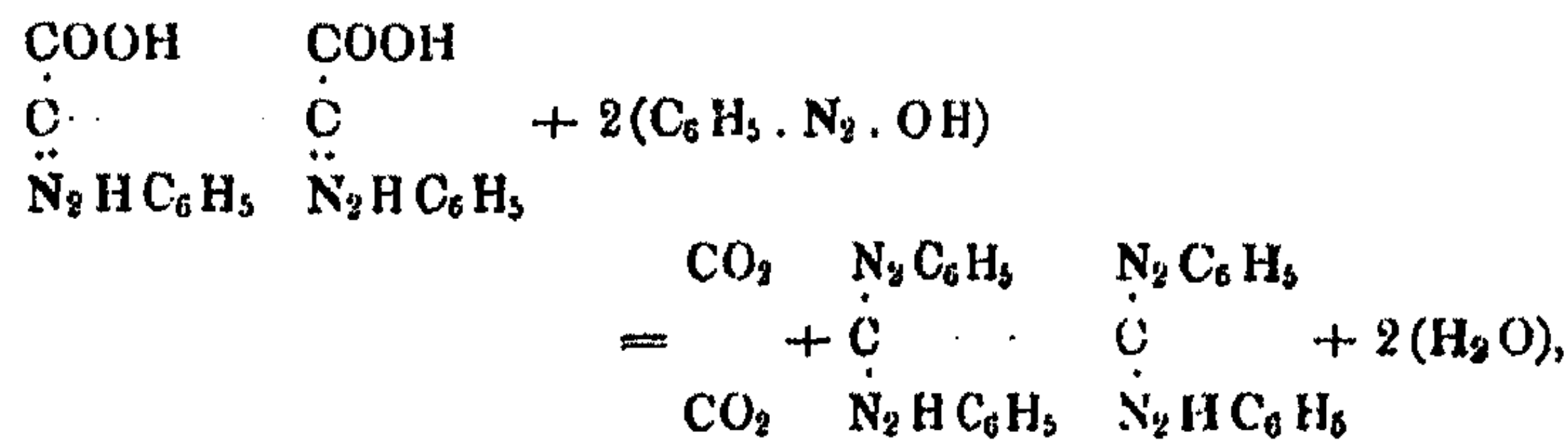
Diformazyl aus Hydrochelidonsäure (Acetondiessigsäure).



Das auf diesem Wege erhaltene Diformazyl erwies sich mit dem aus Levulinsäure gewonnenen in jeder Beziehung identisch. Die

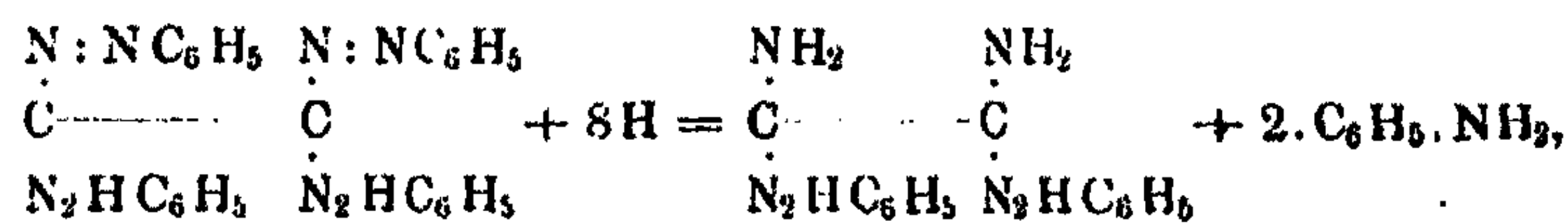
correlativ gebildete Bernsteinsäure wurde ebenfalls in reinem Zustand isolirt und durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt¹⁾.

Diformazyl aus Dioxyweinsäureosazon (Tartrazin²⁾).



wurde mit Hilfe des Sulfats in reinem Zustand erhalten und zeigte alsdann alle oben angegebenen Eigenschaften. — Auf Bernsteinsäure selbst wirkt alkalisches Diazobenzol nicht ein.

Ueberführung des Diformazyls in Diamidrazon,



wird durch alkoholisches Schwefelammonium in der Kälte bewirkt. Das Reactionsproduct — silberweisse, atlasglänzende, bei 226° schmelzende und mit alkoholischem Kali oder Ammon sich weinroth färbende Nadeln — erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem zuerst von Senf aus Phenylhydrazin und Cyan erhaltenen Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin).

Dieser Reductionsprocess entspricht genau der Umwandlung von Formazylmethyl- und phenylketon in Acetyl- resp. Benzoylamidrazon³⁾.

Das nämliche Diamidrazon ist kürzlich von Bamberger und de Gruyter⁴⁾ sowohl aus Rubéanwasserstoff als aus Cyanamidoxim dargestellt worden. Die hier mitgetheilte Bildungsweise (aus Diformazyl) führt auf einem neuen, von dem bisherigen durchaus unabhängigen und abweichenden Wege zu derselben Formel, welche Ba-

¹⁾ Nebenher entsteht (und ebenso bei der Behandlung von Lävulinsäure mit Diazobenzol) eine schwer krystallisirt zu erhaltende Säure, die bisher nicht untersucht wurde.

²⁾ Mit Hrn. Jens Müller ausgeführt, siehe die Dissertation.

³⁾ Diese Berichte 26, 2783 und 2789.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2388. Nach dieser Publication erschien eine Arbeit von Widmann (diese Berichte 26, 2617), in welcher auch dieser Forscher — wieder auf anderem Wege — zu der von de Gruyter und mir befürworteten Formel des Cyanamidrazons (Dicyanphenylhydrazins), $\begin{array}{c} \text{CN} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$ gelangt.

berger und de Groyter an Stelle der von Senf eingeführten vorgeschlagen haben.

Die neue Auffassungsweise der Cyanphenylhydrazine ruht also auf mehrfacher experimenteller Grundlage.

561. C. Haessermann und Ed. Martz: Zur Kenntniss der Dinitroterephthalsäuren.

(Eingeg. am 7. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während zwei isomere Dinitro-*o*-phtalsäuren genau bekannt sind und von einer dritten wenigstens die Bildungsweise angegeben ist, liegen über entsprechende Derivate der Terephtalsäure bislang keine Mittheilungen vor. Um diese Lücke auszufüllen, haben wir die drei theoretisch möglichen Dinitroterephthalsäuren dargestellt und beschreiben im Nachstehenden die zu ihrer Gewinnung benutzten Verfahren sowie die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen in gedrängter Kürze. ¹⁾

Alle drei Säuren konnten sowohl durch 10stündiges Erhitzen der entsprechenden Dinitro-*p*-Xylole, als auch der Dinitro-*p*-Toluylsäuren mit der 20fachen Menge Salpetersäure ($d = 1.5$) im geschlossenen Rohr auf 170° resp. 140° erhalten werden; die *m*-Dinitrosäure gewannen wir ausserdem durch Behandeln der bereits von Burckhardt ²⁾ beschriebenen Mononitroterephthalsäure mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

o-Dinitroterephthalsäure, $\text{COOH} : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 : \text{COOH} = 1 : 2 : 3 : 4$.

Diese Säure wurde in der angegebenen Weise sowohl aus dem von Noeltig und Geissmann ³⁾, Jannasch und Stünkel ⁴⁾ und Lellmann ⁵⁾ beschriebenen Dinitro-*p*-Xylol vom Schmp. 93° , als auch aus der von Claus und Joachim ⁶⁾ zuerst erhaltenen *o*-Dinitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 248° gewonnen, wobei sich in beiden Fällen eine Digestionstemperatur von 170° erforderlich erwies, während sich die Isomeren schon bei 140° oxydiren.

In Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Salpetersäure lässt sich die Säure leicht isoliren und stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie sich farblos löst, schön ausgebildete glasglänzende Krystalle dar.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissertation von Eduard Martz, Tübingen 1893.

²⁾ Diese Berichte 10, 145.

³⁾ Diese Berichte 19, 144.

⁴⁾ Diese Berichte 14, 1146.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 228, 250.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 266, 209.

Dieselben schmelzen über 290° unter Zersetzung und verpuffen beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft.

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 1.57, N 10.96.
Gef. » » 37.68. » 1.99. » 10.63.

m-Dinitroterephthalsäure, (COOH:NO₂:COOH:NO₂ = 1:3:4:5).

Ausser durch Behandeln des bei 124° schmelzenden Dinitro-*p*-Xylols und der von Brückner¹⁾ zuerst erhaltenen und von Claus und Joachim²⁾ eingehend studirten Dinitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 158° mit Salpetersäure stellten wir diese Säure dar, indem wir 1 Th. Mononitroterephthalsäure in ein Gemenge von 10 Th. Salpetersäure (d = 1.5) mit 20 Th. rauchender Schwefelsäure (von 40 pCt. SO₃) eintrugen, das Ganze 4—5 Stunden lang auf 180—190° erhitzen und das hierauf beim Eingiessen in Eis-Wasser ausfallende Product abfiltrirten.

Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet die Säure glasglänzende, schwach gelbliche, verwachsene Krystalle, welche sich mit gelber Farbe leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen und bei 255° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 1.57, N 11.85.
Gef. » » C 37.61. H 1.63. N 11.96.

Baryumsalz: Behufs Gewinnung des Baryumsalzes wurde eine auf ca. 50° erwärmte, wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat übersättigt und das Filtrat direct mit Alkohol versetzt, wodurch ein hellgelber flockiger Niederschlag ausfiel, welcher sich nach dem Trocknen bei 100° als das wasserfreie Salz erwies (Gefunden: 34.93 und 35.00 pCt., berechnet 35.04 pCt. Ba). Dasselbe löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich aber theilweise beim Kochen der wässrigen Lösung unter Abscheidung von Baryumcarbonat. Eine vollkommene Spaltung in Baryumcarbonat resp. Kohlensäure und 1, 3, 5-Dinitrobenzoësäure erzielen wir, indem wir das Salz mit Wasser oder mit verdünnter Salzsäure einige Stunden lang auf 200—250° erhitzen; das Auftreten von *m*-Dinitrobenzol konnten wir hierbei nicht beobachten.

Diäthylester. Dieser Ester wurde durch mehrstündiges Einleiten eines mässig starken Salzsäuregasstroms in eine Lösung von 5 g Säure in 200 ccm absoluten Alkohols auf dem Wasserbade und Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser erhalten. Er bildet weisse verfilzte Nadelchen, welche bei 197° schmelzen, sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer dagegen in heissem Wasser lösen und sich bei höherer Temperatur unter Zersetzung verflüchtigen.

Analyse: Ber. Procente: C 46.10, H 3.84.
Gef. » » C 45.84, H 3.86.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1678.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 211.

p-Dinitroterephthalsäure, (COOH:NO₂:COOH:NO₂ = 1:2:4:5).

Zur Gewinnung dieser Säure gingen wir zunächst von dem bei 147—148° schmelzenden Dinitro-*p*-Xylol aus, dessen Beschaffung in grösserer Menge sich jedoch mit so erheblichen Schwierigkeiten verbunden erwies, dass wir auf die Benutzung dieses Ausgangsmaterials verzichteten, nachdem wir seine Ueberführbarkeit in die Dinitrosäure constatirt hatten. Grössere Mengen der letzteren verschafften wir uns durch Oxydation der bei 194° schmelzenden *p*-Dinitro-*p*-toluylsäure.

Die *p*-Säure scheidet sich aus Wasser in Form kleiner, prismatischer, glasglänzender Krystalle ab, welche sich in heissem Wasser ziemlich leicht und beinahe farblos auflösen. Sie schmilzt über 280° unter lebhafter Gasentwicklung und verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Baryumsalz. Das Baryumsalz wurde in derselben Weise wie das der *m*-Säure gewonnen. Es stellt ein fleischfarbendes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar, welches bei 100° getrocknet 34,96 pCt. Baryum enthält (berechnet 35,04 pCt.).

Diäthylester. Auch der Diäthylester liess sich auf demselben Weg wie derjenige der *m*-Säure erhalten; er scheidet sich jedoch in Folge seiner Schwerlöslichkeit grösstentheils beim Erkalten des Esterificierungsgemisches in Form schöner, glänzender Nadeln ab, während der Rest beim Eingiessen des Filtrats in Wasser ausfällt.

Die Verbindung schmilzt bei 144° und ist in Alkohol, Aether und Benzol etwas schwerer löslich, als die aus der *m*-Säure erhaltene.

Analyse: Ber. Procente: C 46,10, H 3,84.
Gef. » C 46,00, H 3,66.

p-Diamidoterephthalsäureester. Das Verhalten des *p*-Dinitrosäureesters gegen reducirende Agentien schien uns aus dem Grund von besonderem Interesse, weil der *p*-Diamidoterephthalsäureester schon früher von v. Baeyer auf ganz anderem Weg, durch Oxydation des Diimids des Succinylobersteinsäureesters erhalten worden ist¹⁾.

Wir verfahren in der Art, dass wir die alkoholische Lösung des Esters mehrere Stunden lang mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmen und dann die Flüssigkeit stark abkühlen, wodurch sich weisse, glänzende Schüppchen (vermuthlich des Chlorhydrats) ausschieden. Die daraus durch Behandeln mit Ammoniak entstandenen orangegelben Flocken, wurden in kochendem Alkohol, in welchem sie sich mit gelbbrauner Farbe und goldgelber Fluorescenz lösten, aufgenommen und lieferten beim Erkalten der Flüssigkeit zwei Arten von Krystallen von zwar gleichem Habitus, aber von verschiedener — gelber und orangerother — Färbung, welche ohne

¹⁾ Diese Berichte 19, 430.

Zweifel nur verschiedene Modificationen einer und derselben Verbindung darstellen. In der That gingen denn auch die gelben Krystalle nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in die rothe Modification über. Auf Grund ihrer charakteristischen, dem Kaliumdichromat ähnlichen Färbung und ihres bei 168° liegenden Schmelzpunktes glauben wir die neue Verbindung als identisch mit dem v. Baeyer erhaltenen *p*-Diamidoterephthalsäureester erklären zu dürfen.

Geringe Mengen desselben Körpers erhielten wir auch neben einer andern, wegen ihrer Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Vehikeln nicht im analysenreinen Zustand zu erhaltenden Verbindung beim Behandeln einer alkoholischen Lösung der freien Dinitrosäure mit Zinn und Salzsäure, indem ein Theil der ersteren unter der Einwirkung der Salzsäure esterificirt wird.

Stuttgart, November 1893.

562. A. Andreocci: Ueber das Santonin.

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

J. Klein verzichtet in seinem letzten Aufsätze gleichen Titels¹⁾ auf eine Discussion meiner Arbeiten über verschiedene Abkömmlinge des Santonins²⁾ einzugehen, da er nur den Leser zu bitten hat, den Aufsatz von S. Cannizzaro & P. Gucci: »Ueber einige Derivate der Photosantoninsäure«³⁾ nachzuschlagen zu wollen, um sich zu überzeugen, dass ich mir nicht einmal die Mühe gegeben habe, die Formel des Santonins nach Cannizzaro richtig abzuschreiben, da ich die Art des in ihr angenommenen Anschlusses des Lactonringes an den Kern verändert habe.

Wenn Herr Klein die verschiedenen aus dem hiesigen Institute mitgetheilten Arbeiten aufmerksam gelesen hätte, so würde es ihm nicht unbekannt sein, dass die Versuche von Cannizzaro und Carnellutti, sowie die von Gucci und Grassi und von Cannizzaro und Gucci und zuletzt die meinigen bloss die Constitution der verschiedenen santonigen Säuren und der zwei Desmotroposantonine nachweisen. Nun aber beweisen sie indirect die relative Stellung des Ketoncarbonyls und des Propionsäurerestes im Santonin, woher sich die santonigen Säuren und die Desmotroposantonine ableiten, und führen ausserdem zu der Annahme, dass der Anschluss des Lacton-

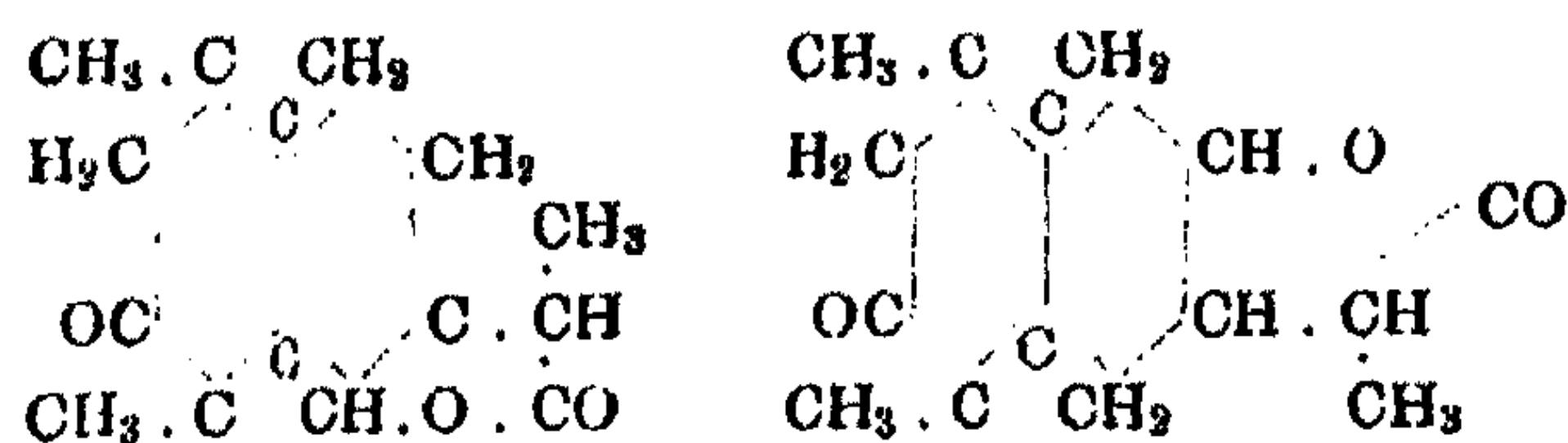
¹⁾ Diese Berichte 26, 2506.

²⁾ Rend. Acc. d. Lincei 1893, I. Sem. 492, II. Sem. 175, diese Berichte 26, 1373.

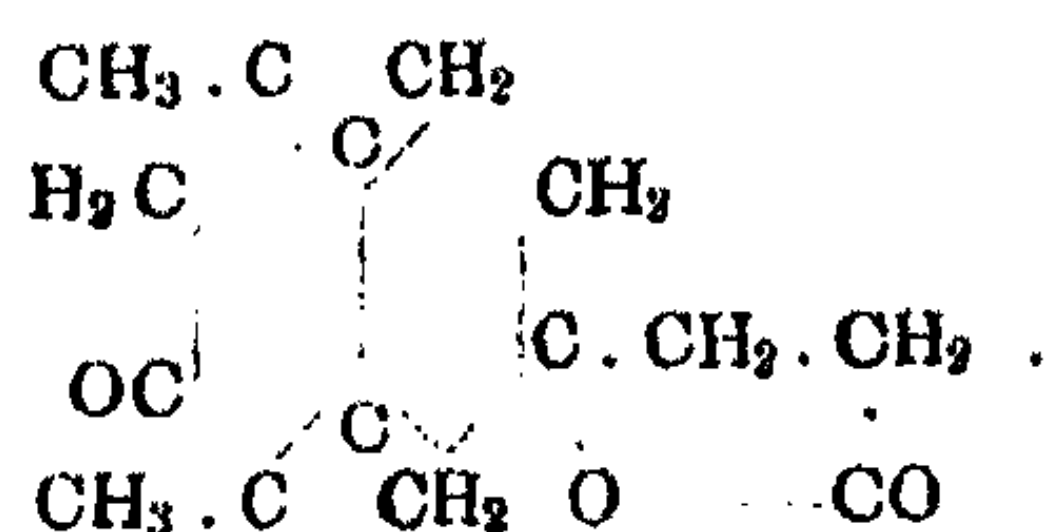
³⁾ Rend. Acc. Lincei 1892, II. Semester 149.

riuges im Santonin zwischen dem Propionsäurereste und dem tetrahydrierten Ringe des Naphtalins stattfindet. Sie bieten aber, wie Herr Prof. Cannizzaro selbst hervorgehoben hat, keinen Stützpunkt, um feststellen zu können, ob solcher Anschluss mit einem in der α - oder in der β -Stellung des hydrierten Naphtalinkerns befindlichen Hydroxyl stattfindet.

Bis jetzt also haben die beiden folgenden Formeln gleiche Berechtigung:



und noch nicht vollständig ausgeschlossen, obschon sehr wenig wahrscheinlich, ist die andere



Es ist deshalb gleichgültig, ob man sich der einen oder der anderen dieser Formeln bedient, wenn man nur das, was bis jetzt festgestellt ist, ausdrücken will.

Herr Klein, welcher soviel Santonin besitzt, um damit trockene Destillationen auszuführen, konnte viel besser seine Versuche darauf richten, saufte und stufenweise Umsetzungen zu finden, welche die Structur desjenigen Theiles des Santoninmoleküls beweisen, wo sich die Lactonbindung befindet. Er sollte sich dabei aber auch diejenigen Thatsachen vor Augen halten, welche beweisen, dass diese Bindung zwischen dem Propionsäurereste und einem der Kohlenstoffatome des tetrahydrierten Naphtalinringes stattfindet, und ausserdem nicht vernachlässigen, die Wirkung der verschiedenen Derivate auf die Ebene des polarisirten Lichtes zu erklären.

Roma. Istituto chimico. December 1893.

563. Wassily Salonina: Ueber die Einwirkung von Natrium auf γ -Brompropylphenyläther.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine in der soeben erscheinenden Publication von Hrn. Robert Funk¹⁾ enthaltene Bemerkung über die Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von γ -Chlorpropylphenyläther veranlasst mich, aus meiner noch nicht abgeschlossenen Arbeit einige auf denselben Gegenstand sich beziehende Angaben zu veröffentlichen.

In dem Bestreben, von der Fettsäure ausgehend Hexamethylen (Hexahydrobenzol) C_6H_{12} zu erhalten, versuchte ich ein Hexamethylenglycolderivat durch Einwirkung von Natrium auf γ -Brompropylphenyläther, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2OC_6H_5$, herzustellen; letzterer wurde nach Hrn. Lohmann²⁾ gewonnen, und da er bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne starke Zersetzung siedet, bei einem Drucke von 200 mm destillirt, wobei er zwischen 211–212° ohne jegliche Zersetzung überging. Die Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}OBr$.

Procente: Br 37.2.

Gef. „ „ 36.92, 36.80.

Spec. Gewicht bei 16° = 1.365.

Der so erhaltene Aether, mit der theoretischen Menge Natrium in absoluter Aether- resp. Benzollösung behandelt, ergab neben Bromnatrium und Natriumphenolat eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers, der in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol sich leicht löste, ziemlich schwer dagegen in kaltem Alkohol. Nach einigen wenigen Krystallisationen aus Alkohol wurde der Körper in feinen langen Nadeln, die bei 83° schmolzen, erhalten, und änderte sich bei weiterem Umkrystallisiren sein Schmelzpunkt nicht mehr.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}(OC_6H_5)_2$.

Procente: C 80.0

H 8.15.

Ber. für $C_9H_{10}N$.

Procente: C 80.59,

H 7.46.

Gef. „ „ 79.78, 79.82, 79.90, „ 8.24, 8.28, 8.10.

Die Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung nach Raoult im Apparat von Beckmann (Moleculardepressionconstante für Benzol³⁾ = 50):

Ber. für $C_{18}H_{22}O_2$ 270

„ „ $C_9H_{10}O$ 134

Gefunden 252, 257

Das Ergebniss der Analyse sowie der Moleculargewichtsbestimmung führt somit zu der Formel des Hexamethylenglycoldiphenyläthers, $C_6H_{12}(OC_6H_5)_2$.



¹⁾ Diese Berichte 26, 2570.

²⁾ Diese Berichte 24, 2632.

Hingegen spricht Hr. Robert Funk den aus γ -Chlorpropylphenyläther mit dem Schmelzpunkt 78° erhaltenen, offenbar identischen Körper als Trimethylenphenyläther, $C_3H_5OC_6H_5$, an, was fernerhin durch die Art der Einwirkung von starker Brom- und Jodwasserstoffsäure widerlegt wird. Die Behandlung des Körpers mit starker Bromwasserstoffsäure bei $150 - 160^{\circ}$ in zugeschmolzenen Röhren führt nämlich zu einem Bromderivat, Hexamethylenbromid, $C_6H_{12}Br_2$, welches ungefähr bei $240 - 247^{\circ}$ ohne merkliche Zersetzung siedet. Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}Br_2$.
 Procente: Br 65.57.
 Gef. » » 65.12, 65.25.

Noch leichter (bei $105 - 110^{\circ}$ in zugeschmolzenen Röhren) geht in demselben Sinne die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von statten und liefert als Endproduct $C_6H_{12}J_2$ — eine fast farblose, nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, die aber mit Wasserdämpfen leicht übergeht und bei ungefähr $+2 - 3^{\circ}$ erstarrt; der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle liegt etwa bei $+6 - 7^{\circ}$. Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}J_2$.
 Procente: J 75.14.
 Gef. » » 74.68, 74.86.

Die Moleculargewichtsbestimmung in Benzollösung.

Ber. für $C_6H_{12}J_2$ 338
 Gefunden 326, 316, 312.

Indem ich die vorliegenden Resultate meiner Arbeit veröffentliche, behalte ich mir das Recht vor, diese Frage einem näheren Stadium zu unterwerfen.

Technische Hochschule zu Moskau. 3. December 1893.

564. G. Grassi-Cristaldi: Ueber Santonon.

(Eingegangen am 9. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft dieser Berichte (S. 2506) veröffentlicht J. Klein in Kürze die von ihm ebenfalls durch die trockene Destillation des Santonons erhaltenen Resultate.

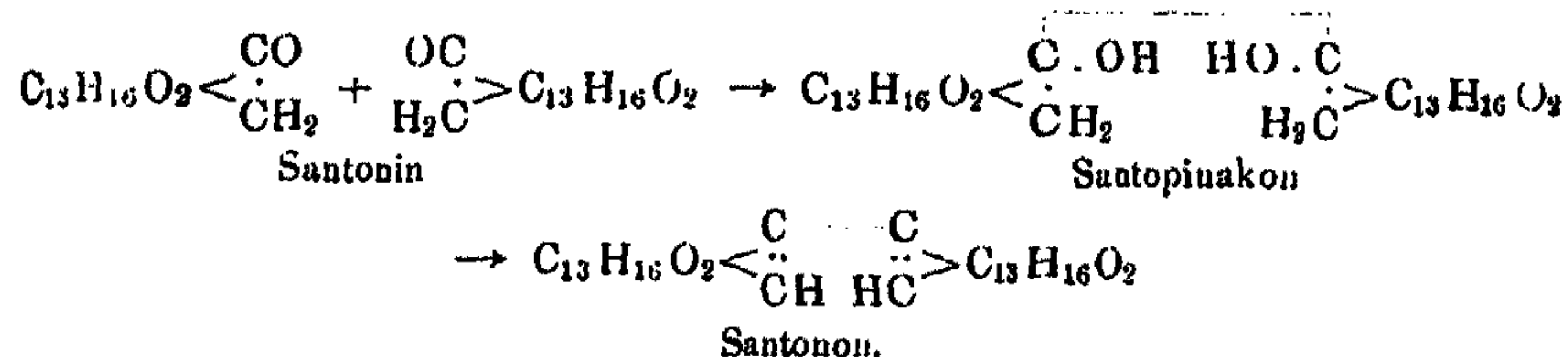
Ich glaube nicht, dass es der Mühe lohnt, sich jetzt mit den Resultaten zu beschäftigen, welche er erlangt zu haben glaubt, aber ich kann mein Erstaunen über seine Beharrlichkeit nicht verleugnen, die Formel $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ an Stelle jener durch mich zuerst bewiesenen und erhaltenen $(C_{15}H_{17}O_2)_2$ dem Santonon beimessen zu wollen.

J. Klein versichert, vermittelt meiner Methode das Santonon vom Schmelzpunkte 223° nicht erhalten zu können, sondern vom Schmelzpunkte 200—201°.

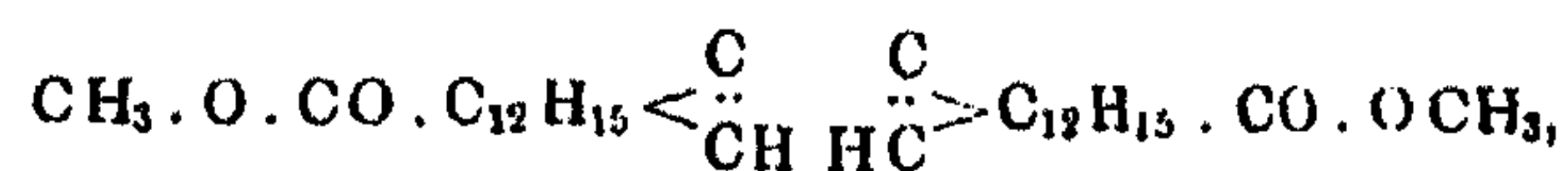
Es scheint auch, als wenn eine von mir nochmals bereitete Probe von Santonon, die ich ihm vorigen August zuschickte, ihn nicht aus seinem Irrthum herausreissen konnte, obgleich ich ihn aufforderte, die Eigenthümlichkeiten dieses Santonons nochmals zu untersuchen und davon eine genaue Elementaranalyse zu machen.

Um daher zu vermeiden, dass Klein's Behauptungen wegen der Constitution der Santoninderivate Verwirrung unter den Chemikern anrichten könnten, halte ich es für angezeigt, diejenigen, welche in dieses Argument eindringen wollen, aufzufordern, meine Original-Mittheilungen zu lesen¹⁾, in denen die mit der gehörigen Sorgfalt gemachten Elementaranalysen der auf das Genaueste und Gewissenhafteste gereinigten Substanzen zu finden sind.

Diese Analysen, das ganze Verhalten der Santonone und die Aehnlichkeit dieser mit den Hyposantoninen, führte zu der Annahme, dass das Santonin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Pinakon-Condensation erleidet, dargestellt durch folgende Formeln:



Dass das Santonon keine lactidartige Beschaffenheit hat¹⁾, wurde durch Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung (Methylalkohol²⁾) bewiesen, die zum Methyläther,



einer dem Santonon isomeren Säure, führt:



über dessen moleculare Grösse kein Zweifel herrschen kann in Folge

¹⁾ Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, Santonone ed Isosantonone. Gazz. chim. ital., Vol. 22, parte 11, pag. 123. — Azione dell'acido cloridrico sui santononi. Acido bis. diidrosantinico. Gazz. chim. ital., Vol. 23, pag. 58.

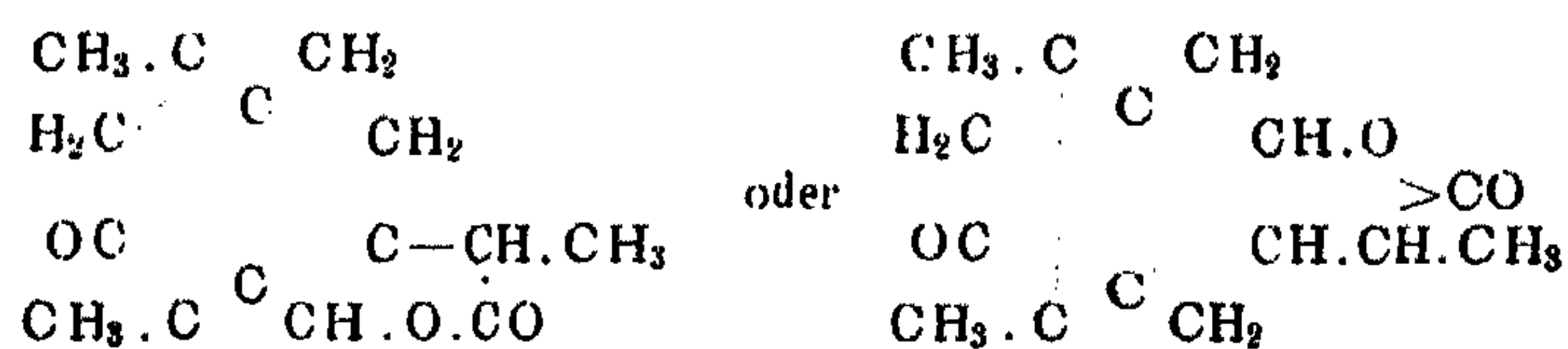
²⁾ J. Klein, Arch. d. Pharm. 230, Heft 7. 511.

³⁾ Gazz. chim. ital., Vol. 23, pag. 60.

der durch mich berichteten Resultate der Bestimmungen des Moleculargewichts nach der Gefriermethode.

Ueberdies wird die Vereinigung der beiden Moleküle, welche durch zwei Kohlenstoffatome mit Ketonfunction erfolgt, durch die Thatsache bewiesen, dass man mittelst trockener Destillation des Baryumsalzes einer Säure, welche durch Oxydation des Santonons entsteht, bald das Dixylyl, bald das Diphenyl erhält¹⁾, je nachdem die oxydirende Einwirkung mehr oder weniger verlängert wurde.

Auch wenn ich die unbestreitbaren Resultate, welche Prof. Cannizzaro bei dem Studium der Photosantonensäure erhalten²⁾ und die durch Gucci und mich³⁾ aus dem Studium der Santoninderivate abgeleiteten Conclusionen ausser Acht liesse, würde obige Thatsache nochmals beweisen, dass der Ketonsauerstoff des Santonins sich in dem dimethylirten Ringe des Naphtalinkerns befindet und dass folgendes die Formel ist, welche die bis jetzt bekannten Thatsachen darstellt:



Doch will ich nicht unterlassen, die Bemerkung des Prof. Cannizzaro zu erwähnen, dass noch die Stellung der Lactonbindung im Ringe, welcher den Propionsäurerest enthält, zu bestimmen übrig bleibt.

Und auf diesen Endzweck sind in unserem Institute die schon begonnenen Studien über die Santoninderivate gerichtet.

Roma. Istituto chimico della R. Università. December 1893.

¹⁾ Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici, Bi-p-xilile e Bifenile. Gazz. chim. ital., Vol. 23, pag. 306.

²⁾ R. Accademia dei Lincei. Rendiconti. Anno 1892. 2. semestre. pag. 149.

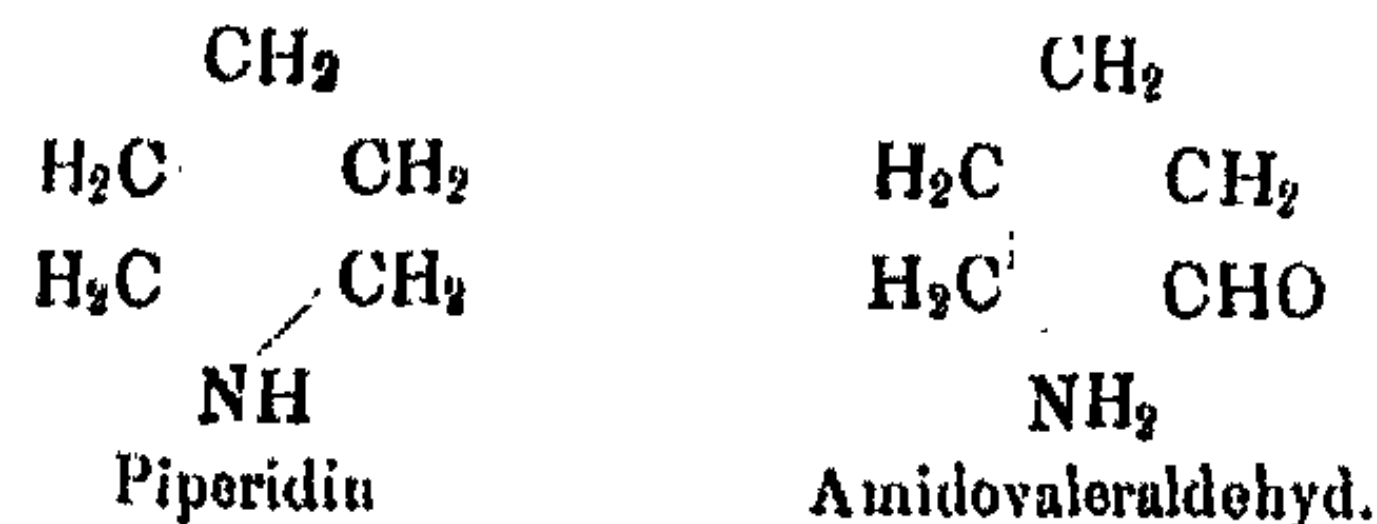
³⁾ P. Gucci e G. Grassi-Crisaldi, Sopra alcuni derivati della santonina. Gazz. chim. ital., Vol. 22, pag. 1—55.

565. Richard Wolfenstein: Oxydation des Piperidins und des «Pipicolins mit Wasserstoffsperoxyd. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 13. November.)

Aus einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung berechneter Mengen Wasserstoffsperoxyd auf Piperidin der Amidovaleraldehyd entsteht:



Was zunächst seine Reindarstellung betrifft, so habe ich neuerdings dazu seine Eigenschaft, auch aus saurer Lösung mit Aether extrahirt zu werden, erfolgreich benutzt. So habe ich den Aldehyd in demantglänzenden Krystallen erhalten, die bei 39° C. schmelzen und bei 55 mm Druck von 110–111° sieden. Bei der Destillation im Atmosphärenraum zersetzt er sich etwas; auch liegt dabei die stete Gefahr vor, dass er sich unter Wasserabspaltung in das l. c. erwähnte Tetrahydropyridin umsetzt.

Mit Phenylhydrazin bildet der Amidovaleraldehyd ein Hydrazon. Behandelt man ein moleculares Gemenge von Amidovaleraldehyd und Phenylhydrazin mit so viel Essigsäure, als zur Bildung der essigsauren Salze nöthig ist, so scheiden sich aus der syrupdicken Flüssigkeit nach einigen Tagen Krystalle ab, die mit Aetheralkohol gewaschen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 130° schmelzen und sich bei der Analyse als das essigsaure Hydrazon des Amidovaleraldehyds erwiesen.

Analyse: Ber. für C₁₁H₂₁N₃O₇.

Procente: N 16,7.

Gef. » » 16,9.

Es ist bemerkenswerth, dass hierbei durch die im Aldehyd befindliche Amidogruppe das Hydrazon zur Bildung eines essigsauren Salzes befähigt wird.

Lässt man auf Piperidin mehr Wasserstoffsperoxyd einwirken, als zur Bildung des Amidovaleraldehyds nöthig ist, so lassen sich aus dem Reactionsproduct ausser der schon erwähnten¹⁾ Glutarsäure auch flüchtige Fettsäuren in erheblichen Mengen gewinnen, und zwar Ameisensäure und Buttersäure. Diese beiden konnten durch die ver-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2777.

schiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze in verdünntem Alkohol von einander getrennt werden.

Analyse: Ber. für HCO_2Ba .

Procente: C 10.6, H 0.88, Ba 60.3.
Gef. » » 10.4, » 1.1, » 60.3.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ba}$.

Procente: C 30.8, H 4.5.
Gef. » » 30.5, » 4.3.

Der Amidoaldehyd, der sich einerseits so leicht bis zu den Fettsäuren oxydiren lässt, kann aber auch durch Reductionsmittel quantitativ wieder in Piperidin zurückverwandelt werden und stellt so in charakteristischer Weise ein Bindeglied zwischen der Fettreihe und Pyridinreihe dar. 2 g salzsaurer Amidovaleraldehyd, in 50 g Wasser gelöst, werden unter allmählichem Hinzufügen von 7 g Zink und der nöthigen Menge Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Wasserdampf übergetrieben, das basische Destillat salzsauer gemacht, eingedampft und das salzsaure Salz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt. Schmp. 243.5°C .

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Procente: C 49.4, H 9.8.
Gef. » » 49.5, » 9.7.

Hierbei will ich bemerken, dass auch das Oxynicotin, dessen sonstige Analogie zum Amidovaleraldehyd schon früher¹⁾ hervorgehoben wurde, durch dasselbe Reductionsmittel zum Nicotin²⁾ reducirt werden kann.

Salpetersäure bildet, mit dem Amidovaleraldehyd in molecularem Verhältnisse zusammengebracht, ein salpetersaures Salz. Im geringsten Ueberschuss aber wirkt die Salpetersäure intensiv oxydirend ein; unter Entwicklung von salpetriger Säure entsteht dabei Bernsteinsäure, die aus ihrem Verhalten und aus der Analyse als solche erkannt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$.

Proc.: C 40.6, H 5.08.
Gef. » » 40.3, » 5.03.

«Piperidinsulfosäure. — Fügt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Amidovaleraldehyd (2 g) eine concentrirte filtrirte Lösung von Natriumbisulfit (2 g), so tritt Erwärmung ein, und nach einigen Stunden scheiden sich prismatische Nadeln ab. Diese werden auf der Saugpumpe abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt (1 g).

¹⁾ Diese Berichte 25, 2777.

²⁾ Pinner, Arch. f. Pharm. 1893, 376.

Diese Krystalle haben ihr Reduktionsvermögen gänzlich eingebüsst, sind nicht im Stande, die geringste Menge Jodstärkeblau zu entfärben, mit Chlorbaryum geben sie erst nach dem Kochen mit rauchender Salpetersäure einen Baryumsulfatniederschlag. Durch alle diese Reactionen charakterisiren sie sich als eine Sulfosäure, die sich nach der Analyse als Piperidinsulfosäure erwies. In Uebereinstimmung damit bildet sie eine Nitrosoverbindung. Die Säure schmilzt bei 180°.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}NSO_2$.

Procente: C 36.3, H 6.7, N 8.4, S 19.4.

Gef. » » 36.5, » 6.6, » 8.2, » 19.7.

Versetzt man den freien Amidovaleraldehyd mit Natriumbisulfatlösung, so scheidet sich das in Wasser äusserst leicht lösliche Natriumsalz der Sulfosäure ab.

Oxydation des α -Pipicolins mit Wasserstoffsperoxyd.

Das hierzu verwandte α -Pipicolin sott innerhalb eines Grades von 118—119° bei 753 mm und war nach der Ladenburg'schen Reduktionsmethode aus einem α -Picolin gewonnen, welches durch fractionirte Destillation und Hindurchführung durch das Quecksilbersalz gereinigt war. Zur Oxydation wurden je 30 g α -Pipicolin mit 800 g dreiprocentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt; das ist ein Drittel mehr, als zur theoretischen Einführung eines Atoms Sauerstoff in das Piperidinmolekül nöthig ist. Zuerst tritt eine lebhaft Reaction ein, die sich durch Sauerstoffentwicklung äussert. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist das Wasserstoffsperoxyd verbraucht und der Geruch nach Pipicolin fast ganz verschwunden. Durch das Reactionsproduct wird dann ein Dampfstrom geleitet und das alkalische, kräftig reducirende Destillat mit Salzsäure eingedampft. Daraus resultirt ein Syrup, der auch beim längeren Verweilen im Exsiccator nicht krystallisirt. Zur Gewinnung der freien Base aus dem so erhaltenen salzsauren syrapösen Salz wird dasselbe in wenig Wasser aufgenommen, zur theilweisen Abstumpfung der Salzsäure Natronlauge hinzugefügt und mit Aether extrahirt. Durch diese Extraction in saurer Lösung wird die neugebildete schwache Base vom unveränderten α -Pipicolin quantitativ getrennt. Es wurden 9 g einer Verbindung gewonnen, die bei 60 mm Druck von 116—117° unzersetzt destillirt. Die Analyse des Destillats ergab:

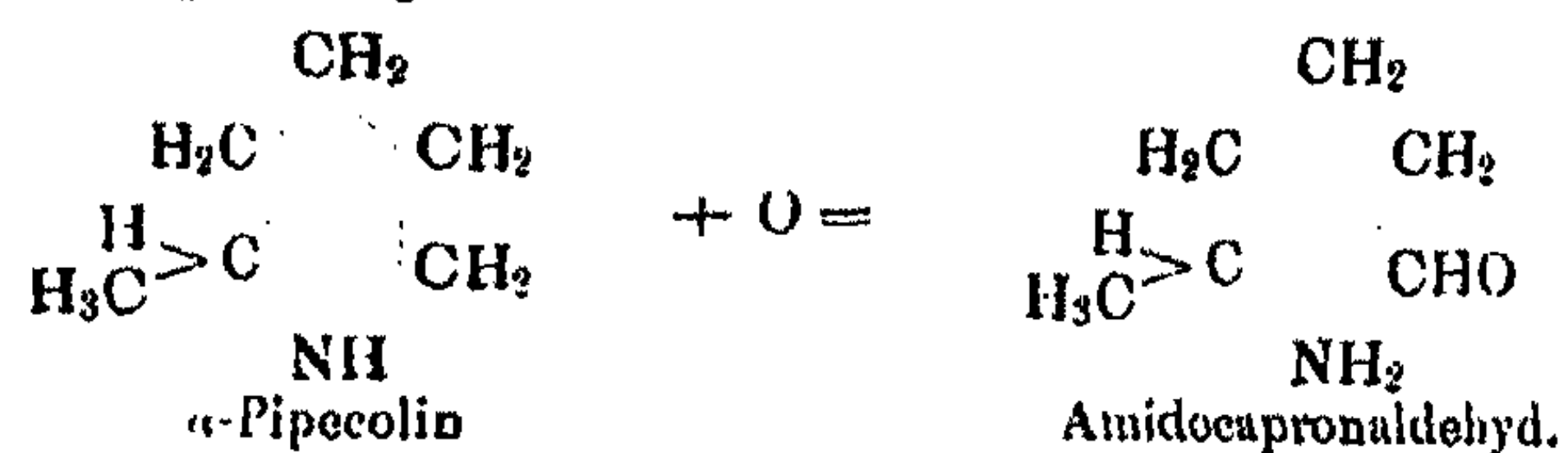
Analyse: Ber. für $C_5H_{13}NO$.

Procente: C 62.6, H 11.3, N 12.1.

Gef. » » 62.9, » 10.9, » 12.4.

Die Base übt dieselben Reduktionswirkungen aus, wie der Amidovaleraldehyd, hat einen, demselben ganz ähnlichen Geruch und zeigt in ihrem übrigen Verhalten auch die grösste Analogie mit dem-

selben. Dieser Amidocapronaldehyd ist aus dem α -Pipicolin durch Ringsprengung in folgender Weise entstanden:



Das salzsaure Salz des Amidocapronaldehyds schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aceton-Alkohol bei 116° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NOHCl}$.

Procente: C 47.5, H 9.2, N 9.2, Cl 23.4.

Gef. » 47.7, » 9.1, » 9.4, » 23.2.

Dieses salzsaure Salz ist aber im krystallisirten Zustande nur dann zu erhalten, wenn man den reinen Amidoldehyd mit Salzsäure rasch eindampft, während beim längeren Eindampfen nur ein syrupöses Salz entsteht. Da bei der Gewinnung des salzsauren Amidocapronaldehyds aus dem ursprünglichen Reactionsproduct das Eindampfen, wegen der grossen Wassermenge, stets längere Zeit in Anspruch nahm, so war das salzsaure Salz auch immer syrupös. Nun wurde, in dem Bestreben, aus diesem Syrup doch Krystalle zu erhalten, derselbe auf dem Wasserbade noch längere Zeit erwärmt und mit Alkohol behandelt. Bei einem solchen Versuche schieden sich beim Erkalten auch Krystalle ab; zugleich aber war die reducirende Wirkung der ganzen Masse verschwunden.

Diese Erscheinung liess sich nur durch eine spontane Ringschliessung des Amidocapronaldehyds unter Wasseraustritt erklären.

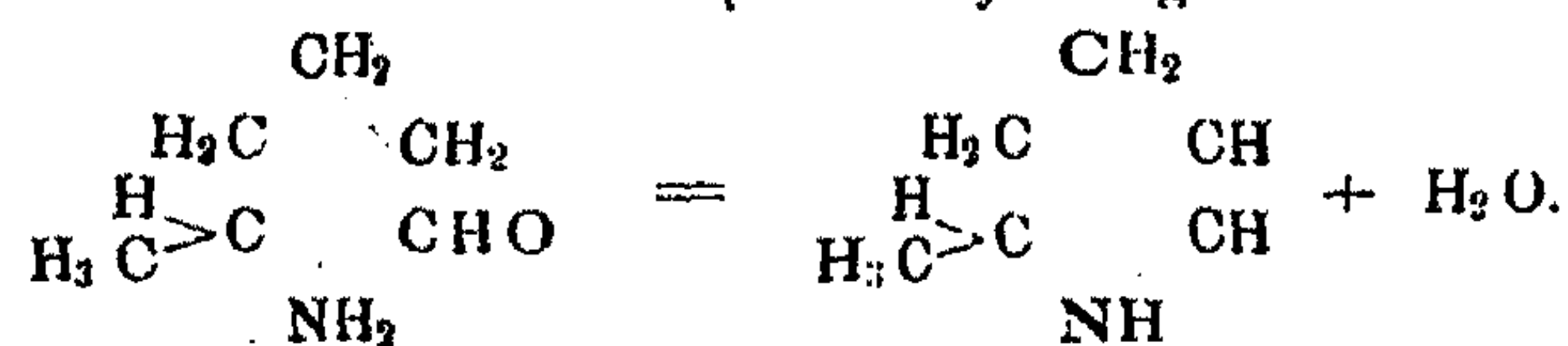
Zur Untersuchung der so entstandenen Base wurde der dunkel gefärbte Krystallbrei mit Wasser aufgenommen, durch Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahirt und der getrocknete ätherische Auszug, nach dem Verdunsten des Aethers, der fractionirten Destillation unterworfen. Die Base sott von $118-130^\circ$. Da die ersten Anthelle noch unverändertes α -Pipicolin enthalten mussten, wurde nur die von $123-130^\circ$ übergegangene Portion nochmals destillirt, die jetzt den Siedepunkt $124-127^\circ$ zeigte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Procente: C 74.2, H 11.3, N 14.4.

Gef. » 73.9, » 11.6, » 14.4.

Das so entstandene secundäre Tetrahydro- α -picolin oder α -Pipicolin leitet sich vom Amidocapronaldehyd folgendermassen ab:



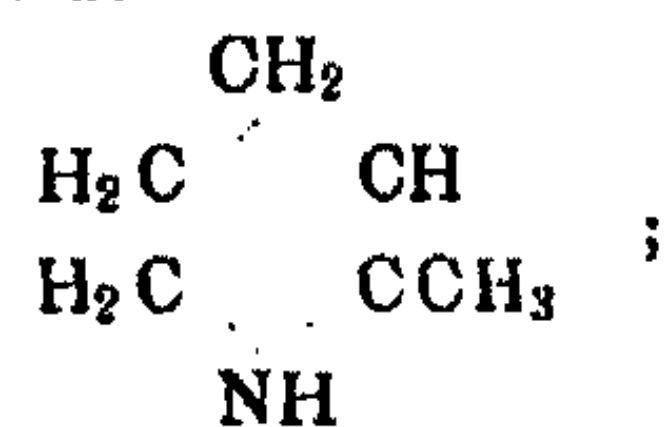
Diese Ringschliessung, die, wie wir soeben gesehen haben, ohne besonderen äusseren Einfluss vor sich gehen kann, lässt sich aber jederzeit bewirken, wenn man den trockenen Amidocapronaldehyd mit festem Kali über freier Flamme destillirt. Es tritt dabei eine Reaction ein, die sich durch Aufwallen der Flüssigkeit und weiteres Ueberdestilliren der Base auch ohne weitere Erwärmung äussert. Zur quantitativen Umwandlung in das Tetrahydropicolin muss der Amidocapronaldehyd noch zweimal über Kali destillirt werden. Die Base siedet dann von 123.5—125.5° C. bei 750 mm. Sie steht in ihrem Geruche zwischen dem α -Picolin und α -Pipecolin.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}N$.

Procente: C 74.2, H 11.3.
Gef. » » 74.1, » 11.7.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 204° und krystallisirt in weissen Nadeln; das Pikrinsalz fällt ölig aus.

Ein Tetrahydropicolin secundärer Natur hat bereits Ladenburg¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf α -Pipecolin dargestellt, während Lipp²⁾ zu einem solchen durch Behandlung von Brombutylenmethylketon mit Ammoniak gelangte. Das Lipp'sche Pipecolein unterscheidet sich von den beiden anderen durch seinen hohen Siedepunkt. Das hier neu erwähnte Pipecolein ist im Geruch milder, wie das Lipp'sche, auch sind die Eigenschaften der oben angegebenen Salze von denjenigen der Lipp'schen Base verschieden. Diese Unterschiede finden ihre Begründung in der verschiedenen Structurformel der beiden Pipecoleine. Nach seiner Bildungsweise kommt dem Lipp'schen Pipecolein folgende Formel zu:



der Ort der doppelten Bindung ist aber ein anderer, wie bei dem hier besprochenen Pipecolein. Mit diesem letzteren ist wohl auch das Ladenburg'sche, seinem Siedepunkte nach, identisch.

Aus dem ursprünglichen Reactionsproduct bleibt nach dem Abdestilliren des Amidocapronaldehyds ein dunkel gefärbter, äusserst hygroskopischer Rückstand von schwach saurer Reaction. Die verschiedensten Bemühungen, daraus analysenfähige Körper zu bekommen, misslangen; nur durch Chloroform konnte ein Syrup entzogen werden, aus dem sich allmählich Krystalle abschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aceton bei 103.5° C. schmelzen, in sternförmig gruppirten Nadelchen erscheinen und sauer reagiren.

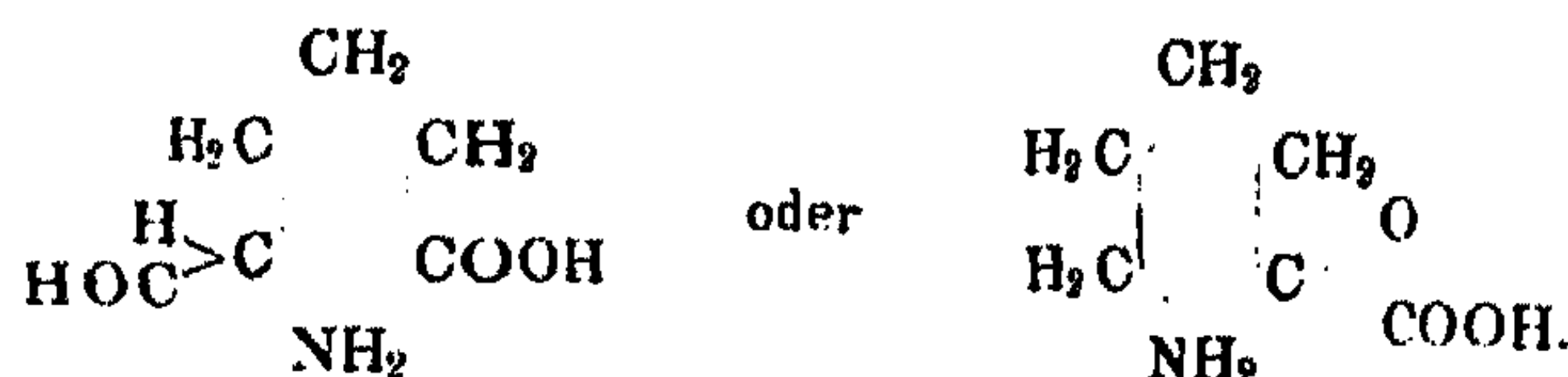
¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 20, 1645.

²⁾ Lipp, diese Berichte. 25, 2190.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO_3$.

Procente: C 49.6, H 7.5, N 9.6.
Gef. » » 49.7, 49.7, » 7.2, 7.3, » 9.9.

Diese, nur in geringer Menge auftretende Säure ist als Aldehyd- oder Ketosäure zu betrachten:



Behandelt man das α -Pipicolin mit mehr Wasserstoffsperoxyd, als zur Bildung des Amidocapronaldehyds benöthigt wird, so wird dieser leicht weiter oxydirt. Das ist auch der Grund, weshalb die mannigfachen Versuche, eine bessere Ausbeute am Amidoaldehyd zu erhalten, nur einen geringen Erfolg hatten, da die Sprengung des Pipicolinringes durch Wasserstoffsperoxyd schwieriger vor sich geht, als die Weiteroxydierung des gebildeten Aldehyds. Bei genügend langer Einwirkungsdauer nimmt das Reactionsproduct stark saure Eigenschaften an und es sind dann in reichlicher Menge stickstofffreie Säuren entstanden. So lassen sich aus dem mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Einwirkungsproduct des Wasserstoffsperoxyds auf Pipicolin Ameisensäure und Essigsäure übertreiben. Die sauren Destillate werden an Baryhydrat gebunden, die wässrige Lösung eingeeengt und die Baryumsalze durch Alkohol gefällt. Dieses Baryum-salz charakterisirt sich als ein Gemenge von essigsaurem und ameisen-saurem Baryum; es hat einerseits stark reducirende Eigenschaften, andererseits bildet es mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure den Essigäther, etc.

Analyse: Ber. für $HCOO_{1/2}Ba$.

Procente: Ba 60.3,

Ber. für $C_2H_3O_2_{1/2}Ba$.

Procente: Ba 53.7,

Gef. » » 55.9.

Der Destillationsrückstand dieser flüchtigen Säuren wurde mit Baryhydrat von freier Schwefelsäure befreit und das Filtrat vom Baryumsulfat auf dem Wasserbade eingeeengt. Es hinterblieb ein Syrup, aus dem sich allmählich Krystalle abschieden, die zur Reinigung auf Thon gestrichen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt bei 182° schmolzen und sich als Bernsteinsäure erwiesen.

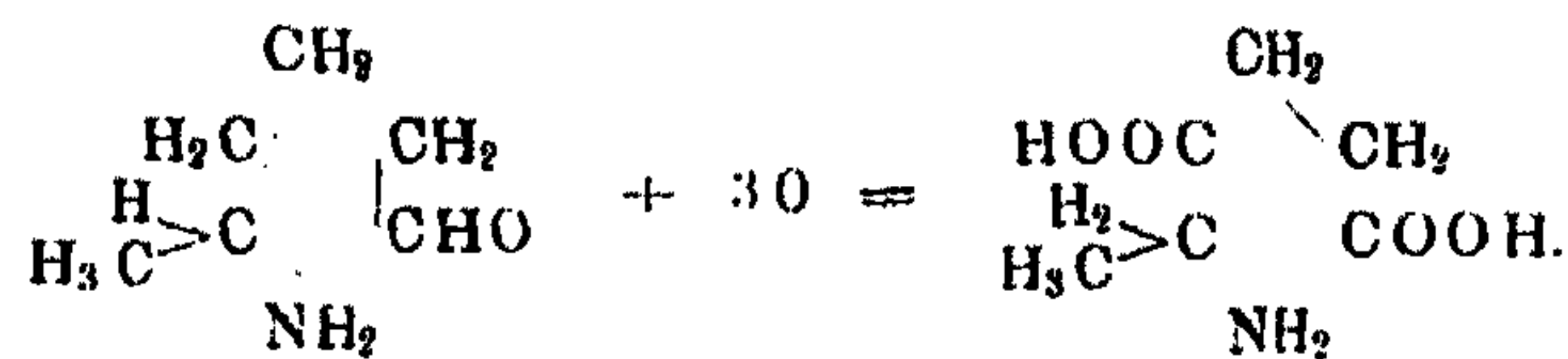
Analyse: Ber. für $C_4H_6O_4$.

Procente: C 40.6, H 5.1,

Gef. » » 40.59, » 5.08.

Beim α -Pipicolin war es also nicht möglich, eine noch alle sechs Kohlenstoffatome enthaltende Säure, entsprechend der Bildung

der Glutarsäure aus dem Piperidin, zu erhalten. Das Vorhandensein der Essigsäure, die unter den Oxydationsproducten des Piperidins hinwiederum nicht bemerkt wurde, lässt vielmehr darauf schliessen, dass der Amidocapronaldehyd durch Wasserstoffsperoxyd eine Spaltung im folgenden Sinne erfährt:



α -Picolin zeigt sich gegen Wasserstoffsperoxydeinwirkung viel widerstandsfähiger, wie das α -Pipecolin. Selbst bei langer Einwirkungsdauer bleibt es zum Haupttheil unverändert, nur ein kleiner Theil wird zur Ameisensäure oxydirt.

Vorversuche, die mit dem Coniin und β -Pipecolin gemacht wurden, stellten eine ähnlich leichte Aufspaltbarkeit der Ringe fest, wie beim α -Pipecolin.

Wir sehen also, dass die Amidoaldehyde, von denen mehrere auch von E. Fischer¹⁾ auf anderem Wege erhalten wurden, die wahren Bindeglieder zwischen der Fettsäurereihe und den stickstoffhaltigen Ringen, im Speciellen hier mit dem Piperidinring, sind und durch einfache Eingriffe sich in charakteristische Glieder dieser beiden Körperklassen umsetzen lassen. Der Piperidinring ist schon wiederholt durch Oxydationsmittel aufgespalten worden, es ist aber hier ganz besonders auffallend, mit welcher Leichtigkeit das Piperidin durch Einwirkung von dreiprocentigem Wasserstoffsperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in einfache Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure zerfällt und dadurch seinen nahen Zusammenhang zu diesen documentirt. Hierfür spricht aber nicht allein diese Abbaumethode, sondern auch die Synthese von Pyridinderivaten, die im Allgemeinen auf der Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde, Ketone oder Ketosäuren beruht²⁾. In noch hellerem Lichte erscheinen diese Beziehungen durch Arbeiten von Schotten³⁾, Bunzel⁴⁾, Aschan⁵⁾ und besonders von Gabriel⁶⁾, aus denen der ausser-

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 92 und 464.

²⁾ Ador und Baeyer, Ann. d. Chem. 155, 294; Pechmann und Stockes, diese Berichte, 19, 2694; Hantzsch, Ann. d. Chem. 215, 1; Pechmann und Welsh, diese Berichte, 17, 2389; Hofmann und Behrmann, diese Berichte, 17, 2681; Ost. J. pr. 29, 65; Guthzeit und Dressel, diese Berichte 22, 1413.

³⁾ Schotten, diese Berichte 21, 2241.

⁴⁾ Bunzel, diese Berichte 22, 1053.

⁵⁾ Aschan, diese Berichte 24, 2445.

⁶⁾ Gabriel, diese Berichte 23, 1769.

ordentlich einfache Uebergang der Amidofettsäuren zu Pyridinderivaten hervorgeht. Wir sind gewöhnt, das Piperidin als den Repräsentanten einer besonders scharf abgeschlossenen Körperklasse anzusehen, hier erscheint es uns aber nur als ein ringförmig constituirtes, durch ein Stickstoffatom geschlossenes Derivat der Fettsäure. Von diesem Gesichtspunkt aus lässt sich auch die Bildung des Pyridinringes in den Alkaloiden auf einfache und natürliche Weise verstehen.

566. F. Kohlrausch: Noch einige Beobachtungen über
Glas und Wasser.

(Eingegangen am 12. December.)

1. Analyse von Glassubstanz, die in kaltem Wasser
gelöst ist.

Eine solche scheint für eigentliche Gläser niemals ausgeführt worden zu sein. Die beiden folgenden Beispiele beziehen sich auf Gläser für chemischen Gebrauch mit extrem grossem bzw. kleinem Gehaltsverhältnis von Alkali zu Kieselsäure.

Aus dem elektrischen Leitvermögen der Lösung, nämlich sowohl aus dem Verhältniss desselben zu der gelösten Menge wie aus dem Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen, ergab sich als wahrscheinlich, dass aus einem Glase, welches ungewöhnlich reich an Kieselsäure ist, von der letzteren relativ ausserordentlich viel gelöst wird¹⁾, während bei anderen Gläsern, wenn auch keineswegs ausschliesslich, doch relativ viel Alkali in Lösung geht.

Um dies direct zu entscheiden, wurden Glaspulver etwa eine Woche lang mit kaltem Wasser ausgelaugt, dann zum Absitzen ruhig in kohlenstoffreier Umgebung hingestellt. Hr. Schirmacher analysirte die Lösungen.

Sehr lösliches alkalireiches Flaschenglas (No. 5 meiner früheren Mittheilung²⁾). 9 g waren mit 250 g Wasser behandelt worden. 220 g der abgossenen klaren Lösung gaben 124 mg Trockensubstanz, der Gehalt der Lösung betrug also $c = 560 \text{ mg/l}$. Das elektrische Leitvermögen der Lösung ($Hg = 10^{10}$) war bei 18° $k = 1650$, also ist $c/k = 0.34$. Hieraus kann man schliessen, dass ein beträchtlicher Ueberschuss von Alkali gegen Kieselsäure zu erwarten ist. Die (mit HCl , NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, AgNO_3 , H_2PtCl_6 ausgeführte) Analyse ergab im Gelösten:

¹⁾ Diese Berichte 24, 3562; Wied. Ann. 44, 614.

²⁾ Wied. Ann. 44, 577.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
in Gewichts-Procenten	39	3.2	0.2	57	1.2
in Aequivalent-Procenten	40	2.0	0.2	57	0.8

Die Zusammensetzung des Glases selbst war

in Aequivalent-Procenten	72	2.1	4.0	20.3	1.3
------------------------------------	----	-----	-----	------	-----

Hiernach ist in dem Gelösten das Alkali etwa dreimal so stark, die Kieselsäure nur etwa halb so stark vertreten wie in dem Glase.

Sehr kieselsäurereiches böhmisches Kaliglas (No. 12 der früheren Mittheilung). 8 g Glaspulver mit 200 g Wasser. Zum vollständigen Absitzen war sechswöchentliches Stehen unter einer filzumbüllten Glocke im ungeheizten Zimmer (8° etwa) nothwendig. Die eine Spur opalisirende Lösung wurde zweimal filtrirt und gab dann aus 143 cem 61.5 mg Trockensubstanz, d. h. einen Gehalt $c = 430 \text{ mg/L}$. Leitvermögen $k = 270$, also $c/k = 1.6$, woraus auf einen erheblichen Ueberschuss von SiO₂ zu schliessen ist. Die Analyse der Trockensubstanz ergab:

	SiO ₂	CaO	Alkali ¹⁾
Gewichts-Procente	68	5	24
Aequivalent-Procente	76	6	18

Das Glas hatte

Aequivalent-Procente	82	7.9	10.3
--------------------------------	----	-----	------

Auch hier ist mehr Alkali und etwas weniger Kieselsäure gelöst, als dem Verhältniss im Glase entspricht; aber der Unterschied ist sehr viel kleiner als bei dem schlechten Flaschenglase. Das Gelöste ist ungefähr ein stärkst-kieselsäurehaltiges Wasserglas. Es bestätigt sich also meine Annahme, dass die Kieselsäure bei der Anwesenheit geringer Mengen von Basen im Glase stark in Lösung geht.

Dass auch verhältnissmässig garnicht so wenig Kalk und vorhin Thonerde in der Lösung gefunden wurde, überrascht im ersten Augenblick. Indessen ist eine Löslichkeit von 3—4 mg, um welche es sich handelt, in 200 g Wasser doch nicht verwunderlich.

Um die von Hrn. Mylius aufgeworfene interessante Frage, wie weit primär nur Alkali gelöst und erst durch das letztere die Kieselsäure nachgezogen wird, durch chemische Analyse zu entscheiden, müsste man in kurzer Zeit hinreichend starke, klare Lösungen erzielen können. Dies wird bei guten Gläsern kaum zu erreichen sein.

Mehr Aussicht auf Erfolg bietet das elektrische Leitungsvermögen der Lösung durch sein eigenthümliches Verhalten gegenüber der Temperatur. Die letztere vermehrt (um 18°) die Leitung von Alkalien in Lösung um etwas weniger als 2 pCt., diejenige von Alkalisilicaten dagegen, je nach der Menge der Kieselsäure, um 2.2—3 pCt. auf 1°.

¹⁾ Der Berechnung der Analyse liegt dasselbe Verhältniss (K : Na = 6.3 : 1) zu Grunde, welches im Glase besteht. Eine Trennung wäre zu ungenau ausgefallen.

Findet man also für den Temperatur-Coëfficienten Werthe, die erheblich grösser sind als 2 pCt., so kann man auf die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von SiO_2 schliessen.

Es ist mir nun nicht gelungen, bei Abgüssen, welche in möglichst kurzer Zeit hergestellt wurden, Temperaturcoëfficienten unter 2.4 pCt. zu erzielen. Von mässig fein zerkleinertem Glase wurden die feinsten Theile zuerst rasch durch vier Auf- und Abgüsse abgeschlämmt, alles innerhalb etwa 4 Minuten; dann gab man einen neuen Aufguss, der nach anfänglichem öfteren Aufschütteln und dann Absitzen des Glases (zusammen etwa 5 Minuten) abgegossen und auf den Temperatureinfluss untersucht wurde. Bei zwei Gläsern mittlerer Güte (No. 1 und 15 der früheren Mittheilung) betrug der letztere 2.6 bezw. 2.7 pCt. Spätere ähnlich erhaltene Abgüsse gaben Zahlen, die bei No. 1 zwischen 2.4 und 2.7 pCt., bei No. 15 zwischen 2.9 und 3.1 pCt. lagen. Die grossen Werthe beziehen sich auf Auslaugungen, welche mehrere Stunden dauerten.

Wenn man hiernach auch nicht entscheiden kann, was in der allerersten Zeit geschieht, so muss man doch schliessen, dass die Kieselsäure nach sehr kurzer Zeit (einige Minuten) bereits erheblich an der Lösung theilhaftig ist. Praktisch genommen muss man also sagen, Kieselsäure löst sich sofort mit dem Alkali auf.

2. Neue Glassätze aus Jena.

Hr. Schott übersandte freundlichst einige Proben interessanter neuer Gläser aus seinem Laboratorium.

Alkalifreies Glas. Dieses Glas ist also principiell neu; es enthält nur Baryum, Zink, Aluminium, dann Kieselsäure und Borsäure. Es überrascht im Gebläse durch die ausnehmend schwache Färbung; es ist glatt biegsam, allerdings schwerer schmelzbar als mittlere Glasarten. Seine Dichte ist 2.85.

Die beiden, etwas verschiedenen Proben sind nach Aequivalentprocenten zusammengesetzt genähert aus

	BaO	ZnO	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2
Glas I	12	4.6	3.3	15	65
» II	12	3.7	3.7	13	68

Jenaer »Gerätheglas«. Es ist dies das in neuester Zeit in Gestalt von Kochflaschen und Bechergläsern in den Handel gebrachte Glas, welches besonders auch gegen Temperaturänderungen wenig empfindlich sein soll.

Um sie mit anderen Gläsern vergleichen zu können, wurden diese Sorten gerade so behandelt, wie meine früheren Beispiele; nämlich es wurde ganz fein zerriebenes Pulver mit der 100fachen Wassermenge geschüttelt und das Leitvermögen der nach und nach entstehenden Lösung (bei 18° ; immer $\text{Hg} = 10^{10}$ gesetzt) bestimmt. Hr. Mac Gregory machte einen Theil dieser Beobachtungen.

Ich setze zum Vergleich die unter denselben Umständen von einigen charakteristischen, bezüglich ihrer Zusammensetzung in meiner früheren Mittheilung nachzusehenden Gläsern bewirkten Leitvermögen daneben.¹⁾

Nach	Alkalifreies Glas		Gerätheglas G	Schlechtes Flaschenglas		Gehlberger Glas No. 11	Jenaer Therm.-Glas No. 7	Böhmisches Kaliglas No. 12
	I	II		No. 5	No. 4			
2 Min.	9	6	22	120	35	55	46	33
1 Stunde	14	11	26	260	44	71	62	41
1 Tag	18	16	33	580	77	104	88	75
6 Tagen	22	18	38	850	99	130	111	97
60 Tagen	(29)	(22)	(die letzte Zeit ruhig gestanden)					

Ein erneuter Wasseraufguss erhielt in:

1 Woche		7		570	30	36	34	42
---------	--	---	--	-----	----	----	----	----

Erwähnt mag hierbei werden, dass die ausgelaugten Pulver des alkalifreien Glases nach längerem Stehen eine sehr feste Kruste am Boden bildeten, so dass die Erklärung des Zusammenbackens durch Alkali jedenfalls nicht immer zutrifft.

Nach obiger Reaction auf das Leitvermögen beurtheilt, sind also die neuen Sorten den älteren weit überlegen, das Gerätheglas 3 mal, das alkalifreie 5 mal. Glas II ist noch weniger löslich als I, was nach seinem geringeren Gehalte an Borsäure von vornherein wahrscheinlich war. Denn die letztere wird bei der Löslichkeit hauptsächlich mitspielen.

Ist nun in dem Gelösten verhältnissmässig viel Borsäure enthalten, welche bekanntlich²⁾ dem Wasser ein geringes Leitvermögen mittheilt, so war freilich zu erwarten, dass die gelösten Mengen sich nicht so günstig darstellen werden, wie die Leitvermögen. Dies bestätigt sich. Neben die nach 2 Monaten Stehens aus den Lösungen der alkalifreien Gläser erhaltenen Mengen Trockensubstanz werden diejenigen der übrigen Gläser nach 2 Wochen gesetzt, alle auf den Gehalt von 1 Liter berechnet.

Glas I	II	G	No. 5.	4.	11.	7.	12.
35	57	(72) ³⁾	1200	220	150	100	260 mg/L.

¹⁾ Diese Berichte 2-4, 3565. Wied. Ann. 4-4, 594, 1891. Auf letzteren Aufsatz beziehen sich die überschriebenen Nummern der Gläser.

²⁾ Bock, Wied. Ann. 80, 631, 1887.

³⁾ Diese Zahl für das »Gerätheglas« ist aus dem nach 6 Tage entstandenen Leitvermögen berechnet unter der Annahme, dass dieses zu der gelösten Menge hier in demselben Verhältniss steht, wie für heiss hergestellte Lösungen weiter unten (folg. Seite) gefunden wird.

Immerhin sind auch diese Resultate für die neuen Gläser günstig, besonders wenn man bedenkt, dass von dem Jenaer Thermometerglase, welches, der gelösten Menge nach, den neuen Gläsern am nächsten steht, relativ viel Alkali in Lösung gegangen ist. Letzteres wird aber für die meisten Zwecke nachtheiliger sein als die Borsäure des alkalifreien Glases.

Haltbarkeit von Wasser in Fläschchen aus Jenaer Gerätheglas. Zwei neue Fläschchen wurden etwa eine Viertelstunde mit Wasser gespült, dann mit sehr reinem Wasser ($k = 1$) gefüllt und blieben bei Zimmertemperatur lose bedeckt stehen. Der Zuwachs des Leitvermögens betrug

nach	2	7	23	62	200 Tagen
1. Flasche	+0.06	0.17	0.20	0.23	0.35
2. »	+0.02	0.04	0.06	0.14	0.30

Dies bedeutet, nach den weiter unten angegebenen Resultaten beurtheilt, für die untere Flasche eine von 1 qdm abgegebene Menge Glassubstanz in mg

0.005	0.01	0.014	0.031	0.066 mg.qdm
-------	------	-------	-------	--------------

Diese Mengen sind noch zweimal kleiner, als bei der besten mir bisher vorgekommenen Flasche, welche letztere obendrein schon lange in Gebrauch gewesen war.

»Gerätheglas« in höherer Temperatur. Natürlich steigt hier die Löslichkeit relativ erheblich, aber im Vergleich mit anderen Gläsern doch weniger stark. Das Glaspulver unter Wasser 3 Stunden auf 60° gewärmt, bewirkte das Leitvermögen $k_{18} = 46$, dann 4 Stunden auf 93° gewesen, 108. Eindampfen der letzteren Lösung nach dem Abklären gab $c = 194$ mg/Liter, also $c/k = 1.8$. Die Substanz war kaum hygroskopisch. Sie enthält jedenfalls Alkali nur in geringen Mengen, was auch die diesbezügliche, von der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführte Bestimmung ergeben hat.

Ein Fläschchen mit Wasser wurde erwärmt, zuerst 16 Stunden auf $50-60^{\circ}$; es waren abgegeben 0.2 mg vom qdm. Weitere zweistündige Erwärmung auf 100° steigerte diese Zahl auf 0.8 mg/qdm. Zwei frische Füllungen wurden dann die erste 11 Stunden auf 100° , die zweite 24 Stunden auf 94° gehalten. Jedesmal kam etwa 0.8 mg/qdm heraus ¹⁾.

Diese Ergebnisse sind ebenfalls erheblich besser als bei anderen mir bekannten Gläsern.

3. Elektrische Isolation von Gläsern.

Dass schlechte Gläser schlecht isoliren, ist eine altbekannte Thatsache; dass es die Faraday'sche Wasserhaut ist, welche im

¹⁾ Ueber die Ableitung dieser Zahlen vergl. die frühere Anmerkung.

Zusammenhänge mit dem Alkali dies bewirkt, haben Warburg und Ihmori eingehend ausgeführt¹⁾. Ich will dem nur hinzufügen, wie sich die Gläser nach dieser Reaction sortiren. Dieselben seien einige Zeit gewässert, mit destillirtem Wasser gespült und an der Sonne, am Ofen oder dergl. getrocknet. Im ersten Anfang isoliren dann alle gut; nach einiger Zeit aber treten bedeutende Unterschiede auf. Ganz schlechte Gläser sind dann daran zu erkennen, dass sie ein Goldblatt-Elektroskop bei einer Luftfeuchtigkeit von 50—60 pCt. fast momentan, bei 40—50 pCt. in kurzer Zeit (etwa 1 bis 2 sec.) entladen. Bei mittleren Gläsern, auch Bleikrystall- und Jen. Thermometerglas verschieben sich diese Zustände auf 70—80 bezw. 60 bis 70 pCt. Gehlberger Glas isolirte bis 40 pCt. vollkommen, bei 60 pCt. noch recht gut und entlud selbst bei 80 pCt. erst in einigen Sekunden. Bei böhmischem Kaliglas, welches wenigstens bezüglich der gelösten Alkalimenge zu den guten Gläsern zu rechnen ist, traten die ersten Spuren der Leitung oberhalb 50 pCt. ein und bis 75 pCt. war die Isolation noch eine recht gute. Obenan stand das Jenaer alkalifreie Glas, welches bis über 60 pCt. vollkommen und selbst bei 80 pCt. noch recht gut isolirte.

Es wäre recht zu wünschen, dass das letztgenannte Glas wenigstens für einige Zwecke im Handel zugänglich gemacht würde.

Strassburg, 10. December 1893.

567. Paul Duden: Ueber das Dinitromethan.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. December.)

Von den Nitrosubstitutionsproducten der Fettreihe ist das Dinitromethan bisher in freiem Zustand nicht bekannt geworden.

Nach den Angaben Chancel's²⁾ entsteht zwar bei der Destillation von Aceton mit concentrirter Salpetersäure eine ölige, leicht zersetzliche Säure, der er auf Grund der Analyse des Silbersalzes die Formel des Dinitromethans beilegt. Diese Angabe ist indess, wohl wegen ihrer Unbestimmtheit, nicht in die chemischen Handbücher aufgenommen worden³⁾. Auch haben neuere Forscher⁴⁾ die Einwirkung

¹⁾ Warburg und Ihmori, *Wiedem. Ann.* 27, 481, 1886.

²⁾ *Compt. rend.* 86, 1405 und Jahresbericht für 1878, 694.

³⁾ Vergl. Beilstein's Handbuch III. Aufl. 1, 203. Siehe auch diese Berichte 25, 2635.

⁴⁾ Behrend und Schmitz, *Ann. d. Chem.* 277, 314; Hell und Kitrowsky, diese Berichte 24, 979.

von Salpetersäure auf Aceton unter den verschiedensten Bedingungen studirt, ohne in den dabei erhaltenen Producten Dinitromethan nachweisen zu können. Jedenfalls eignet sich diese sehr stürmische Reaction nicht zur Darstellung des, wie ich unten zeigen werde, ausserordentlich unbeständigen Dinitromethans.

Das Kaliumsalz dieser Verbindung erhielt Villiers ¹⁾ beim vorsichtigen Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung des Kaliumbromdinitromethans, sowie in Form eines Doppelsalzes mit Kaliumsulfat, beim Zusammenreiben des Kaliumbromdinitromethans mit gepulvertem Kaliumsulfat. Nach seinen Angaben ist das Kaliumdinitromethan eine sehr unbeständige Verbindung, die sich schon im Laufe weniger Tage unter Bildung von Bicarbonat zersetzt. Concentrirte und verdünnte Säuren sollen es unter Explosion zerstören.

Dem ganz reinen Salz kommt indess diese leichte Zersetzlichkeit nicht zu. Es lässt sich an der Luft monatelang ohne Veränderung aufbewahren, und nur im geschlossenen Gefäss beginnt nach einiger Zeit eine oberflächliche Zersetzung, die sich durch Dunkelfärbung der Krystalle und Bildung von Ammoniak bemerkbar macht. Zu seiner Darstellung eignet sich am besten die Reduction des Dibromdinitromethans mit einer stark alkalischen Arsenigsäurelösung.

Folgendes Verfahren liefert etwa 70 — 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem bromfreiem Kaliumsalz:

2 Theile Dibromdinitromethan, dargestellt durch Destillation von Tribromanilin mit concentrirter Salpetersäure ²⁾ und gereinigt durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf, werden in kleinen Portionen zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Theilen arseniger Säure und 6 Theilen Aetzkali in 6—8 Theilen Wasser zugefügt. Unter starker Erwärmung löst sich das Oel, während sich das Kaliumsalz des Monobromdinitromethans am Boden des Gefässes als gelbe Krystallmasse ausscheidet. Gleichzeitig beginnt auch die Reductionswirkung der arsenigen Säure und die Bildung des viel heller gefärbten Kaliumdinitromethans. Ist alles Dibromdinitromethan eingetragen, so lässt man unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen und erwärmt schliesslich kurz am Rückflusskühler. Unter lebhafter Erwärmung vollzieht sich die Reduction, die ausgeschiedenen Kaliumsalze gehen in Lösung und der stechende Geruch des Dibromdinitromethans verschwindet, während gleichzeitig Ammoniak entweicht.

Nach dem Abkühlen fällt das Kaliumdinitromethan als hellgelbes Krystallpulver aus und wird durch zweimalige Krystallisation aus wenig kochendem Wasser völlig rein erhalten.

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 41, 282, 43, 322.

²⁾ Diese Berichte 15, 471.

Analyse: Ber. für $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{K}$.

Prozente: C 8.33, H 0.69, N 19.44, K 27.08.

Gef. » » 8.39, » 0.99, » 19.1, » 26.92.

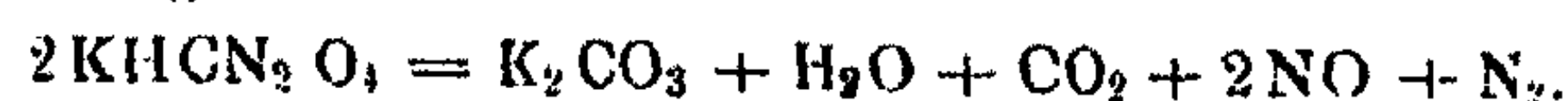
Das Salz krystallisirt in prächtigen derben Prismen, die dem monoklinen System¹⁾ angehören.

Löslichkeit in Wasser:

1 Theil Salz löst sich in 43 Theilen Wasser von 15°,
 » » » » » 1.9 » » » 100°.

Die wässrige Lösung reagirt neutral.

In der Capillare erhitzt, verpufft es lebhaft bei ca. 205°. Um die hierbei entstehenden Producte zu untersuchen, wurden 0.1—0.2 g des Salzes in einem mit Kohlensäure gefüllten geschlossenen Glasrohr, das an beiden Enden capillar ausgezogen war, durch Erhitzen mit freier Flamme zum Verpuffen gebracht und das gebildete Gas durch einen Kohlensäurestrom in ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer übergetrieben. Es erwies sich als ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxyd, während im Rückstand neben Carbonat Kaliumnitrit nachzuweisen war. Die Zersetzung entspricht mithin wohl annähernd der Gleichung:



Einwirkung verdünnter Säuren auf das Kaliumdinitromethan.

Concentrirte und mässig verdünnte Säuren zersetzen das Kaliumdinitromethan bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Bildung nitroser Dämpfe, während bei Anwendung sehr stark verdünnter Säuren ein Theil des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird. Operirt man dagegen in der Kälte, so gelingt die Abscheidung des Dinitromethans, ohne dass eine Spur Gasentwicklung eintritt.

Zu seiner Gewinnung wird das Kaliumsalz am besten in wenig Eiswasser suspendirt, mit Aether überschichtet und tropfenweise unter gutem Umschütteln kalte verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis die Lösung farblos geworden ist. Die mit Chlorecalcium sorgfältig getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten in der Kälte das Dinitromethan als schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlich säuerlichem Geruch, das sich indess schon bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Die Verbindung ist so unbeständig, dass sie in unverdünntem Zustand überhaupt nicht lange aufgehoben werden kann. Selbst in ein Glasrohr eingeschmolzen, zersetzt sie sich nach kurzer Zeit zu gasförmigen Producten, während gleichzeitig geringe Spuren eines

¹⁾ Eine genauere Krystallbestimmung vordanke ich Herrn Professor Dr. Kalkowsky.

festen Körpers hinterbleiben. Dagegen ist ihre ätherische oder Benzol-lösung beliebig lange haltbar, beim Kochen verflüchtigt sich das Dinitromethan sogar unzersetzt mit den Benzoldämpfen. Auch mit Wasserdämpfen geht ein kleiner Theil unverändert über. In einer Kältemischung ist es bei -15° noch nicht erstarrt.

Die grosse Unbeständigkeit des Dinitromethans erscheint sehr auffallend gegenüber den Eigenschaften der beiden höheren Homologen. Letztere sind nach ter Meer²⁾ ölige Flüssigkeiten, die bei 185° resp. 189° unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren. Es erinnert diese grosse Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften von Dinitromethan und Dinitroäthan an die ähnliche Erscheinung beim Formaldehyd und Acetaldehyd.

Bei der leichten Zersetzlichkeit der Substanz, welche sich in einer Kältemischung längere Zeit unverändert erhält, bei Zimmertemperatur indess, wie erwähnt, schon nach einigen Minuten sich zersetzt, musste ich auf eine Kohlenwasserstoffbestimmung verzichten. Dagegen konnte der Stickstoffgehalt annähernd bestimmt werden bei Anwendung eines Kunstgriffes. Das stark abgekühlte Dinitromethan wurde rasch in ein Gläschen eingewogen und darauf sofort mit wenig Aether verdünnt. Diese Lösung wurde dann ins Verbrennungsrohr eingebracht. Es wurden so 25.63 pCt. Stickstoff gefunden, während sich für die Formel des Dinitromethans 26.98 pCt. berechnen. Ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel wurden selbst bei raschem Arbeiten 6—8 pCt. Stickstoff zu wenig gefunden.

Dass in dieser leicht zersetzlichen Verbindung wirklich das freie Dinitromethan vorliegt, geht mit Sicherheit aus ihren Reactionen hervor. Beim Uebergiessen mit Bromwasser wird sie in das Dibromdinitromethan zurückverwandelt, das sich sofort durch seinen charakteristischen stechenden Geruch verräth und leicht durch Ueberführung in das gut krystallisirende Kaliumsalz des Monobromdinitromethans identificirt werden kann. Man erhält ferner durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Dinitromethans mit Metallhydroxyden und Carbonaten — die Säure vermag Kohlensäure, schweflige Säure und salpetrige Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen — eine Reihe gut charakterisirter Salze, die scharfe analytische Zahlen liefern.

Das Kaliumsalz, aus der Säure dargestellt, zeigt die Eigenschaften und Zusammensetzung des direct durch Reduction des Dibromdinitromethans erhaltenen Salzes.

Analyse: Ber. für $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{K}$.

Procente: K 27.08.

Gef. » » 26.92.

²⁾ Ann. d. Chem. 180, 1.

Das Ammoniaksalz krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen hellgelben Nadelchen, die frisch dargestellt in der Capillare gegen 105° verpuffen. Schon nach wenigen Stunden beginnt es sich zu zersetzen, die Analyse lieferte deshalb nur annähernd stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 9.76, H 4.07, N 34.15.

Gef. » » 10.42, 4.02, 33.08.

Das Phenylhydrazinsalz fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Dinitromethans mit Phenylhydrazin in intensiv gelb gefärbten Nadelchen aus, die bei 101° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: N 26.17.

Gef. » » 26.1.

Das Kupfersalz ist in Wasser mit hellgrüner Farbe löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung und Abscheidung von basischem Carbonat.

Das Baryumsalz kommt aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung in scharf ausgebildeten hellgelben Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $\text{Ba}(\text{CHN}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: Ba 35.77.

Gef. » » 36.00, 36.20.

Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensglas verliert es zunächst Wasser, wobei es sich dunkelgelb färbt, und detonirt dann beim weiteren Erhitzen sehr heftig.

Das Silbersalz wird am besten durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit einer concentrirten Silbernitratlösung gewonnen und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden gelbgrünen Blättchen, die äusserst lichtempfindlich sind.

Analyse: Ber. für $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{Ag}$.

Procente: Ag 50.7.

Gef. » » 50.4.

Schon beim Kochen einer wässrigen Lösung erleidet es nach kurzer Zeit unter Abscheidung von metallischem Silber Zersetzung. In der Capillare erhitzt, zeigt das frisch dargestellte Präparat den Zersetzungspunkt 135° . Grössere Mengen explodiren beim Erhitzen sehr lebhaft, auch in Berührung mit starker Salzsäure verpufft es unter Feuererscheinung. Es reagirt ferner schon in der Kälte mit einer Reihe halogenhaltiger Substanzen unter Abscheidung von Halogensilber. In analysenreinem Zustand wurden bisher nur die Producte der Umsetzung mit Jodmethyl und Jodäthyl erhalten.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

Trägt man das frisch dargestellte Silbersalz in kleinen Portionen in überschüssiges Jodmethyl ein, so findet momentan unter Erwärmung Umsetzung statt, ohne dass Gasentwicklung bemerkbar wird. Nach kurzem Stehen wird vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrirt, das überschüssige Jodmethyl im Wasserbad abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit wenig Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Kalilauge fällt aus der alkoholischen Lösung ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Zusammensetzung des Kaliumdinitroäthans ¹⁾ zeigt.

Analyse: Ber. für $C_2H_5N_2O_4K$.

Procente: K 24.68.

Gef. » » 24.76.

In ganz analoger Weise wurde aus Jodäthyl das Kaliumsalz des Dinitropropans ²⁾ gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_2O_4K$.

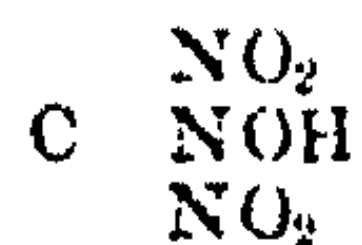
Procente: K 22.67.

Gef. » » 22.61.

Beide Umsetzungen scheinen indess nicht glatt zu verlaufen, das zunächst erhaltene ölige Reactionsproduct enthält vielmehr Bestandtheile, die sich schon bei Wassertemperatur unter Entwicklung nitroser Dämpfe zersetzen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dinitromethan.

Nach den Untersuchungen V. Meyer's ³⁾ werden die primären Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe durch salpetrige Säure in Nitrosäuren übergeführt. Man sollte demnach bei dem die Methylengruppe enthaltenden Dinitromethan durch Einwirkung von salpetriger Säure die Bildung einer Nitrosäure der Formel



(Isonitrosodinitromethan)

erwarten. Versetzt man zur Gewinnung derselben die eiskalte, angesäuerte und mit Aether überschichtete Lösung des Kaliumdinitromethans allmählich unter kräftigem Durchschütteln mit der berechneten Menge Nitrit, so wird das Dinitromethan vollständig in eine ätherlösliche Säure verwandelt, die von Alkali mit intensiv blutrother

¹⁾ Annalen der Chemie 181, 4.

²⁾ Beim Uebergiessen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die freie Nitrosäure in farblosen Oeltröpfchen ab, ohne dass, wie beim Dinitromethan, Gasentwicklung stattfand. Eine Siedepunktsbestimmung war bei der geringen Substanzmenge leider nicht auszuführen.

³⁾ Ann. d. Chem. 173, 88.

Farbe aufgenommen wird. Aus ihrer ätherischen Lösung lässt sich die Säure auch durch Abdunsten des Aethers in der Kälte nicht isoliren, ohne dass Zersetzung eintritt. Um analysirbare Derivate zu erhalten, wurde deshalb die frisch dargestellte Aetherlösung mit einer unzureichenden Menge Natriumbicarbonat ausgeschüttelt und die so erhaltene wässrige Lösung des Natriumsalzes im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterblieb eine dunkelrothe Krystallmasse, die indess stark mit Nitrit durchsetzt war. Versuche, daraus mit Alkohol-Aether ein einheitliches Product zu isoliren, führten nicht zum Ziel. Ebenso wenig gelang es, das Silbersalz, das beim Schütteln der ätherischen Säurelösung mit feuchtem Silberoxyd als grau gefärbter Niederschlag ausfiel, frei von Nitrit zu erhalten. Aehnliche Erfahrungen hat V. Meyer mit den Salzen der um eine Nitrogruppe ärmeren Methylnitrosäure gemacht, die nach seinen Angaben auch selbst so unbeständig ist, dass sie sich ohne Zersetzung höchstens 24 Stunden aufbewahren lässt. Diese leichte Zersetzlichkeit würde einem analog constituirten Dinitrokörper wohl in noch höherem Maass zukommen. Nach den oben angeführten Versuchen muss es einstweilen unentschieden bleiben, ob die mit salpetriger Säure behandelte Aetherlösung des Dinitromethans die entsprechende Nitrosäure enthält. Die intensiv blutrothe Färbung der Alkalisalze, die V. Meyer als besonders charakteristisch für die Nitrosäuren bezeichnet und die auch hier mit derselben Empfindlichkeit auftritt, lässt es indess als sehr wahrscheinlich erscheinen.

Reduction des Dinitromethans.

Während die in saurer Lösung wirkenden Reductionsmittel zur Abspaltung von Ammoniak führen, gelingt es, durch Natriumamalgam in der Kälte ein stickstoffreiches Reductionsproduct aus dem Dinitromethan zu erhalten.

Zur Darstellung desselben wurden 4 g fein gepulvertes Kaliumdinitromethan in wenig Eiswasser suspendirt und allmählich 180 g 3procentiges Natriumamalgam zugegeben. Das Amalgam zerfliesst rasch, ohne dass eine Spur Gasentwicklung bemerkbar wird. Gleichzeitig färbt sich die alkalische Lösung intensiv rothbraun. Nach vollendeter Reduction wurde vom Quecksilber getrennt, die alkalische Lösung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Farbe in Hellgelb umschlägt, und dreimal mit Aether ausgezogen. Nach dem Abtreiben des Aethers aus einem mässig¹⁾ warmen Wasserbade hinterblieb ein gelbgefärbter, fester Rückstand, dem ein intensiver Blausäuregeruch anhaftete. Zur Reinigung wurde er aus warmem Aether, der einen Theil ungelöst liess, umkrystallisirt. Auf diese Weise er-

¹⁾ Bei höherer Temperatur tritt zuweilen plötzlich lebhaftere Gasentwicklung und Zersetzung ein.

hält man ein in feinen gelben Nadelchen krystallisirendes Product. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$ deuteten, indess zeigten, dass die Substanz noch nicht rein war. Sie wurde deshalb nochmals mit Aether unter Zusatz von etwas Alkohol aufgenommen und die alkoholisch-ätherische Lösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak gefällt. Der gelbgefärbte Niederschlag — wahrscheinlich ein Ammoniaksalz — verwandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure in die freie Säure zurück. Eine Stickstoffbestimmung ergab jetzt:

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 48.28.

Gef. » » 48.08.

Die Verbindung verpufft, ohne vorher zu schmelzen, bei etwa 98° . Sie ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol. Alkalien und Barytwasser lösen sie mit orangerother Farbe, mit Phenylhydrazin liefert sie ein in Nadelchen krystallisirendes, leicht ätherlösliches Derivat.

Nach der Zusammensetzung und ihren Eigenschaften stellt die Verbindung die Methylazurolsäure dar, die V. Meyer und Constam¹⁾ bereits vor längerer Zeit durch Reduction der Methylnitroisäure erhielten, indess aus Mangel an Material nicht völlig analysenrein darstellen konnten. Ihre Bildung aus Dinitromethan entspricht durchaus der von ter Meer²⁾ beobachteten Entstehung der Aethylnitroisäure bei der Reduction des Dinitroäthans mit Natriumamalgam. Leider ist die Ausbeute an Methylazurolsäure auch bei der Darstellung aus Dinitromethan so schlecht, dass eine genauere Untersuchung dadurch sehr erschwert wird. Aus 12 g Kaliumdinitromethan wurden höchstens 0.4 g rohe Azurolsäure erhalten.

Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Dinitromethan.

Versetzt man die Eisessiglösung des Kaliumdinitromethans mit überschüssigem in Eisessig gelösten Diazobenzolsalz, so färbt sich die klare Flüssigkeit gelbroth und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des aus orangerothern Nadelchen bestehenden Reactionproductes.

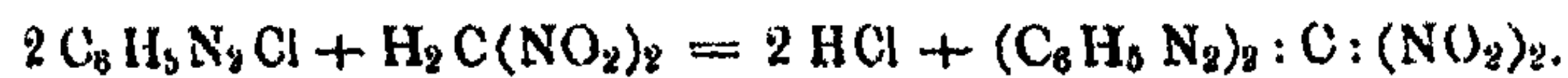
Durch Fällen mit Wasser wird die Ausscheidung vervollständigt.

Bei Anwendung von absolut reinem, anilinfreiem Diazobenzolsalz ist die entstehende Verbindung sofort analysenrein, während bei geringer Verunreinigung des Diazobenzolsalzes harzige Producte ausfallen, die leicht zersetzlich sind und sich durch Umkrystallisiren schlecht reinigen lassen. Die reine Verbindung zeigt die Zusammen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 214, 335.

²⁾ Ann. d. Chem. 181, 13.

setzung eines Dinitromethan-Bisazobenzols, ist also durch Eintritt zweier Diazobenzolreste in das Dinitromethan entstanden:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$.

Procente: C 49.69, H 3.19, N 26.75.

Gef. » » 49.64, 49.53, » 3.13, 3.27, » 27.08.

Die gelben Krystalle schmelzen bei 75° unter Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten z. Th. wieder erstarrt. Die dabei entstehenden Producte wurden nicht näher untersucht.

Das Dinitromethanbisazobenzol ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch Wasser löst es in mässiger Wärme ohne Zersetzung auf. Beim Kochen der Lösungen tritt leicht Verharzung ein, auch Alkalien zersetzen es beim Erhitzen.

Die Entstehung einer Formazylverbindung, die bei der Einwirkung von überschüssigem Diazobenzolsalz auf Dinitromethan erwartet werden sollte, habe ich nicht beobachten können. Offenbar vermag der Diazobenzolrest die Nitrogruppen nicht zu verdrängen.

Es liegt hier also sehr wahrscheinlich eine echte gemischte Azoverbindung vor. Das Studium des Dinitromethans und seiner Derivate wird fortgesetzt.

568. Em. Schöne: Zur Frage über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen.

(Eingeg. am 7. December.)

Nachdem seit dem Jahre 1863 von verschiedenen Forschern (Meissner, Schönbein, H. Struve, Werner Schmid und Goppelsroeder) die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds in atmosphärischen Niederschlägen in einzelnen Fällen an verschiedenen Orten der Erdoberfläche sicher festgestellt war, habe ich¹⁾ in den Jahren 1874 und 1875 in der Umgegend von Moskau eine ausführliche, systematische Untersuchung ausgeführt, zur Feststellung der Gesetzmässigkeiten, denen die Schwankungen der Mengen des in der Luft und deren Niederschlägen vorkommenden Hyperoxyds unterworfen sind.

¹⁾ Em. Schöne. Diese Berichte 7, 1693; 11, 481, 561, 874 und 1028. — Vergl. auch S. Kern, welcher in der Umgegend von St. Petersburg einige Beobachtungen gemacht hat, in Chem. News 87, 35; 1878.

Im Jahre 1889 hat L. Hosvay de N. Hosva¹⁾ nun eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht, welche im Wesentlichen die Tendenz haben, den Beweis zu führen, dass in der Luft und deren Niederschlägen kein Wasserstoffhyperoxyd und auch kein Ozon vorkommen, indem er behauptet, dass alle die Reactionen, aus welchen man auf die Existenz dieser Körper geschlossen hat, nicht von ihnen, sondern von der in der Luft enthaltenen salpetrigen Säure herrühren. Zur Nachweisung der Letzteren hat er sich der bekannten, charakteristischen und ausserordentlich empfindlichen Griess'schen Reaction mit Sulfanilsäure und Naphtylamin bedient²⁾.

Ich beschränke mich hier auf eine Widerlegung vorzugsweise derjenigen Behauptungen L. Hosvay de N. Hosva's, welche sich auf das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd und dessen Reactionen beziehen. Auf die Frage über die Existenz des atmosphärischen Ozons werde ich in einer späteren Abhandlung ausführlicher zurückkommen.

Die Argumente, welche Hosvay de N. Hosva gegen die Existenz des atmosphärischen Hyperoxyds vorbringt, sind im Wesentlichen die folgenden.

I. Die Reactionen mit Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol, sowie mit Guajaktinctur und Malzextract, durch welche das Hyperoxyd vorzugsweise in der Atmosphäre nachgewiesen wird, sind angeblich nicht charakteristisch für dieses, sollen vielmehr auch erhalten werden mit salpetriger Säure.

II. Durch die Reagentien, welche, nach Hosvay de N. Hosva, allein für Wasserstoffaeroxyd charakteristisch sein sollen, ist in den atmosphärischen Niederschlägen niemals das Hyperoxyd nachgewiesen worden.

III. Es sollen keine chemischen Prozesse bekannt sein, durch welche das Wasserstoffhyperoxyd und das Ozon in der Natur entstehen könnten.

IV. Beim Prozesse der raschen Verbrennung soll Ozon gar nicht gebildet werden, Wasserstoffhyperoxyd aber nur unter Bedingungen, unter welchen es nicht in die Luft gelangen kann.

¹⁾ L. Hosvay de N. Hosva. Bull. soc. chim. [3] 2, 347, 351, 357, 360, 377, 388, 666, 734, 736, 738 und 741.

²⁾ P. Griess, diese Berichte 12, 426. — Vergl. auch P. Weselsky und R. Benedikt, diese Berichte 12, 228 und A. Percy Smith, Chem. Contr. 1887, 1267. — Hosvay de N. Hosva behauptet, dass man mit diesem Reagens noch Reactionen erhalte in Flüssigkeiten, welche nur ein Billiontel (!) salpetrige Säure enthalten. Nach meinen Erfahrungen liegt die Empfindlichkeitsgrenze höher, nämlich zwischen einem Hundertmilliontel und einem Tausendmilliontel salpetriger Säure.

V. Als Hauptargument wird schliesslich das negative Resultat eines von Hosvay de N. Hosva angestellten Versuchs angeführt, welchen er als eine Art *experimentum crucis* zu betrachten scheint, und durch welchen er die Abwesenheit des Wasserstoffhyperoxyds und des Ozons in der Luft endgültig bewiesen zu haben glaubt.

Betrachten wir nun diese Argumente etwas näher.

1. Jodkalium-Stärke-Eisenvitriol soll ein für das Wasserstoffhyperoxyd nicht charakteristisches Reagens sein. Diese Behauptung ist neu. Zahlreiche Chemiker haben vorzugsweise dieses Reagens gebraucht zum Nachweise kleiner Mengen des Hyperoxyds, in der festen Ueberzeugung, dass es völlig charakteristisch sei. Wird nun diese auf sorgfältige, experimentelle Untersuchungen gegründete Ueberzeugung für irrhümlich erklärt, so hat man das Recht, zu erwarten, dass dieser Irrthum durch nicht minder sorgfältige, experimentelle Untersuchungen bewiesen werde. Allein nach solchen Experimenten sucht man in den Abhandlungen Hosvay de N. Hosva's vergeblich.

Nur einen Versuch theilt er mit, nämlich folgenden (S. 364): Aus einer titrirten Kaliumnitritlösung machte er durch einige Tropfen einer verdünnten schwefligen Säure von 2 pCt. die salpetrige Säure frei, setzte dann Jodkalium, Stärke und einen Tropfen verdünnte Ferrosulfatlösung zu und fand, dass man, so verfahrend, kann constater tout aussi bien une 6 millionième partie de l'hydrate d'acide azoteux avec (?) la demi-millionième partie du peroxyde d'hydrogène. Zu welchem Zweck in diesem Versuch Eisenvitriol zugesetzt wurde, ist unverständlich, da doch bekanntlich die freie salpetrige Säure allein, ohne Zusatz eines »Erregers«, wie Eisenvitriol, Jod aus Jodkalium frei macht, ein Zusatz von Eisenvitriol aber, im Gegentheil, die Menge des sich ausscheidenden Jods vermindert, wovon man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. Dadurch unterscheidet sich eben neutrales Wasserstoffhyperoxyd von freier salpetriger Säure, ebenso wie von Ozon, Chlor u. dgl., dass es, bei den hier in Betracht kommenden Verdünnungsgraden, aus Jodkalium allein momentan kein Jod ausscheidet¹⁾, sondern erst auf Zusatz des »Erregers« Ferrosulfat, und dieser Unterschied ist eben für das Wasserstoffhyperoxyd charakteristisch.

Bezüglich der Empfindlichkeit der Reaction meint Hosvay de N. Hosva, dass man einen geringeren Gehalt als ein Zweimilliontel

¹⁾ Vergl. darüber meine Arbeit »Ueber das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodkalium« in Ann. d. Chem. 195, 228. Diese Abhandlung ist offenbar der Aufmerksamkeit Hosvay de N. Hosva's entgangen, ebenso wie diejenige über die von mir vorge-schlagene colorimetrische Methode der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in Z. anal. Chem. 18, 154, 1879.

(0.5 mg Wasserstoffhyperoxyd im Liter) nicht mehr nachweisen könnte. Er stützt sich dabei auf den *Traité de chimie par Wilm et Hanriot* (t. I. p. 260), welcher seinerseits wohl nur eine bekannte Angabe Schönbein's¹⁾ einfach wiedergibt; die Zahlenangaben des Letzteren sind aber mit Vorsicht aufzunehmen, da quantitative Bestimmungen bekanntlich nicht seine starke Seite waren²⁾. Ich habe nach exacten Methoden die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction viele Male bestimmt, in Gegenwart zahlreicher Personen, welche, namentlich beim Vergleich mit einer Controlprobe, noch sicher die Färbung erkennen konnten, welche durch ein Zwanzigmilliontel (0.05 mg Wasserstoffhyperoxyd im Liter) beim Gebrauch dieses Reagens hervorgerufen wird; mit der Reaction gut vertraute Experimentatoren werden auch noch ein Fünfundzwanzigmilliontel (0.04 mg Wasserstoffhyperoxyd im Liter) erkennen — aber natürlich nur dann, wenn die Reaction correct ausgeführt wird.

Uebrigens will Illosvay de N. Illosva beobachtet haben, dass ältere Wasserstoffhyperoxydlösungen gegen Jodkalium, Stärke und Eisensulfat empfindlicher seien als frische, indem man in jenen noch ein Fünfmilliontel (0.2 mg Wasserstoffsperoxyd im Liter) auffinden könne, erklärt dies aber dadurch, dass solche Lösungen empfindlicher geworden seien durch Absorption von salpetriger Säure aus der Luft. Das ist nun schon ganz unverständlich, da Wasserstoffhyperoxyd und salpetrige Säure sehr energisch auf einander wirken unter Bildung von Wasser und Salpetersäure, d. i. von Producten, welche die Empfindlichkeit der Lösung gegen das in Rede stehende Reagens nicht erhöhen, sondern nur vermindern können.

Aber wenn man auch zugeben wollte, dass die freie salpetrige Säure mit Jodkalium, Stärke und Ferrosulfat dieselbe Reaction gäbe, wie Wasserstoffhyperoxyd, so würde dieser Umstand dem Nachweise des Letzteren in der Luft und deren Niederschlägen in keiner Weise hinderlich sein. Denn normale Luft, in gehöriger Entfernung von grossen Städten, Fabrikcentren, Vulkanen u. dergl., kann keine freie Säure enthalten, da Tausende von regelmäßigigen Untersuchungen der atmosphärischen Niederschläge, welche auf vielen Versuchstationen in Deutschland, Italien, Belgien (Gembloux), England (Rothamsted) und Frankreich (Montsoaris) ausgeführt sind, gezeigt haben, dass der Stickstoff des in diesen Niederschlägen enthaltenen Ammoniaks im Mittel das Dreifache beträgt von demjenigen der in ihnen gefundenen Stickstoffsäuren³⁾. Die salpetrige Säure kann also in der normalen

¹⁾ Schönbein, Journ. für prakt. Chem. 79, 66: 1860.

²⁾ Vergl. darüber E. Hagenbach, Christian Friedrich Schönbein, Basel 1868, 15.

³⁾ Siehe darüber A. Petormann und J. Graffiau, Bull. Stat. agric. Gembloux No. 52, 1-26 und Chem. Centr. 1893, II, 710.

Luft nur als neutrales Ammoniumnitrit enthalten sein; dass aber dieses mit Jodkalium, Stärke und Eisensulfat dieselbe Reaction gäbe, wie Wasserstoffhyperoxyd, — das behauptet auch Hvosvay de N. Hvosva nicht.

Was das zweite, nicht minder charakteristische und noch empfindlichere Reagens betrifft, durch welches die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds mit vollster Sicherheit bewiesen ist, nämlich die Combination Guajak-Diastase¹⁾, so hat Hvosvay de N. Hvosva von demselben eine durchaus irrige Vorstellung. Er sagt (S. 380): »... j'ai observé qu'en mêlant à la solution du peroxyde d'hydrogène un peu de la teinture de gaiac, puis de l'extrait de malt, la couleur blanche se transforme bien en bleu, mais que cette transformation a lieu également avec de l'eau pure, en l'agitant la solution avec l'air, et mieux encore en opérant avec la solution d'azotite de potassium étendue...«

Diese Aeusserung beweist, dass Hvosvay de N. Hvosva offenbar einige Umstände ausser Acht gelassen hat, welche er wohl nicht vernachlässigt haben würde, wenn er sich mit der allerdings sehr umfangreichen Literatur²⁾ über diese Reaction und speciell über das Guajakharz näher bekannt gemacht hätte.

¹⁾ Ich substituire dem üblichen Ausdruck »Malzextract« das Wort »Diastase« auf Grund der Untersuchungen von C. J. Lintner (Journ. für prakt. Chem. [2] 34, 378; 1886), sowie der neueren von J. Egoroff und N. Lubawin (J. russ. chem. Ges. 25, 80 u. 86; 1893 und diese Berichte 26, Ref. 386).

²⁾ Ich führe diese Literatur hier an, soweit sie für die vorliegende Frage in Rücksicht kommt:

C. F. Schönbein, Pogg. Ann. 67, 97, 99, 223 [1846]; 73, 490 ff; 75, 352 ff [1848]. — Ueber einige Reihen chemischer Berührungswirkungen. München 1856, S. 4—23, oder Abhdlg. d. k. bayerisch. Akad. II. Cl. VIII. Bd. 1. Abth. — Journ. für prakt. Chem. 52, 143; 53, 70 ff [1851]; 75, 79 [1858]; 80, 82 [1862]; 89, 325 [1863]; 98, 72, 262 [1866]; 102, 148, 156, 157, 164 [1867]; 105, 219 [1868]; 106, 257 [1869].

G. Osann. — Pogg. Ann. 67, 372 [1846]; 82, 540 [1851]. — Journ. für prakt. Chem. 53, 52 [1851].

Van den Broek. — Scheikundige Onderzoekingen 5, 3. Stuk, 210 [1849] und 6. Stuk, 226 [1850].

L. E. Jonas. — Arch. Pharm. [2] 69, 20, 1852.

Arnaudon. — Cimento 8, 281 [1858].

H. Schiff. — Ann. d. Chem. 120, 208 [1861].

W. Hadelich. — Journ. für prakt. Chem. 87, 335 [1862]. In dieser Abhandlung ist die ausführliche Literatur über das Guajakharz überhaupt (bis 1862) angeführt.

T. V. Jodin. — Compt. rend. 59, 857. — J. pharm. [4] 1, 55 [1864].

Al. Schmidt. Hämatalogische Studien. Dorpat 1863. S. 14, 17, 21, 39, 62 und 101.

E. d. haer. — Wittstein's Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. 18, 508,

Dass er eine Blaufärbung des in reinem Wasser vertheilten Harzes auf Zusatz von Malzextract erhielt, konnte bedingt sein:

1. dadurch, dass seine Guajakinctur nicht richtig bereitet war, indem entweder das Harz nicht aus der Mitte eines grösseren Stückes genommen war oder zur Lösung belichtet gewesener Alkohol gedient hatte;

2. dadurch, dass zur Reaction eine nicht frisch bereitete Harzlösung gebraucht wurde;

3. dadurch, dass die Reaction in einer Atmosphäre vorgenommen wurde, welche geringe Mengen Ammoniak enthielt;

4. dadurch, dass die Mischung dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt war;

5. dadurch, dass das Malzextract durch irgend eine von den zahlreichen Substanzen verunreinigt war, welche eine Färbung des Harzes hervorrufen.

Jedenfalls ist durch frühere, sowie auch durch neuerdings von mir mit der grössten Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen sicher constatirt, dass eine mit richtig und frisch bereiteter Guajakinctur und reinem Wasser erhaltene Emulsion auf Zusatz einer gleichfalls richtig bereiteten Diastaselösung sich im zerstreuten Tageslicht im Laufe von mehreren Stunden, in völliger Dunkelheit aber im Laufe von mehreren Tagen nicht im Geringsten färbt.

Wenn Rosvay de N. Rosva auf Zusatz einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit eine noch stärkere Färbung des Harzes erhielt, so konnte dies bedingt sein durch einen Gehalt der Lösung an freiem Alkali, welches nicht selten im käuflichen Kaliumnitrit enthalten ist, und von welchem eine sehr geringe Menge genügt, um das Guajakharz grünlich-blau zu färben, wobei es ganz gleichgültig ist, ob Diastase zugesetzt ist oder nicht.

509 [1869]; 22, 154 ff [1873]. — Diese Berichte 3, 21, 24 [1870]. — Zeitschr. für anal. Chem. 13, 7 ff [1874].

Schönn. Zeitschr. für anal. Chem. 9, 210 [1870].

H. Struve. — Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1872.

E. Rennard. — Zeitschr. für anal. Chem. 13, 111 [1874].

Almén. — Zeitschr. für anal. Chem. 13, 104 [1874].

R. Böttger. — Zeitschr. für anal. Chem. 15, 116 [1875].

C. J. Lintner. — Journ. für prakt. Chem. [2] 34, 392 f [1886].

A. Vitali. — L'Orsi 10, 325 ff und Chem. Centr. 1887, 1529. — Ann. chim. farm. [4] 7, 58 und Jahresber. d. Chem. 1888, 2134.

N. Kowalewsky. — Centralblatt der medicin. Wissensch. 27, 66 und Chem. Centr. [4] 1, 1, 289 [1889].

E. A. Andrews. — Pharm. Journ. and Transact. [3] 22, 642 und Chem. Centr. [4] 4, 1, 454 [1892].

Neutrales Ammoniumnitrit (erhalten durch Mischung äquivalenter Mengen Silbernitrit und Salmiak verhält sich gegen Guajak völlig indifferent, auch auf Zusatz von Diastase.

Freie salpetrige Säure, ebenso wie Ozon, Chlor u. dergl. färben dagegen das Guajakharz allein, ohne Zusatz von Diastase und unterscheiden sich dadurch scharf vom Wasserstoffhyperoxyd, welches das Harz allein nicht färbt, wohl aber auf Zusatz von Diastase, Blutkörperchen oder sonstiger »Erreger«.

Was die Empfindlichkeit dieses Reagens betrifft, so hatte ich früher gefunden, dass mit ihm noch ein Zwanzigmilliontel (0.05 mg Wasserstoffsuperoxyd im Liter) nachzuweisen ist. Ersetzt man das wässrige Malzextract durch eine Mischung von etwa 25 Theilen Wasser mit 1 Theil der von A. Stutzer vorgeschlagenen und von C. Faulenbach¹⁾ zur Ueberführung der Stärke in Lösung benutzten Lösung der Diastase in Glycerin, so ist man im Stande, noch 0.03 mg Wasserstoffsuperoxyd im Liter oder 3 Hundertmilliontel mit Sicherheit nachzuweisen. Ein mit der Reaction gut vertrauter Beobachter wird wohl beim Vergleich mit einer Controlprobe auch noch 2 Hundertmilliontel erkennen.

Diese beiden Reagentien sind also, entgegen den Behauptungen Hosvay de N. Hosva's, durchaus charakteristisch für das Wasserstoffhyperoxyd und zugleich empfindlich genug, um dasselbe bei richtigem Verfahren nachzuweisen, sowohl in den natürlichen, atmosphärischen Niederschlägen, als auch in dem künstlichen Thau (oder Reif), welcher für den Nachweis des Wasserstoffhyperoxyddampfs in der Luft selbst bereitet wird.

Ich habe mir die, den Kennern der Wasserstoffhyperoxydreactionen vielleicht überflüssig erscheinende Mühe gegeben, die Zuverlässigkeit der im Vorstehenden erwähnten beiden Reagentien einer neuen, allseitigen, experimentellen Prüfung zu unterwerfen; namentlich auch bezüglich ihres Verhaltens gegen freie und gebundene salpetrige Säure, worüber ein ausführlicher Bericht demnächst in einer der analytischen Chemie gewidmeten Zeitschrift erscheinen wird. Dasselbst werde ich auch ausführlicher das Verfahren beschreiben, welches bei Anwendung dieser Reagentien auf die Constatirung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Wässern zu beobachten ist.

II. Als zweites Argument gegen die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds führt Hosvay de N. Hosva die Thatsache

¹⁾ C. Faulenbach, Zeitschr. für physiol. Chem. 7, 510 und Zeitschr. für anal. Chem. 23, 247, 1884. — Nach G. Gustavson ist es besser, statt des von Faulenbach gebrauchten frischen Grünmalzes gemahlenes Trockenmalz aus Gerste zur Bereitung der Lösung der Diastase in Glycerin zu nehmen; eine solche Lösung behält ihre Wirksamkeit mehrere Jahre lang.

an, dass es nicht nachzuweisen ist mit den Reagentien, welche er für allein charakteristisch für dasselbe hält. Eigentlich erkennt er nur ein charakterisches und sicheres Reagens an: die Lösung der Titansäure in concentrirter Schwefelsäure. Die Chromsäureäther-Reaction lässt er nur dann gelten, wenn die Abwesenheit von Ozon constatirt ist, hegt jedoch auch dann noch einige Zweifel bezüglich ihrer Zuverlässigkeit.

Ich kann meinerseits nur bestätigen, dass es nicht gelingt, durch diese beiden Reagentien die Gegenwart des Hyperoxyds in den natürlichen und künstlichen atmosphärischen Niederschlägen mit Sicherheit zu constatiren, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil sie nicht empfindlich genug sind.

Hosvay de N. Hosva fand (S. 364 f.), dass mit Titansäure ein geringerer Gehalt als $\frac{1}{90000}$ Wasserstoffsperoxyd¹⁾ nicht zu entdecken ist, durch Chromsäureäther aber gar nur $\frac{1}{8500}$.

Nun habe ich in der Umgegend von Moskau in den Jahren 1874 und 1875 niemals mehr als 1.2 mg Wasserstoffperoxyd im Liter der atmosphärischen Wässer, als kaum mehr als ein Milliontel, gefunden, und auch diese höchste Menge nur in 2 Fällen (unter mehr als 500). Wenn nun auch in dem südlicher gelegenen Ungarn in seltenen Fällen vielleicht etwas mehr Hyperoxyd im Regen vorkommen mag, so wird seine Menge doch bestimmt nicht bis zu der Grenze heranreichen, bis zu welcher, nach Hosvay de N. Hosva, die Titansäure zur Entdeckung des Hyperoxyds noch verwendet werden kann²⁾.

III. Ferner führt Hosvay de N. Hosva als Beweis gegen das Vorkommen des Wasserstoffperoxyds und Ozons an, dass uns keine

¹⁾ Bei richtigem Gebrauch dieses Reagens (TiO_2) ist es mir gelungen, noch einen ungefähr zehnfach geringeren Gehalt zu erkennen, aber auch dann reicht die Empfindlichkeit nicht aus zur Entdeckung des Wasserstoffperoxyds in der Atmosphäre und in ihren Wässern.

²⁾ Dass auch A. Houzeau (Compt. rend. 66, 315; 1868 und 70, 519; 1870) die Gegenwart des Wasserstoffperoxyds im Regen nicht constatiren konnte, erklärt sich gleichfalls durch die unzulängliche Empfindlichkeit der von ihm angewandten Reagentien. — Das negative Resultat, welches Chairy (Compt. rend. 99, 869; 1884) bei der Prüfung des in der Stadt Algier gefallenen Regens auf Wasserstoffperoxyd erhielt, glaube ich hauptsächlich dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass er sich dabei richtete nach einer unrichtigen Angabe, welche sich in einem im Bull. soc. chim. 23, 302; 1875 erschienenen Referat über meine Untersuchungen über das atmosphärische Wasserstoffperoxyd vorfindet: dort ist nämlich fälschlicher Weise gesagt, dass ich mich der Jodkaliumstärke ohne Eisensulfat zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffperoxyds bedient hätte.

Processe bekannt sind, oder doch nicht sicher bekannt sind, durch welche dieselben in der Natur entstehen könnten.

Bezüglich des Ozons fand er, dass durch Verdampfen des Wassers eines künstlichen Regens dasselbe nicht erzeugt wird, wobei jedoch nicht angegeben ist, wie das Experiment angestellt wurde, und durch welche Mittel die Nichtbildung bewiesen wurde.

Die Bildung des Ozons bei der in der Natur sich vollziehenden langsamen Verbrennung schliesst er a priori aus, weil sich sonst die grösste Menge desselben in der Nähe des Erdbodens vorfinden müsste, was jedoch nicht der Fall sei, wobei sich Hvosvay de N. Hvosva merkwürdiger Weise auf zwei Autoritäten (Hartley und Scottatten) stützt, welche zu den eifrigsten Vertheidigern des atmosphärischen Ozons gehören. Ueberdies sind Beweise a priori in den exacten Wissenschaften nicht gültig.

Dass bei der elektrischen Entladung durch den Blitz nicht Ozon, sondern Oxyde des Stickstoffs entstehen, bestreite ich nicht. Die Bildung von Ozon durch stille Entladung lässt Hvosvay de N. Hvosva zu, wirft aber, angesichts der Annahme der constanten Gegenwart des Ozons in der Luft die Frage auf: »Ist diese stille Entladung constant?« — bleibt uns jedoch die Antwort auf dieselbe schuldig.

Wenn man nun auch zugeben wollte, dass wir keine Quellen des Ozons in der Natur kennen, so kann man diesen Umstand doch wohl nicht als ein Argument gegen sein Vorkommen in der Luft anerkennen. Wir kennen nicht den Ursprung von Tausenden von in der Natur vorkommenden Dingen. Niemand bezweifelt indessen ihre Existenz, sobald die letztere nur durch sichere Mittel nachgewiesen ist. Auch die Frage über die Existenz des atmosphärischen Ozons und Wasserstoffhyperoxyds wird nicht entschieden durch Betrachtungen über die möglichen Quellen desselben, sondern durch exacte Methoden ihres Nachweises in der Luft.

Die bisher für den Nachweis des atmosphärischen Ozons gebräuchlichen Reactionen hält Hvosvay de N. Hvosva nicht für beweisend, weil sie auch von der salpetrigen Säure erhalten würden. Er würde darin nicht Unrecht haben, wenn diese Säure in der Luft in freiem Zustande vorkäme, was indessen nicht der Fall ist (siehe oben).

Ich habe hier die Einwände Hvosvay de N. Hvosva's gegen das atmosphärische Ozon kurz berühren müssen, weil er die von ihm seiner Meinung nach bewiesene Nichtexistenz desselben unter Anderem für ein Argument gegen eine von L. Carius¹⁾ angenommene Quelle des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds braucht. Derselbe hat bekanntlich die Meinung ausgesprochen, dass das letztere in der

¹⁾ L. Carius, Ann. d. Chem. 174, 31: 1874.

Luft entstehe bei Einwirkung des Ozons auf Ammoniak. »Da ich nun bewiesen habe, argumentirt Hosvay de N. Hosva, dass es in der Luft kein Ozon giebt, so . . . — Ganz logisch; wenn nur die Prämisse wirklich bewiesen wäre.

Weiter wird (S. 379) als mögliche Quelle des Hyperoxyds der Luft das Sonnenlicht angeführt, welches »comme énergie assistante, pousse les vapeurs d'eau contenues dans l'air à continuer l'oxydation«. Wäre dies richtig, meint Hosvay de N. Hosva, so müsste man das Wasserstoffhyperoxyd vorfinden in dem Wasser, welches sich niederschlägt an den Aussenwänden einer eine Kältemischung enthaltenden, der Sonne ausgesetzten Vase, was er aber niemals habe constatiren können.

Hier ist mir erstens des Causalnexus zwischen einem möglichen Gehalt des künstlichen Thaus an Hyperoxyd und der Oxydation der Wasserdämpfe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nicht klar geworden. Warum sollte das Hyperoxyd, wenn es sich in dem an der Vase niedergeschlagenen Wasser vorgefunden hätte, nicht einen anderen Ursprung gehabt haben, z. B. bei der raschen Verbrennung (siehe weiterhin) entstanden und mit den Wasserdämpfen verdichtet sein? Ob die Vase dabei an der Sonne steht oder nicht, ist ganz gleichgültig.

Zweitens konnte mit den von Hosvay de N. Hosva gebrauchten, nicht genügend empfindlichen Reagentien der geringe Wasserstoffhyperoxydgehalt des künstlichen Thaus gar nicht nachgewiesen werden.

Wie aus meiner Mittheilung über das atmosphärische Hyperoxyd ersichtlich ist, habe ich in den Jahren 1874 und 1875 während der Sommermonate weit über 100 Mal künstlichen Thau (oder Reif) bereitet und mit sehr wenigen Ausnahmen in allen Proben die Anwesenheit des Hyperoxyds vermittelst genügend empfindlicher Reagentien constatirt und dasselbe colorimetrisch quantitativ bestimmt.

Aus den thatsächlichen Resultaten, welche ich bei diesen (und anderen) Untersuchungen erhalten habe, habe ich allerdings gefolgert, dass das Sonnenlicht bei dem Erscheinen des Wasserstoffhyperoxyds in der Luft eine Rolle spielen müsste. Diesen Schluss habe ich aber nicht gegründet auf eine einzelne Beobachtung, indem ich etwa, wie Hosvay de N. Hosva, das Gefäss zur Bereitung des künstlichen Thaus in die Sonne gestellt hätte — im Gegentheil, das meinige stand im Schatten —, sondern ich habe dies geschlossen aus wochenlang ununterbrochen bei Tag und Nacht ausgeführten Bestimmungen und Beobachtungen, aus denen sich mit voller Sicherheit ergab, dass für die Schwankungen der Mengen des in der Luft in Dampfform vorkommenden Hyperoxyds eine bestimmte Tagesperiode und eine bestimmte Jahresperiode besteht, indem diese Mengen wachsen in

dem Maasse, als sich die Sonne, sowohl im Laufe des Tages als des Jahres, über dem Horizonte erhebt, und abnehmen mit dem Sinken der Sonne, worüber man das Nähere in meinen citirten Mittheilungen nachsehen kann.

Mehr als die beiden im Vorstehenden erwähnten möglichen Bildungsweisen des Wasserstoffhyperoxyds in der Natur kennt Hvosvay de N. Hvosva nicht, wenigstens führt er keine andere an. Obgleich ich mir hier nicht die Aufgabe gestellt habe, die möglichen Quellen des Hyperoxyds der Luft ausführlich zu erörtern, so möchte ich doch kurz noch eine erwähnen, auf welche nicht wenige, in der Literatur sich vorfindende Angaben hinweisen.

Es ist bekannt, dass viele organische Substanzen, namentlich flüchtige, wie Aether, Alkohol, Terpene, verschiedene ätherische und andere Oele etc. unter dem Einflusse des Sonnenlichts und in Berührung mit der Luft aus der letzteren Sauerstoff aufnehmen und bei der Behandlung mit Wasser an dieses dann Wasserstoffhyperoxyd abgeben. Meine Untersuchungen aus den Jahren 1874 und 1875 haben nun ergeben, dass die Luft im Winter sehr arm an Hyperoxyd ist und seine Menge erst dann merklich wächst, wenn die Schneedecke von der Erdoberfläche verschwunden ist und die Vegetation beginnt sich zu entwickeln, dass ferner das Jahresmaximum des Hyperoxyds zusammenfällt mit der Zeit (Juli), in welcher die Vegetation in voller Entwicklung ist. Sollte man daraus nicht folgern, dass die verschiedenen flüchtigen, ätherischen, aromatischen und sonstigen Substanzen, welche die Pflanzen ausbauchen, unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen und unter Vermittlung des Wasserdampfes, der atmosphärischen Luft wenigstens einen Theil des in ihr erscheinenden Hyperoxyds zu liefern im Stande sind? — Ich begnüge mich hier mit dieser Andeutung und kehre zum Gegenstande meiner gegenwärtigen Schrift zurück.

IV. Das vierte Argument Hvosvay de N. Hvosva's gegen die Existenz des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds ist die Behauptung, dass das letztere bei der raschen Verbrennung verschiedener Gase, Flüssigkeiten und fester Brennstoffe zwar entsteht, aber unter Umständen, unter denen es nicht in die atmosphärische Luft gelangen könne, nämlich nur dann, wenn die Flammen in Berührung gebracht würden mit Wasser, welches er in 2 — 3 Minuten mit Wasserstoffhyperoxyd »sättigte«. Das aus einer frei brennenden Flamme des Wasserstoffs etc. sich condensirende Wasser soll dagegen kein Wasserstoffhyperoxyd enthalten. Hierbei führt Hvosvay de N. Hvosva als seinen Gewährsmann M. Traube ¹⁾ an, welcher indessen diese Nichtbildung in frei brennender Flamme keineswegs behauptet, dem Wasser, auf welches die Flamme gerichtet wird, vielmehr nur eine abkühlende

¹⁾ M. Traube, diese Berichte 18, 1890 und 1894.

und dadurch die Erhaltung eines grösseren Theiles des bei dem Brennprocess sich bildenden Hyperoxyds begünstigende Wirkung zuschreibt.

Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds auch in frei brennenden Flammen, besonders in derjenigen des Wasserstoffs, ist bereits früher ausser allen Zweifel gestellt von G. Meissner ¹⁾, H. Struve ²⁾, und namentlich von A. Schuller ³⁾ und A. R. Leeds ⁴⁾, und zwar durch Untersuchungsmethoden, welche exacter sind, als diejenigen, durch welche Hvosvay de N. Hvosva die Nichtentstehung des Hyperoxyds bewiesen zu haben glaubt. Meine eigenen Erfahrungen über diesen Punkt sind durchaus im Einklang mit den Angaben der eben genannten vier Chemiker ⁵⁾.

Die Frage über die Bildung des Ozons bei der raschen Verbrennung lasse ich hier bei Seite, zumal da Hvosvay de N. Hvosva seine anfängliche Verneinung derselben später, auf die Repliken von O. Loew ⁶⁾ und J. T. Cundall ⁷⁾ hin, im Wesentlichen zurückgenommen hat ⁸⁾.

V. Das Experiment, durch welches Hvosvay de N. Hvosva (S. 383 ff.) die Nichtexistenz von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd in der Luft endgültig bewiesen zu haben glaubt, und welches er übrigens ohne wesentliche Abänderung zweimal angestellt hat, besteht in Folgendem.

Durch einen Apparat, welcher aus 11 verschiedenen Röhren bestand, die theils Reagentien zur Absorption und zum Nachweise der betreffenden Körper, theils Substanzen zur Reinigung enthielten, wurde vermittelst einer Wasserpumpe langsam von einer Strasse der Stadt Budapest genommene Luft gesaugt, deren Volum durch einen Gaszähler bestimmt wurde. Das erste Mal durchstrichen den Apparat vom 25. April bis 10. Mai, also in 15 Tagen, nur 171¼ L (rund 8 ccm in der Minute), das zweite Mal vom 15. Mai bis 20. Juni, also in 36 Tagen, 500 L (ca. 9½ ccm in der Minute).

Vor Allem muss hier zunächst auffallen, dass als Versuchsobject die Strassenluft einer Grossstadt diente, welche im Jahre 1886 rund 439 000 ⁹⁾ und im Jahre 1892 rund 492 000 ¹⁰⁾ Einwohner hatte.

¹⁾ G. Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannov. 1863, S. 283 ff.

²⁾ H. Struve, Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 292. 1870.

³⁾ A. Schuller, Wied. Ann. Phys. Chem. N. F. 15, 289. 1882.

⁴⁾ A. Leeds, Chem. News 49, 237, 1884.

⁵⁾ Von diesen vier Chemikern wird von Hvosvay de N. Hvosva nur Struve genannt, Leeds aber falsch citirt; Meissner und Schuller werden gar nicht erwähnt. Ueberhaupt fällt in den in Rede stehenden Arbeiten Hvosvay de N. Hvosva's die ungenügende Kenntniss oder Benutzung der Literatur auf.

⁶⁾ O. Loew, diese Berichte 22, 3325.

⁷⁾ J. T. Cundall, diese Berichte 24, Ref. 690.

⁸⁾ L. Hvosvay de N. Hvosva, Bull. soc. chim. [3] 4, 707, 1890.

⁹⁾ Brockhaus' Conversations-Lexicon, Supplementbd., Leipzig 1887, S. 207.

¹⁰⁾ Petermann's Mittheilungen, Ergänzungshft No. 107, 1893, S. 23.

Aus zwei einzelnen mit solcher Luft ausgeführten Versuchen allgemeine Schlüsse zu ziehen über das, was in der normalen Luft enthalten oder nicht enthalten ist — ist durchaus unzulässig.

Die Luft trat unmittelbar in eine Röhre mit 20 cem Natronlauge, welche die Bestimmung haben sollte, das Wasserstoffhyperoxyd neben der Hauptmenge der salpetrigen Säure und Salpetersäure zu absorbieren, wobei angenommen wurde, dass ersteres in der alkalischen Lösung die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiren müsse und dass, wenn ersteres »im Ueberschuss« vorhanden war, es sich nach Beendigung des Versuches durch Titansäure nachweisen lassen müsse.

Natürlich gelang dieser Nachweis nicht, und Hlosvay de N. Hlosva schliesst: In der atmosphärischen Luft giebt es kein Wasserstoffhyperoxyd.

Bei einer solchen Versuchseinrichtung Reactionen auf das Hyperoxyd zu erhalten, war aber auch absolut unmöglich, und zwar aus folgenden Gründen.

1. Selbst wenn, statt Strassonluft, reine Landluft zum Versuch gedient hätte, so war das zu letzterem verwandte Volum viel zu gering, um in den 20 cem der Absorptionsflüssigkeit nachweisbare Mengen des Hyperoxyds zu erhalten. Bei meinen in den Jahren 1874 und 1875 ausgeführten Untersuchungen habe ich in der für den Gehalt der Landluft an Hyperoxyd allergünstigsten Jahreszeit (27. Juni bis 15. Juli) und bei den allergünstigsten meteorologischen Bedingungen (bei schönem Wetter) im Mittel (aus bei Tag und Nacht ununterbrochen ausgeführten Bestimmungen) nur 0.38 cem = 0.0005776 g Hyperoxyddampf in 1000 cbm gefunden¹⁾, woraus sich berechnet dass in 500 L Luft vorhanden gewesen wäre die absolute Menge 0.0000002888 g Wasserstoffhyperoxyd. Nehmen wir nun an, dass, trotz der weniger günstigen Bedingungen, unter welchen Hlosvay de N. Hlosva experimentirte, in den 500 L der Strassenluft von Budapest dieselbe absolute Menge Hyperoxyd vorhanden gewesen wäre, und dass sie sich ohne Verlust in den 20 cem Natronlauge condensirt und 5 Wochen lang unzersetzt erhalten hätte, so würde eine Hyperoxydlösung erhalten sein, welche in Hundertmillionen Theilen rund $1\frac{1}{2}$ Th. Wasserstoffhyperoxyd enthalten hätte, ein Gehalt, der mit dem empfindlichsten Reagens nicht mehr mit Sicherheit constatirt werden kann.

¹⁾ Em. Schöne, diese Berichte 11, 561 ff. und 1029. In diesen Mittheilungen finden sich ein Paar Druckfehler vor, welche auch in dem Druckfehlerverzeichniss sich wiederholen. Auf S. 562 in der Tabelle A über den künstlichen Thau und Reif muss es in der Ueberschrift über der letzten Columne, statt »1000 cem Luft«, heissen »1000 cbm Luft« (d. i. 1000 Cubikmeter) ebenso S. 565 Zeile 8 von unten unter dem Diagramm. Andere Druckfehler sind in dem Druckfehlerverzeichniss richtig verbessert.

2. Es ist doch bekannt, dass in alkalischer Flüssigkeit das Wasserstoffhyperoxyd, bezw. das dabei entstehende Hyperoxyd des Alkali-metalls sich ziemlich schnell zersetzt, worüber Hlosvay de N. Hlosva sich näher hätte informiren können, wenn er meinte, diesen Punkt unter anderem berührende Abhandlung über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu den Alkalien¹⁾ seiner Aufmerksamkeit gewürdigt hätte. Wie konnte er erwarten, dass in einer solchen Flüssigkeit das Hyperoxyd sich 5 Wochen lang halten würde, selbst wenn seine Menge tausend Mal grösser gewesen wäre, als sie bei seinem Versuch sein konnte.

3. Dass Hlosvay de N. Hlosva in der Natronlauge kein Wasserstoffhyperoxyd entdecken konnte, beweist nach seinen eigenen Voraussetzungen (S. 383) doch nur, dass dasselbe — nach der von ihm möglicher Weise bewirkten Oxydation des Nitrils zu Nitrat — nicht »im Ueberschuss« vorhanden war, aber keineswegs, dass es in der ursprünglichen Luft überhaupt nicht vorhanden war. Da diese Natronlauge nun mit dem ausserordentlich empfindlichen Griess'schen Reagens nur eine schwache Reaction gab, dagegen mit dem relativ weniger empfindlichen Diphenylamin eine »intensivere« Reaction auf Nitrat erhalten wurde, so müsste man doch schliessen, dass hier ein oxydirendes Agens der Luft thätig gewesen sein müsse, und da, nach Hlosvay de N. Hlosva, Ozon weniger energisch diese Oxydation bewirkt (S. 355), als das Wasserstoffhyperoxyd, so hätte er doch diese Oxydation als einen Beweis anerkennen müssen, dass das letztere (Wasserstoffhyperoxyd) in der That in der Luft vorhanden war, wenn auch nicht »im Ueberschuss«.

Was das Ozon betrifft, dessen Nichtexistenz in der Atmosphäre durch das in Rede stehende Experiment bewiesen sein soll, so wandte Hlosvay de N. Hlosva zur Prüfung der Luft auf dasselbe mehrere Reagentien an: 1. Eine verdünnte, rosafarbene Lösung des bei der Griess'schen Reaction entstehenden Azobenzolnaphthylamins, welche, wie er fand, durch Ozon gelb gefärbt wird, 2. eine angesäuerte Lösung von Jodkalium, 3. Thalliumpapier und 4. Wurster'sches »Tetramethylpapier«²⁾; von ihnen war das erste Reagens in der fünften Röhre des Apparats placirt, die Jodkaliumlösung in der siebenten und die beiden Papiere in der achten.

Ehe die Luft zu dem erstens Reagens, dem Azofarbstoff, gelangte, passirte sie vier Röhren, von welchen drei Natronlösung und eine verdünnte Schwefelsäure enthielt — zum Behuf der Befreiung der Luft von Wasserstoffhyperoxyd, salpetriger Säure, Salpetersäure und Ammoniak.

¹⁾ E. Schöne, Ann. d. Chem. 193, 241, 1878.

²⁾ C. Wurster, diese Berichte 19, 3195.

Hier hat Hvosvay de N. Hvosva ganz ausser Acht gelassen, dass der Ozongehalt eines Gases bedeutend vermindert wird beim Durchgange schon durch leere Röhren¹⁾, noch mehr aber durch Wasser²⁾ und sehr viel mehr noch durch alkalische Laugen³⁾. Diejenige geringe Menge Ozon aber, welche unter den günstigsten Umständen in normaler Luft möglicher Weise vorkommen könnte, hätte in den vier ersten Röhren des Apparats vollständig zerstört werden müssen. Also ist es kein Wunder, dass sein erstes Reagens (der Azofarbstoff) kein Ozon anzeigte.

Ueberdies giebt Hvosvay de N. Hvosva (S. 361) an, dass kein Reagens die geringen Mengen Ozon anzeigt, welche eben noch wahrnehmbar sind durch den Geruch; da er nun den letzteren in der Strasse von Budapest offenbar nicht wahrgenommen hat, so muss man fragen: Wie konnte er erwarten, unter diesen Umständen Angaben seiner Reagentien zu erhalten? Wozu war dann überhaupt dieser Versuch noch nöthig, der nach seinen eigenen Angaben kein Ozon nachweisen konnte?

Ich verstehe ferner nicht, warum die zur Prüfung auf Ozon in den Apparat gebrachte Jodkaliumlösung angesäuert war, da doch bekannt ist, dass aus der dabei in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffsäure Jod schon durch den gewöhnlichen, nicht activen Sauerstoff der Luft ausgeschieden wird, was denn auch in der That statthatte. Dadurch hat Hvosvay de N. Hvosva selbst seinem Reagens die Beweiskraft für oder wider Ozon entzogen, und nicht nur diesem, sondern auch den folgenden Ozouagentien, dem Thalliumpapier und »Tetramethylpapier«, welche sich durch das aus der angesäuerten Jodkaliumlösung verflüchtigte Jod färben mussten und sich in der That auch färbten. Also wozu das Ansäuern?

Endlich meint Hvosvay de N. Hvosva, dass sein Hauptversuch (der zweite) vorgenommen wurde zu einer für das mögliche Vorkommen des Ozons und Wasserstoffhyperoxyds besonders günstigen Zeit, da dieselbe reich war an Regen und Gewittern und der Blitz sogar einmal einschlug in den neben dem Fenster seines Laboratoriums

¹⁾ Siehe L. Palmieri, *Compt. rend.* 74, 1266, 1872 und A. Houzeau, *ibid.* 1267.

²⁾ Vergl. Andrews, *Pogg. Ann.* 98, 452, 1856. Andrews und Tait, *Pogg. Ann.* 112, 252, 1861. Sorot, *Pogg. Ann.* 121, 272, 1864. G. Meissner, *Neue Untersuch. ü. d. Sauerstoff.* Göttingen 1869, S. 63 und 108. L. Carius, *Ann. d. Chem.* 174, 1, 1874. E. Schöne, *Ann. d. Chem.* 171, 87, 1874 und 196, 239, 1879.

³⁾ Vergl. Schönbein, *Ü. d. Erzeugung des Ozons etc.* Basel 1844, S. 62. A. Houzeau, *Ann. chim. phys.* [3] 62, 132, 1855. Sorot, *Pogg. Ann.* 121, 279, 1864. Meissner, *Neue Unters. etc.* S. 44, 1869. R. Böttger, *Chem. Centr.* 1873, 498. Brodie, *Phil. Trans.* 162, 455, 1872.

befindlichen Blitzableiter. Ich finde meinerseits, dass das gerade nicht eine besonders günstige Zeit dafür war, bezüglich des Ozons nicht, weil durch Blitze nicht dieses, sondern Oxyde des Stickstoffs gebildet werden, und bezüglich des Hyperoxyds nicht, weil bei der Condensation des Wasserdampfes zu Regenwolken das Hyperoxyd sich mit condensirt, der in Dampfform in der Luft verbleibende Rest aber durch die niederfallenden Regentropfen grösstentheils mit niedergerissen wird — welche Thatsache ich in meinen früheren Untersuchungen genügend constatirt habe¹⁾.

Auf Grund aller dieser Erwägungen kann ich nur schliessen, dass dieses von Hlovay de N. Hlova so besonders geschätzte Experiment gar nichts beweist.

Da die atmosphärischen Niederschläge gleichzeitig Reactionen geben einerseits mit den für das Wasserstoffhyperoxyd charakteristischen Reagentien, andererseits mit den für die salpetrige Säure charakteristischen, so könnte man vielleicht die Annahme machen, dass es in der Luft ein uns bis jetzt unbekanntes Oxydationsagens giebt, von welchem sowohl die Reactionen des Hyperoxyds als auch diejenigen der salpetrigen Säure erhalten werden, ohne dass es doch eine dieser beiden Verbindungen sei. Wäre dies der Fall, so müsste offenbar ein Parallelismus bestehen zwischen den Intensitäten der Reactionen, welche in ein und derselben Probe thatsächlich erhalten werden, einerseits mit Jodkalium, Stärke, und Eisensulfat oder Guajak und Diastase, andererseits mit dem Griess'schen Reagens.

Um diese Annahme zu prüfen, habe ich in den beiden letzten Jahren öfter Regen gesammelt und mit den Reagentien beiderlei Art untersucht. Dabei ergab sich, dass in vielen Fällen mit den Reagentien des Hyperoxyds schwache Reactionen erhalten wurden in Proben, in welchen das Griess'sche Reagens sehr starke gab, und umgekehrt, in anderen Fällen waren die letzteren sehr schwach, d. i. zeigten Gehalte an salpetriger Säure an, welche unter der Grenze der Erkennbarkeit des Hyperoxyds lagen, während gleichzeitig die Reagentien des letzteren starke Reactionen gaben. Dies beweist, dass ein solcher Parallelismus nicht besteht, dass also die untersuchten Regenproben sowohl Wasserstoffhyperoxyd als auch salpetrige Säure (in Form eines neutralen Salzes) enthielten.

Diese Beobachtungen liefern zugleich ein weiteres Argument dafür, dass die Reactionen, aus welchen wir auf die Anwesenheit des Wasserstoffhyperoxyds schliessen, nicht von salpetriger Säure herrühren können.

Ich darf übrigens nicht verschweigen, dass Hlovay de N. Hlova eine kleine Concession macht. Er sagt (S. 385 f.): „... si nous

¹⁾ Em. Schöne, diese Berichte 7, 1705. und 11, 563 ff.

voulons déduire une conclusion de ces faits on se formera une seule opinion, celle qu'il n'y a pas d'ozone et de peroxyde d'hydrogène dans l'air, ou, concession faite à la »tradition« et au pis aller, s'il y en a aussi, nous n'avons pas jusqu'ici les moyens sûrs de prouver avec évidence leur présence dans l'air. . . . » Diese letztere Aeusserung giebt der Hoffnung Raum, dass Mosva de N. Mosva bei nochmaliger sorgfältiger Prüfung des Gegenstandes seine Meinung über denselben ändern wird.

Ich halte meinerseits meine Behauptung, dass das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd existirt, aufrecht, ebenso wie alle die Schlüsse, welche ich aus meinen früheren systematischen Beobachtungen und Untersuchungen über dasselbe gezogen habe.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, 21. November 1893.
3. December

569. J. Shields: Ueber die Stärke der *o*-Sulfobenzoëssäure.

(Eingegangen am 8. December.)

In einer Abhandlung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzoësäuresulfid¹⁾ macht Hr. J. A. Jesurun darauf aufmerksam, dass die *o*-Sulfobenzoëssäure eine stärkere Säure als die Salzsäure ist. Er sagt: »Wird das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser bei höherer Temperatur (180°) unter Druck erhitzt, so erleidet die zunächst gebildete *o*-Benzaminsulfosäure weitere Zersetzung, und es entsteht schliesslich saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon. Die *o*-Sulfobenzoëssäure ist demnach eine stärkere Säure als die Salzsäure. Dies wurde auch durch einen Nebenversuch bestätigt gefunden. Erhitzt man concentrirte Lösungen von *o*-Sulfobenzoëssäure und Chlorammonium zusammen auf dem Dampfbade, so entweicht Salzsäure, und man erhält beim Erkalten der Lösung die für das saure *o*-sulfobenzoësaure Ammon charakteristischen Krystalle.«

Dass die *o*-Sulfobenzoëssäure eine starke Säure ist, lässt sich schon aus den Messungen Ostwald's über die Affinitätsconstanten der aromatischen Sulfonsäuren²⁾ vermuthen, denn bei den Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe sind bei mässigen Verdünnungen bereits über 90 pCt. der Säuren in die Ionen gespalten.

Indessen ist der Versuch, auf welchem Jesurun seine Behauptung gründet, gar nicht maassgebend. Setzt man zu einer Lösung von Natriumsilikat Schwefelsäure hinzu, so fällt die Kieselsäure nieder und es bleibt Natriumsulfat in der Lösung zurück. Demnach scheint der

¹⁾ Diese Berichte 26, 2289.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 406.

Schluss, dass Schwefelsäure eine stärkere Säure als Kieselsäure ist, berechtigt zu sein. Dies braucht aber keineswegs der Fall zu sein. Erhitzt man dagegen Natriumsulfat mit Kieselsäure, so wird die Schwefelsäure aus dem Gemisch ausgetrieben, und es hinterbleibt Natriumsilikat. Dieser Versuch führt zum entgegengesetzten Schluss. Um Kieselsäure aus den Alkalisilikatlösungen zu fällen, ist es nur nöthig, dass die Säure lösliche Alkalisalze bildet und in hinlänglicher Menge zugeführt wird. Das Einzige, was der Versuch von Jesurun beweist, ist, dass Salzsäure flüchtiger ist als *o*-Sulfobenzoësäure.

Will man die relative Stärke von *o*-Sulfobenzoësäure und Salzsäure beurtheilen, so muss man dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage Rechnung tragen. Z. B. kann man die *o*-Sulfobenzoësäure mit einem Aequivalent von Chlornatrium mischen und dann das Theilungsverhältniss der Basis zwischen den beiden Säuren in irgend einer Weise bestimmen.

Das Theilungsverhältniss giebt dann die relative Stärke der Säuren bei der gegebenen Verdünnung an. Ohne einen solchen Versuch auszuführen, lässt sich nichts über die Stärke einer Säure sagen.

London. University College.

570. P. Friedlaender und Ph. Lucht: Ueber die Festigkeitsverhältnisse einiger Sulfonaphthalinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 14. December).

Ueber den Einfluss, welchen die Anwesenheit substituierender Atome oder Atomgruppen auf die Festigkeit der Bindung bereits vorhandener ausübt, liegen in der Benzolreihe bereits eine ganze Anzahl von Beobachtungen vor. Wir erinnern hier nur an die grosse Reactionsfähigkeit des Chlordinitrobenzols, des *o*-Dinitrobenzols im Vergleich zum Chlor- resp. Nitrobenzol. Bekannt ist die leichte Zersetzlichkeit der *o*-Phenolsulfosäure im Gegensatz zu der beständigen Paraverbindung; auf das verschiedene Verhalten der *m*- und *p*-Xylolsulfosäure gegen Säuren bei höherer Temperatur konnte M. Craft's¹⁾ ein Verfahren zur quantitativen Trennung beider Kohlenwasserstoffe basiren. Die *o*- und *m*-Verbindungen zerfallen hierbei bereits bei 122°, das *p*-Derivat erst bei 175° in die Componenten. Zur Aufstellung von Gesetzmässigkeiten dürfte das vorliegende Material speciell in Bezug auf Sulfosäuren des Benzols noch nicht ausreichen, doch ist nicht zu zweifeln, dass Untersuchungen nach dieser Richtung

¹⁾ Compt. rend. 114. 1110.

hin interessante Ergebnisse für die Beurteilung der Bindungsverhältnisse am Benzolkohlenstoff zu Tage fördern würden.

Aehnlich liegen die Verhältnisse auch in der Naphtalinreihe.

Die Festigkeit, mit welcher eine Sulfogruppe an Naphtalin-kohlenstoff gebunden ist, lässt sich offenbar aus der Leichtigkeit, mit welcher dieselbe durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzt wird, bis zu einem gewissen Grade wenigstens beurtheilen; obwohl hierbei, *ceteris paribus*, nicht nur die Stellungsisomerie des Naphtalinderivats, sondern auch die Natur des einwirkenden Reagenzes in Betracht kommen wird.

Hierfür sind namentlich drei Reactionen brauchbar: Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder Wasser, Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl beim Erhitzen mit Aetznatron, Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff beim Behandeln mit Natriumamalgam in wässriger Lösung. Die erste Reaction ist eine umkehrbare, die beiden letzten nicht; die beiden ersten haben bereits vielfach technische Anwendung gefunden, und in der Patentlitteratur liegen eine ganze Anzahl von Beobachtungen vor, aus denen das auffallend verschiedene Verhalten isomerer Sulfonaphtalinderivate klar hervorgeht.

So lässt sich beispielsweise die β -Naphtolmonosulfosäure von der Stellung 2.5 (sogen. F-Säure) ausserordentlich leicht zu 2.7-Dioxyaphtalin verschmelzen, während die Ausführung derselben Reaction bei der 2.6- β -Naphtolmonosulfosäure (sog. Schaeffer'sche Säure) nur sehr schwierig und bei sehr viel höherer Temperatur gelingt. Denselben merkwürdigen Unterschied in der Festigkeit der Sulfogruppen 6 und 7 zeigen dann auch die β -Naphtoldisulfosäuren R (2.3.6) und F (2.3.7); erstere liefert beim Schmelzen mit Aetznatron fast glatt 2.3-Dioxyaphtalin-6-monosulfosäure, letztere fast ebenso glatt 2.7-Dioxyaphtalin-3-monosulfosäure.

Man könnte hiernach zu der Annahme versucht sein, dass in diesen Säuren die Sulfogruppe 7 weniger fest an Kohlenstoff gebunden ist als die Sulfogruppe 3, und letztere weniger fest als die Sulfogruppe 6, und analoge Unterschiede in der Abspaltbarkeit des Schwefelsäurerester durch Säuren erwarten; das ist aber nicht der Fall, β -Naphtoldisulfosäure F verliert, wie wir constatirten, zunächst (ebenso wie Disulfosäure R) die Sulfogruppe 3 und geht in 2.7-Säure über. Aehnliche Verhältnisse zeigen die 3- α -Naphtylaminmonosulfosäuren 1.4, 1.5 und 1.6. Die letztere Säure spaltet ihre Sulfogruppe durch Erhitzen mit Schwefelsäure fast gar nicht ab, leichter die 1.5-Säure, sehr leicht die Naphthionsäure 1.4. Hinsichtlich des Ersatzes der Sulfogruppen durch Hydroxyl beim Schmelzen mit Aetznatron findet dagegen die umgekehrte Reihenfolge statt.

Aus α -Naphthylamindisulfosäure 1.4.8 entsteht durch Hydrolyse zunächst 1.8-Monosulfosäure, dagegen aus 2-Disulfosäure 1.3.8, 1.3-Monosulfosäure aus Disulfosäure 1.2.5, 1.5-Monosulfosäure. Die Säuren 1.2.7 und 1.4.7 liefern übereinstimmend die 1.7-Verbindung.

Die Ortho-, Para- und Peristellung begünstigt offenbar häufig die Abspaltung der Sulfogruppe, doch sind die Unterschiede mehr quantitativer als qualitativer Natur und das experimentelle Material ist noch nicht ausreichend zur Erkennung eines gesetzmässigen Verhaltens.

Etwas durchsichtiger liegen nach unseren Beobachtungen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Sulfonaphthalinderivate in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte. Auch über diese Reaction existiren schon einige vereinzelte Angaben: so liefert 1.5-Nitronaphthalinsulfosäure direct α -Naphthylamin¹⁾, β -Naphtholdisulfosäure G geht in sogenannte Schaeffer'sche Säure über (H. Caro).

Die Ausdehnung dieser Reaction auf eine grössere Zahl von Sulfonaphthalinderivaten ergab nun das Resultat, dass die Sulfogruppe mit Leichtigkeit nur dann eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt wird, wenn sie sich in der α -Stellung befindet. Die β -Sulfogruppe wird zwar je nach ihrer Stellung bei sehr langer Einwirkung von Natriumamalgam in der Wärme bisweilen ebenfalls eliminirt, doch treten dann häufig noch Nebenreactionen auf, gleichzeitig anwesende Amidogruppen werden durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzt.

Jedenfalls scheinen die Unterschiede in der Leichtigkeit der Elimination gross genug, um α - und β -Sulfoderivate des Naphthalins mit ausreichender Schärfe von einander unterscheiden und erkennen zu lassen, und so dürfte sich die Reaction in vielen Fällen dazu eignen, um die Constitution unbekannter Sulfonaphthalinderivate aufzuklären oder neue Isomere durch partiellen Abbau darzustellen.

Wir verwandten zur Reduction ein 4proc. Natriumamalgam und liessen dasselbe auf eine 2-4proc. Lösung des betreffenden Naphthalinderivats in der Kälte einwirken; bei Naphtholsulfosäuren in schwach saurer Flüssigkeit, bei Naphthylaminsulfosäuren, die sich in Wasser wenig lösen, muss die Einwirkung in alkalischer Lösung vorgenommen werden und wird zweckmässig durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure oder durch zeitweises Neutralisiren beschleunigt. Das experimentelle Material ist in Folgendem zusammengestellt.

α -Naphthalinmonosulfosäure wird in schwach saurer Lösung unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Naphthalin sofort zersetzt. Quecksilberdinaphthyl wird nicht gebildet.

¹⁾ Claus, diese Berichte 10, 1304.

β -Naphthalinmonosulfosäure wird unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Analoge Unterschiede zeigen beide Säuren auch in ihrem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

Naphtolsulfosäuren.

α -Naphtolmonosulfosäure 1.2 (sogen. Schaeffer'sche Säure¹⁾).

Naphtolbildung war unter den oben angegebenen Bedingungen bei Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung nicht zu constatiren.

α -Naphtolmonosulfosäure 1.3, aus α -Naphthylamin-*s*-disulfosäure dargestellt²⁾, wird erst bei längerer Einwirkung in der Hitze langsam, doch anscheinend schneller als 1.2-Säure in Naphtol gespalten.

α -Naphtolsulfosäure 1.4 (aus Naphthionsäure) zerfällt sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam schnell in Naphtol und schweflige Säure. Der Unterschied von der 1.2-Säure, welche mit dieser Säure die Zersetzbarkeit durch verdünnte Schwefelsäure theilt, ist hier besonders charakteristisch. Analog verhielten sich die

α -Naphtolmonosulfosäuren 1.5 und 1.8, während sich

α -Naphtolmonosulfosäure 1.7 wieder resistent erwies.

β -Naphtolmonosulfosäure 2.6 (sogen. Schaeffer'sche Säure³⁾) und

β -Naphtolmonosulfosäure 2.7 (F-Säure⁴⁾) werden von Natriumamalgam nicht angegriffen, während

β -Naphtolmonosulfosäure 2.8 (sogen. Crocöinsäure⁵⁾) ausserordentlich leicht zerfällt. Analog ist die Beständigkeit der drei Säuren gegen heisse verdünnte Schwefelsäure.

α -Naphtoldisulfosäure 1.2.4 geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Schaeffer'sche Säure 1.2 über.

α -Naphtoldisulfosäure 1.4.7 liefert α -Naphtolmonosulfosäure.

α -Naphtoltrisulfosäure 1.2.4.7 verwandelt sich in α -Naphtoldisulfosäure 1.2.7, die in Form ihres leicht löslichen Zinksalzes analysirt wurde.

¹⁾ Schaeffer, Ann. d. Chem. 152, 293.

²⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 64979.

³⁾ Schaeffer, Ann. d. Chem. 152, 296.

⁴⁾ L. Cassella & Co., D. R.-P. 42112.

⁵⁾ Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 16027.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8OH \cdot (SO_2)_2Zn$.

Procente: % 17.7.

Gef. » » 17.4.

β -Naphtholdisulfosäure G 2.6.8. Der leichte Uebergang dieser Säure in Schaeffer'sche Säure 2.6 wurde bereits von H. Caro beobachtet. Dasselbe Endproduct, aber erst bei langer Einwirkung von Natriumamalgam auf die heisse Lösung, liefert

β -Naphtholdisulfosäure R 2.3.8.

Naphtylaminsulfosäuren.

Der Verhalten der einzelnen isomeren Säuren ist mit einigen Modificationen deren der entsprechenden Naphtolderivate durchaus analog. So gehen die α -Sulfoderivate:

α -Naphtylaminsulfosäure 1.4 (Naphthionsäure), 1.5 (Naphthalidinsulfosäure) und 1.8 leicht und glatt in α -Naphtylamin über, während die β -Sulfosäuren

α -Naphtylaminsulfosäure 1.2¹⁾, 1.3²⁾ und 1.7 widerstandsfähig sind. Aehnliche Unterschiede weisen nach H. Erdmann³⁾ die Säuren 1.4, 1.5 und 1.6 in bezug auf die Abspaltbarkeit der Sulfogruppe durch hochoerhitzte verdünnte Schwefelsäure auf.

Denselben Unterschied zeigen die Sulfosäuren des β -Naphtylamins.

β -Naphtylaminsulfosäure 2.5⁴⁾ und 2.8⁵⁾, zerfallen leicht und glatt in β -Naphtylamin und schweflige Säure.

β -Naphtylaminsulfosäure 2.6⁶⁾ und 2.7⁷⁾ werden in der Kälte kaum angegriffen; bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird Ammoniak entwickelt und das Hauptendproduct der Reaction ist Naphtolsulfosäure neben kleinen Mengen β -Naphtylamin. (Von letzterem bei der 2.7-Säure etwas mehr als bei 2.6-Säure.)

α -Naphtylamin- ϵ -disulfosäure 1.3.8⁸⁾ wird in alkalischer Lösung von Natriumamalgam ausserordentlich schnell angegriffen. Man säuert an, wenn die Wasserstoffentwicklung kräftiger wird und erhält eine reichliche Fällung von α -Naphtylaminmonosulfosäure 1.3, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser chemisch rein ist.

¹⁾ Landshoff & Meyer, D. R.-P. 56563.

²⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 64979.

³⁾ Ann. d. Chem. 275, 198.

⁴⁾ Dahl & Co., D. R.-P. 29084, 32271.

⁵⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 20760.

⁶⁾ Broenner, D. R.-P. 22547.

⁷⁾ L. Cassella & Co., D. R.-P. 43740.

⁸⁾ Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin, D. R.-P. 45776.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NH_2SO_3H$.

Procente: S 14.34.

Gef. » » 14.16.

Dieselbe Säure entsteht bekanntlich auch bei mehrstündigem Kochen der α -Säure mit 75 pCt. Schwefelsäure.

β -Naphthylamindisulfosäure C¹⁾ 2.4.8 durch Nitriren von 1.5-Naphthalindisulfosäure erhalten, lieferte, wie zu erwarten, bei der Einwirkung von Natriumamalgam leicht und glatt β -Naphthylamin.

Diese Beispiele, die noch weiter vermehrt werden können, mögen genügen, um den Unterschied in dem Verhalten der α - und β -Sulfosäuren ersichtlich zu machen. Wir haben untersucht, ob sich derselbe auch bei complicirteren Naphthalinderivaten constatiren lässt und sind zu dem gleichen Resultat gelangt.

Beim Behandeln der β -Naphthylaminmonosulfosäure 2.8 in einer Lösung von conc. Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpetersäure bildet sich nach den Beobachtungen von C. Immerheiser²⁾ glatt eine Nitronaphthylaminsulfosäure von noch nicht aufgeklärter Constitution. Wir fanden, dass dieselbe durch Reductionsmittel in eine schwerlösliche Diamidosäure übergeführt wird, welche sich sowohl mit Säuren wie mit Basen zu gut krystallisirenden Salzen vereinigt. Durch Natriumamalgam wird, wie zu erwarten, die Sulfogruppe mit Leichtigkeit eliminirt. Das entstandene Naphthylendiamin erwies sich, wie ein directer Vergleich mit dem durch Erhitzen von 2.6-Dioxynaphthalin³⁾ mit Ammoniak dargestellten ergab, als 2.6-Naphthylendiamin. Schmp. 216°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8(NH_2)_2$.

Procente: C 75.9, H 6.32.

Gef. » » 75.72, » 6.50.

Zur Charakterisirung der ungenügend beschriebenen Verbindung mögen folgende Angaben dienen.

2.6-Naphthylendiamin löst sich schwer in Alkohol Aether und Essigäther, sehr schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen, die sich an der Luft dunkel färben. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung in der Kälte grün, beim Erwärmen blau.

Auch Chromsäure, Bromwasser und Chlorkalklösung erzeugen eine dunkelgrüne Färbung mit nachfolgendem braunen Niederschlag.

Das salzsaure Salz ist in reinem Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in überschüssiger Salzsäure. Das Sulfat ist sehr schwer löslich.

¹⁾ L. Cassella & Co., D. R.-P. 65997.

²⁾ D. R.-P. 57023.

³⁾ D. R.-P. 45788; Lange, Chem.-Ztg. 1888, 856.

Die Diacetylverbindung bildet bräunliche, in Eisessig ziemlich schwer lösliche Nadelchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8(NHCOCH_3)_2$.

Procente: C 69.42, H 5.08.

Gef. » 69.3, » 5.7.

Die Nitronaphtylaminsulfosäure von Immerheiser hat daher die Constitution $NH_2 : NO_2 : SO_3H = 2 : 6 : 8$.

Durch vorsichtiges Schmelzen von α -Naphtylamin-disulfosäure II 1.4.6 mit Aetznatron erhielten Dahl & Co. eine Amidonaphtol-monosulfosäure¹⁾, welche beim Erhitzen mit Ammoniak eine Naphtylendiaminmonosulfosäure²⁾ liefert. Aus der Beständigkeit der Naphtionsäure gegen Aetznatron konnte man schliessen, dass hierbei die Sulfogruppe 6 durch Hydroxyl ersetzt wird.

Die Annahme wird durch das Verhalten der Diamidosäure gegen Natriumamalgam bestätigt. Sie geht in kalter, verdünnter Lösung glatt in 1.6-Naphtylendiamin, Schmp. 77.5°, über, das sich identisch erwies mit dem von Friedlaender und Szymanski³⁾ durch Nitriren von β -Naphtylamin erhaltenen. Bemerkenswerth ist hier, dass bei der Reduction der Naphtylendiaminsulfosäure in warmer Lösung wesentlich β -Naphtylamin erhalten wurde.

Die Constitution der Säure ist also $NH_2 : SO_3 : NH_2 = 1 : 4 : 6$, es hat bei der Natronschmelze keine Umlagerung stattgefunden, wie denn solche in der Naphtalinreihe hierbei überhaupt noch nicht beobachtet sind.

In derselben Weise konnten wir aus 1.6-Dioxynaphtalin-4-monosulfosäure und aus 6.1-Amidonaphtol-4-monosulfosäure leicht 1.6-Dioxynaphtalin und ein noch nicht beschriebenes Amidonaphtol gewinnen; eine Elimination der Sulfogruppen aus Derivaten, welche dieselbe in der β -Stellung enthalten, gelang dagegen nicht bei folgenden Verbindungen:

- 1.8-Dioxy-(diamido)-naphtalin-3.6-disulfosäure,
- 2.8-Amidonaphtol-6-monosulfosäure (γ),
- 2.3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure R.

Für die Ueberlassung einer Anzahl isomerer Sulfonaphtalin-derivate sind wir den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, L. Cassella & Co., Dahl & Co., Kalle & Co. zu Dank verpflichtet. Eine Reihe von nicht weiter charakterisirten Verbindungen, die in Obigem erwähnt wurden, soll an anderer Stelle demnächst näher beschrieben werden.

¹⁾ D. R.-P. 68232.

²⁾ D. R.-P. 2076.

³⁾ Diese Berichte 25, 2076.

571. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteins.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. December.)

In meiner letzten Mittheilung über obigen Gegenstand¹⁾ beschrieb ich ein Trioxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, als Product der Einwirkung von käuflichem Wasserstoffsperoxyd auf Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$. Die Ausbeute an der neuen Base war in Folge weiter gehender Nebenreactionen recht mässig; sie zu erhöhen, wurden die Versuchsbedingungen dahin abgeändert, dass das Wasserstoffsperoxyd mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und statt der freien Base das Chlorhydrat des Oxysparteïns verwendet wurde. Bei der Verarbeitung des Reactionsproductes, die in derselben Weise wie früher¹⁾ vorgenommen wurde, ergab sich, dass kein Trioxysparteïn, sondern in ziemlich quantitativer Ausbeute ein Zwischenproduct, eine Base, $C_{15}H_{24}N_2O_2$, entstanden war.

Die Base wurde aus dem Platindoppelsalz, das durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt war, dargestellt; es gelang aber nicht, sie ganz von Oxysparteïn zu befreien; sie krystallisirt aus Aether in weissen, matten Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O_2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$, entsteht beim Neutralisiren der wässrigen Lösung der Base mit Salzsäure; es bildet weisse, leicht lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.77.

Gef. » » 9.66.

Bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure krystallisirt in sehr schönen, farblos-durchsichtigen Prismen das neutrale Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 45.12, H 9.02, Cl 17.75.

Gef. » » 45.3, » 9.28, » 17.64.

Eine Krystallwasserbestimmung schlug fehl, da ein constantes Gewicht nicht zu erhalten war.

Bromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O_2HBr + 4H_2O$, bildet wasserhelle Krystalle.

Analyse: Ber. Procente: C 43.16, H 8, Br 19.2.

Gef. » » 43.36, » 8.54, » 19.5.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Lösung in charakteristischen, orangefarbenen, fischschuppenartig über einander gelagerten Blättchen oder Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind; beim Erhitzen schäumen sie bei 236° auf.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3607.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.
 Procente: C 34.48, H 5.94, H_2O 10.34.
 Gef. » » 34.63, » 6.45, » 10.36, 10.26.

Für das wasserfreie Salz:

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.
 Procente: C 38.46, H 5.34, Pt 20.72.
 Gef. » » 38.62, 38.65, » 5.8, 5.73, » 20.718.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet aus Wasser glänzende Blättchen, die sich bei 186° dunkel färben und bei 194° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 29.85, H 4.13.
 Gef. » » 29.51, » 4.39.

Sparteïn und Metalloxyde.

Wie ich schon mehrfach gezeigt, ist das Sparteïn ein kräftiges Reductionsmittel, das mit grosser Leichtigkeit auf oxydirende Agentien einwirkt. Dieses Verhalten zeigt es auch gegen Metalloxyde: frisch gefälltes Silber- und Quecksilberoxyd werden schnell und glatt reducirt.

Peratoner ¹⁾ theilte vor einiger Zeit mit, dass er beim Erhitzen von Sparteïn mit Silberoxyd im Rohre bei höherer Temperatur Pyridin erhalten hat. Dies ist jedoch nicht als primäres Product anzusehen; es entstehen vielmehr zuerst sauerstoffhaltige Sparteïne, die bei höherer Temperatur zerfallen.

Sparteïn und Silberoxyd.

Sparteïn wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser gekocht; es trat bald Reduction zu Metall ein, nach deren Beendigung das unveränderte Sparteïn mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Sobald kein Oel mehr überging, wurde die restirende Flüssigkeit filtrirt und die darin gelöste Base ins Platindoppelsalz verwandelt.

Bei dieser Reaction trat ziemlich bedeutende Verharzung ein, die die Ausbeute am Reactionsproduct stark beeinträchtigte. Dieselbe wurde auch nicht wesentlich erhöht, als statt des Wassers Alkohol zum Verdünnen verwendet wurde.

Isolirt wurde eine Base, $C_{15}H_{26}N_2O$, als dickes, sich an der Luft schnell bräunendes Oel. Ihre Identificirung geschah durch folgende Salze:

Das Jodhydrat, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot HJ$, bildet aus Wasser fettglänzende Blättchen, die nach vorherigem Erweichen bei 211° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 47.62, H 7.2.
 Gef. » » 47.86, » 7.65.

Das Platindoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (bei 108°), bildet kleine, undeutliche, schwer lösliche Krystalle.

¹⁾ Gazz. chim. 22, 1, 555.

Analyse: Ber. Procente: C 27.3, H 4.3, Pt 29.4.
 Gef. » » 27.05, 27.2, » 4.91, 4.91, » 28.93.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, bildet Mikrokristalle, die unter Zersetzung bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$.
 Procente: C 19.4, H 3.02, Au 42.28.
 Gef. » » 19.64, » 3.67, » 41.9.

Sparteïn und Quecksilberoxyd.

Auch frisch gefälltes Quecksilberoxyd wird durch Sparteïn, das in Alkohol gelöst oder in Wasser suspendirt ist, beim Erwärmen schnell zu Oxydul bezw. zu Metall reducirt. Die dabei gewonnene Base erwies sich identisch mit der vorigen.

Sparteïn und Bleisuperoxyd.

Wird Sparteïn mit frisch bereitetem Bleisuperoxyd und Wasser gekocht, so tritt ebenfalls Oxydation des Alkaloids ein. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in ähnlicher Weise wie bei der mit Silberoxyd gewonnenen Base.

Die Ausbeute war sehr schlecht.

Platindoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$: die salzsaure Lösung der Base wurde allmählich in siedender Lösung mit Platinchlorid versetzt; sobald der entstehende Niederschlag krystallinisch fiel, wurde filtrirt und das Filtrat weiter mit Platinchlorid versetzt. So wurden kleine, in salzsaurem Wasser äusserst schwer lösliche Krystalle erhalten, die sich bei ca. 230° verfärben und bei 256° unter Gasentwicklung zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.
 Procente: C 27.3, H 4.3, Pt 29.4,
 Gef. » » 27.76, 27.42, 27.31, » 4.85, 4.7, » 29.21, 29.33, 29.39.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, ist ein krystallinisches Pulver, das bei $178-180^\circ$ unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$.
 Procente: C 19.4, H 3.02.
 Gef. » » 19.33, » 3.08.

Die freie Base $C_{15}H_{26}N_2O$, die der aus Sparteïn und Silberoxyd erhaltenen wohl isomer ist, stellt ein über Schwefelsäure spröde werdendes, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Harz dar.

Sparteïn und Chlorkalk.

Wird Sparteïn mit concentrirter Chlorkalklösung geschüttelt, so zeigt die eintretende starke Erwärmung lebhaftere Reaction an. Man lässt unter jeweiligem Umschütteln einige Stunden stehen, schüttelt dann mit Aether aus, entkalkt die wässrige Lösung, macht sie stark alkalisch und gewinnt den Rest des Reactionsproductes durch erneute Aetherausschüttelung.

Die neue Base entsteht quantitativ; sie enthält zwei Wasserstoffatome weniger als das Spartein und kann daher als Dehydrospartein bezeichnet werden. Sie stellt ein dem Spartein sehr ähnliches Liquidum dar, das fast ohne Zersetzung bei 314—316° (uncorr.) siedet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2$.

Procente: C 77.5, H 10.34, N 12.
Gef. » 77.9, » 10.6, » 12.02.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet grosse wasserhelle, salmiakähnliche Krystalle beim langsamen Verdunsten der concentrirten wässrigen Lösung; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen verkohlt es, ohne bis 270° zu schmelzen: es hält hartnäckig die letzten Spuren des Krystallwassers fest.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: C 51.43, H 8.86, N 8.0, Cl 20.2.
Gef. » 51.75, 51.36, » 9.4, 9.17, » 8.35, » 20.6.

Das Bromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HBr + H_2O$, krystallisirt aus Wasser; es wurde zur Reinigung aus Alkoholäther umkrystallisirt und in durchsichtigen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HBr + H_2O$.

Procente: C 43.68, H 6.8, Br 4.4.
Gef. » 43.8, » 7.18, » 4.9.

Das Jodhydrat, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HI + H_2O$, bildet aus Wasser schön ausgebildete, grosse Krystalle vom Schmp. 258°; es ist leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HI + H_2O$.

Procente: C 35.55, H 5.5.
Gef. » 35.86, » 6.11.

Das Platindoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schöne, zackige Blätter, die in Wasser schwer löslich sind und bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: C 26.63, H 4.44, Pt 28.7.
Gef. » 26.64, » 4.97, » 28.9.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, bildet schwer lösliche Nadelchen, die sich beim Erhitzen allmählich schwarz färben und bei 168° aufschäumen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$.

Procente: C 19.8, H 2.86.
Gef. » 19.44, » 3.42.

Zerlegung des Sparteins durch Zinkstaub und Zinkoxyd.

Schon mehrfach habe ich versucht, durch energische Eingriffe das Spartein in einfachere Körper zu zerlegen: das Resultat war stets dasselbe: es wurden, abgesehen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Pyridin und Picolin gewonnen.

Da das Spartein eine hydrirte Base ist, die von Oxydationsmitteln wie Kaliumpermanganat, Chromsäure etc. völlig verbrannt wird, so ist mein Bemühen seit längerer Zeit darauf gerichtet gewesen, das Spartein in eine an Wasserstoff erheblich ärmere Base überzuführen, die für Oxydationsversuche geeigneter sein dürfte. Dabei ergab sich, dass das Spartein leicht Sauerstoff aufnimmt, es wurde eine Reihe von »Oxysparteinen« gewonnen, aber das eigentlich gesteckte Ziel wurde nicht erreicht.

Ich habe nun wieder zum Zinkstaub gegriffen und, um tiefe Zersetzungen möglichst zu vermeiden, im luftverdünnten Raume gearbeitet. Der gewünschte Erfolg ist zwar wieder nicht eingetreten, aber es wurden doch neue und, wie mir scheint, nicht uninteressante Resultate gewonnen.

1 Th. Sparteinsulfat wurde mit 6 Th. Zinkstaub und 1 Th. Zinkoxyd gemischt und bei 16—20 mm Druck destillirt; die Temperatur wurde möglichst niedrig gehalten und nur allmählich verstärkt; es begannen bald wasserhelle, später gelb und dunkler gefärbte Producte überzugehen.

Die Verarbeitung des Destillates geschah in gewöhnlicher Weise: es wurde sauer gemacht, zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, mit Natriumnitrit behandelt, um secundäre Basen — die nur in minimalen Mengen vorhanden waren — in die Nitrosoverbindungen überzuführen, wieder mit Aether extrahirt, darauf alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Die so gewonnenen, leicht flüchtigen Basen wurden mit Kali abgeschieden. Aus 500 g Sparteinsulfat wurden auf diese Weise 44 g feuchte Rohbase erhalten.

Die nicht mit den Wasserdämpfen übergegangenen Basen wurden mit Aether ausgeschüttelt.

Bei der einige Male wiederholten fractionirten Destillation wurden im Wesentlichen folgende Fractionen erhalten:

- I. unter 100°.
- II. 100—120° (der weitaus bedeutendste Antheil).
- III. 120—140°.
- IV. 190—200° (das meiste 192—196°).

Dann stieg das Thermometer schnell, der Destillationsrückstand wurde mit der mit Aether ausgezogenen Base vermischt und weiter destillirt; es ging das allermeiste bei

V. 300—313°

über. Eine weitere Trennung durch Fractioniren wurde als wenig aussichtsvoll aufgegeben und durch Ueberführung der Basen in Salze erzielt.

I. Fraction unter 100°.

Die Base zeigte einen starken Ammoniakgeruch; Prüfung mit Benzolsulfochlorid charakterisirte sie als tertiär. Identificirt wurde sie mit Hilfe von Gold- und Platindoppelsalz als Diäthylmethylamin.

Das Platindoppelsalz erwies sich durch seine grosse Wasserlöslichkeit als geeignet, die Trennung von Beimengungen zu vollziehen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne, glänzende Nadeln erhalten, die bei 176—178°, bei schnellerem Erhitzen etwas höher, schmolzen und, einige Grade weiter erhitzt, aufschäumten.

Analyse: Ber. für $[(C_2H_5)_2(CH_3)N \cdot HCl]_2PtCl_4$.

Procente: C 20.61, H 4.81, Pt 33.30.

Gef. » » 20.40, 20.65, » 4.36, 5.00, » 33.48, 33.07

Das Platinsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und dann das Golddoppelsalz dargestellt. Dasselbe bildete kurze Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5)_2(CH_3)N \cdot HClAuCl_4$.

Procente: C 14.08, H 3.28, Au 46.0.

Gef. » » 14.2, 14.0, » 3.7, 3.37, » 45.5, 45.55.

II. Fraction 100—120°.

Die in dieser Fraction enthaltenen Basen wurden durch die Golddoppelsalze leicht getrennt. Es wurde, abgesehen von etwas Oel, ein schwer lösliches, in feinen Nadelchen krystallisirendes und ein leicht lösliches Salz in salmiakäholicen Blättern erhalten. Ersteres wurde durch sein charakteristisches Verhalten beim Erhitzen und die Analyse als Pyridingold identificirt.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_4$.

Procente: C 14.35, H 1.44, Au 46.88.

Gef. » » 14.4, » 1.34, » 46.51.

Das leicht lösliche Salz schmolz bei 168°; es erwies sich als α -Picolingold.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_4$.

Procente: C 16.68, H 1.85, Au 45.37.

Gef. » » 16.67, » 1.89, » 45.40.

III. Fraction 120—140°.

Auch hier lag ein Gemenge von Pyridin und α -Picolin vor; dasselbe enthielt noch eine Base, die sich in Wasser nicht leicht löste und sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung als milchige Trübung ausschied (Aethylpyridin?); sie konnte jedoch nicht isolirt werden.

Die α -Stellung des Methyls im Picolin wurde noch mit absoluter Sicherheit durch einen Oxydationsversuch festgestellt. Es wurde dabei Picolinsäure erhalten und durch das charakteristische Kupfersalz identificirt.

IV. Fraction 130—200°.

Dieselbe stellte eine schwach gelbliche, angenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare, leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Eine Elementaranalyse gab auf Collidin stimmende Zahlen, doch ist der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung zwischen Collidin und Lutidin zu gering, um daraus sichere Schlüsse ziehen zu können. Leider glückte es trotz vieler Bemühungen nicht, krystallisirte Salze zu erhalten; Gold-, Platin-, Quecksilbersalze fielen immer ölig, woran vielleicht — wie so häufig — ein geringer, nicht zu entfernender Gehalt der Base an Kohlenwasserstoffen Schuld war.

Es wurde daher eine Aufklärung über die Natur der Base durch Oxydation zu erhalten gesucht. Es wurde bei 0° mit 1procentiger Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Nach Beendigung der Reaction wurde vom Braunstein abgesaugt, das Filtrat neutralisirt, concentrirt und mit Silbernitratlösung gefällt; das gelatinöse Silbersalz wurde sorgfältig ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das saure Filtrat wurde eingedunstet und so eine syrupöse Säure erhalten, die nach langem Stehen über Schwefelsäure halbfest wurde. Sie war in Wasser sehr leicht löslich, gab mit Eisenvitriol eine rothe, bald in gelb umschlagende Färbung und lieferte, neutralisirt, mit Kupferacetat bei längerem Kochen ein grünes Salz.

Es giebt nur eine Pyridincarbonsäure, auf welche diese Eigenschaften hinweisen, und das ist die α, β -Pyridintricarbonsäure; die α -Gruppen der Säure wurden durch Abspaltung von Kohlensäure beim Erhitzen mit Eisessig auf 220° noch direct nachgewiesen; die Menge der dabei gewonnenen Monocarbonsäure gestattete ihre sichere Identificirung nicht.

Durch die so charakteristische Säure scheint mir der Beweis für die zu Grunde liegende Base als $\alpha\beta\alpha'$ -Trimethylpyridin erbracht zu sein.

V. Fraction 300—313°.

Diese Fraction, welche sich als wesentlich aus Spartein bestehend erwies, schied bei längerem Stehen eine leider sehr kleine Menge prachtvoller Krystalle aus, die bei ganz langsamem Erhitzen bei 99—101° schmolzen und in kaltem Wasser nicht löslich waren. Das daraus dargestellte Chlorhydrat war sehr hygroskopisch; das Golddoppelsalz krystallisirte in kleinen Nadelchen, die bei 190° unter Aufschäumen schmolzen; es konnte nur eine Elementaranalyse davon gemacht werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 24.2, H 1.81.

Gef. » » 24.33, » 1.80

Die Constitution des Sparteins.

Will man aus den bis jetzt feststehenden Thatsachen Schlüsse auf die Constitution des Sparteinmoleküls ziehen, so ergibt sich zunächst, dass ein Stickstoffatom zweifellos in einem hydrirten und wohl auch alkylirten Pyridinringe sich befindet. Die recht erheblichen Mengen Aminbase, welche bei der vorsichtigen Destillation mit Zinkstaub entstehen, weisen aber wohl darauf hin, das zweite Stickstoffatom in einer offenen Kette zu suchen.

Es würde nicht schwer sein, aus den Spaltungsproducten des Sparteins ein Formelbild zu construiren; doch hat ein solches keinen grossen Werth, so lange es nicht in allen Theilen als richtig erwiesen ist.

Der stets hilfsbereiten Firma E. Merck-Darmstadt bin ich für ihre freundliche Unterstützung zu lebhaftestem Danke verpflichtet, den ich auch an dieser Stelle gern zum Ausdruck bringe.

Die Arbeiten über Spartein werden fortgesetzt.

Breslau, den 10. December 1893.

572. R. von Goedike: Ueber Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen.

(Eingegangen am 14. December.)

Bei der Untersuchung der Phenole aus dem Kieferrutbeer machte Prof. Nencki ¹⁾ die Beobachtung, dass das Guajacol und seine Homologen, ebenso wie andere Phenole, mit Pikrinsäure ausgezeichnet krySTALLISIRENDE Verbindungen geben. Letztere sind gelb, orange oder roth gefärbt und ziemlich beständig. Diese Beobachtung wurde von grossem Nutzen bei der Untersuchung der Theerphenole, weil man auf diese Weise im Stande war, einige Guajacole, welche durch fractionirte Destillation von einander nicht getrennt werden konnten, zu isoliren.

Die Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen sind Molecularverbindungen, bei welchen in den meisten Fällen das Verhältniss der beiden Bestandtheile wie: 1:1 ist. Es sind aber auch Ausnahmen, so z. B. 1 Mol. Phenol par excellence verbindet sich immer mit 2 Mol. Pikrinsäure.

Auf Veranlassung von Prof. Nencki habe ich eine Reihe dieser Verbindungen dargestellt und näher untersucht.

Vorausschicken möchte ich, dass vor ungefähr 10 Jahren ebensolche Verbindungen der α - und β -Naphthole mit Pikrinsäure von C.

¹⁾ Archiv f. exp. Pathologie u. Pharmacologie 33. 1.

Marchetti¹⁾ dargestellt und beschrieben wurden. Beide Pikrate hatten folgende Zusammensetzung: $C_{10}H_7(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$; die α -Verbindung schmolz bei $189-190^\circ$, die β -Verbindung — bei 155° .

Die Verbindung, welche C. Willgerodt²⁾ aus dem Pikrylchlorid und Kaliumphenolat dargestellt, gehört nicht hierher, weil dieselbe ein pikrinsaurer Aether des Phenols von folgender Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ ist.

Um Wiederholungen auszuweichen, will ich die allgemeine Darstellungsmethode angeben.

Auf Abweichungen von derselben wird bei den Beschreibungen der einzelnen Pikrate aufmerksam gemacht.

Die Phenole werden in wenig 50procentigem Alkohol gelöst und mit einer heissgesättigten Lösung von Pikrinsäure in 50procentigem Alkohol vermischt. Es tritt in einigen Fällen sofort ein Farbenwechsel ein: die gelbe Lösung der Pikrinsäure wird roth oder rothbraun.

Der Alkohol wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft bis eine Trübung der Flüssigkeit eintritt. Beim Erkalten (manchmal Kühlung durch Eis nothwendig) scheidet sich das Pikrat in gelb oder orange gefärbten Nadeln ab.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des krystallinischen Niederschlages sieht man oft, dass den gefärbten Nadeln des Pikrats noch farblose Blättchen von Pikrinsäure beigemischt sind. Um daher einer Verunreinigung des Pikrats durch Pikrinsäure vorzubeugen, ist es zweckmässig, stets einen Ueberschuss an Phenol, als das Molecularverhältniss es erfordert, zu nehmen.

Der Krystallbrei wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit kleinen Mengen wässrigen Alkohols gewaschen und zwischen Fliesspapier an der Luft bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Pikrate, wenn auch ziemlich beständig, zerlegen sich doch beim Trocknen bei 100° oder im Exsiccator über Schwefelsäure. Das gilt hauptsächlich von den Pikraten der flüchtigen Phenole.

Beim Kochen mit Ammoniak oder Soda findet eine Spaltung des Pikrats in freies Phenol und pikrinsaures Ammon resp. Natrium statt. Auf diese Weise können durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen Phenole leicht rein erhalten werden.

Pikrat des Phenols, $C_6H_5OH \cdot 2 [C_6H_2(NO_2)_3OH]$ entsteht, wenn ein Ueberschuss an Phenol — 2—3 Gewichttheile auf 1 Gewichtstheil Pikrinsäure — angewendet wird.

¹⁾ Gazzetta chim. 12, 502 und diese Berichte 10, 796.

²⁾ Diese Berichte 12, 1278.

Einige Tropfen Salzsäure begünstigen die Bildung des Pikrats. Ein Farbenwechsel tritt nicht ein.

Das Pikrat krystallisirt in hellgelben, bei 53° schmelzenden Nadeln. Nach langem Liegen im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren die Krystalle einen Theil von Phenol und entfärben sich.

Analyse: Ber. für $C_6H_5OH \cdot 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Procente: C 39.13, H 2.17, N 15.22.

Gef. » » 38.66, » 2.10, » 15.48.

Pikrat des *o*-Kresols, $2[C_6H_4.CH_3.OH] \cdot 3[C_6H_2(NO_2)_3OH]$. Von den drei Isomeren Kresolen bildet nur das *o*-Kresol ein Pikrat, aus dem *m*- und *p*-Kresol ist es mir nicht gelungen, Pikrate darzustellen. Die Darstellungsmethode ist die allgemeine.

Das Pikrat krystallisirt in orange gefärbten Nadeln, welche bei 88° schmelzen.

Analyse: Ber. für $2[C_6H_4.CH_3.OH] \cdot 3[C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Procente: C 42.53, H 2.77, N 13.95.

Gef. » » 42.84, » 3.27, » 13.87.

Pikrat des *o*-Xylenols, $5[C_6H_3(CH_3)_2OH] \cdot 4[C_6H_2(NO_2)_3OH]$. Von den drei von Kahlbaum bezogenen isomeren Xylenolen liefern *o*- und *p*-Xylenol Pikrate. Untersucht ist nur das erste.

Die Formel, auf welche die Elementaranalysen von Pikraten verschiedener Darstellungsweisen schliessen lassen, ist folgende:

$5[C_6H_3(CH_3)_2OH] \cdot 4[C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Analyse: Ber. Procente: C 50.32, H 4.06, N 11.02.

Gef. » » 50.34, » 4.30, » 11.07.

Die Krystalle sind orange und schmelzen bei 82°.

Pikrate der Dioxybenzole.

Von den drei Isomeren bildet nur das Brenzcatechin ein Pikrat. Resorcin und Hydrochinon besitzen diese Eigenschaft nicht.

Das Pikrat des Brenzcatechins bildet sich leicht nach der allgemeinen Methode.

Die orange gefärbten Nadeln schmelzen bei 122°.

Analyse: Ber. für $[C_6H_4(OH)_2] \cdot [C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Procente: C 42.48, H 2.65, N 12.39.

Gef. » » 42.16, » 3.01, » 12.25.

Pikrat des Guajacols. Die Bildung des Pikrats, ganz abgesehen von der Unlöslichkeit des Guajacols in Wasser, geht auch in wässriger Lösung vor sich. Zu diesem Zweck schüttelt man Guajacol mit Wasser und setzt eine bei 100° gesättigte wässrige Lösung von Pikrinsäure zu.

Das Pikrat scheidet sich beim Erkalten in prachtvoll orange gefärbten Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Analysirt wurden zwei Pikrate von Guajacolen verschiedenen Ursprunges:

1. Aus Kieferntheer gewonnenes:

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.
 Procenté: C 44.19, H 3.12, N 11.90.
 Gef. » » 44.43, » 3.48, » 12.15.

2. Synthetisches Guajacol.

Analyse: Gef. Proc.: N 12.15.

Pikrat des Kreosols. Das Kreosol (Methylguajacol) wurde aus Kieferntheer gewonnen. Die Fraction 218—220° wurde mir von Prof. Nencki als reines Kreosol zur Darstellung des Pikrats übergeben.

Das Pikrat wird nach der allgemeinen Methode gewonnen und krystallisirt in gelbgefärbten Nadeln, welche bei 96° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.
 Procente: C 45.78, H 3.54, N 11.44.
 Gef. » » 45.85, » 3.73, » 11.41.

Aus Kieferntheer sind noch Pikrate aus Guajacolen von Prof. Nencki und Dr. N. Sieber¹⁾ dargestellt.

Pikrat des Aethylguajacols.

Die Krystalle sind orangegefärbte Nadeln, welche bei 90° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.
 Procente: C 47.26, H 3.93, N 11.03.
 Gef. » » 47.53, » 4.13, » 11.22.

Pikrat des Propylguajacols.

Es scheidet sich als braunrothgefärbtes Oel, welches bei Abkühlung mit Eis zu einer krystallinischen Masse erstarrt, aus. Letztere wird abfiltrirt und aus wenig wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols krystallisirt das Pikrat in rothen Nadeln, welche lufttrocken bei 59° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.
 Procente: C 48.61, H 4.30, N 10.63.
 Gef. » » 48.89, » 4.44, » 10.77.

Von den Trioxybenzolen: Pyrogallol und Phloroglucin, giebt keins eine Verbindung mit Pikrinsäure, wohl aber die Homologen des Pyrogallols.

Pikrat des Dimethylpyrogallols. Das von A. W. v. Hofmann in der hochsiedenden Fraction des Buchentheers gefundene Dimethylpyrogallol bildet ein Pikrat, welches in gelben Nadeln krystallisirt und dessen Schmelzpunkt bei 53° liegt. Das Dimethylpyrogallol war von Kahlbaum bezogen, rectificirt und die Fraction 250—255° zur Darstellung des Pikrats angewendet.

¹⁾ Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie B. 33. S. 1; und Archives des sciences biologiques. Tome II, p. 384ff.

Analyse: Ber. für $[C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot OH] [C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH]$
 Procente: C 43.86, H 3.39, N 10.97.
 Gef. » » 44.57, » 3.93, » 10.88.

Nicht nur Phenole, sondern auch die halogensubstituirten Derivate derselben und Ketone bilden Pikrate. So habe ich ein Pikrat von *o*-Chlorphenol dargestellt.

Es bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 81—82° schmelzen. Ich habe mich nur auf eine Chlorbestimmung beschränkt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot Cl \cdot OH \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$.
 Procente: Cl 9.93.
 Gef. » » 9.51.

Das Pikrat von Acetophenon bildet grünlichgelbe, aromatisch riechende, quadratische Krystalle, welche bei 53° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[CH_3CO \cdot C_6H_5] [C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH]$
 Procente: C 48.14, H 3.15, N 12.03.
 Gef. » » 47.87, » 3.29, » 12.19.

Das Gallacetophenon bildet ebenfalls ein Pikrat. Um es zu erhalten, wird Gallacetophenon in absolutem Alkohol gelöst und mit einer heissgesättigten Lösung von Pikrinsäure in 50procentigem Alkohol gemischt. Bei langsamem Verdampfen des Alkohols krystallisirt das Pikrat in orangegefärbten Nadeln, welche bei 133° schmelzen.

Analyse: Ber. für $2[C_6H_2(CO \cdot CH_3)(OH)_2] [C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH]$.
 Procente: C 46.73, H 3.36, N 7.43.
 Gef. » » 47.00, » 3.67, » 7.12.

Es gelang mir nicht, Verbindungen der Pikrinsäure mit Resacetophenon darzustellen und es ist bemerkenswerth, dass es vorzugsweise die Orthoverbindungen sind, die solche Pikrate bilden. Von den Kresolen ist es nur das Orthokresol, von den Dioxybenzolen die *o*-Verbindung, das Brenzcatechin und dessen Homologe.

Das Pyrogallol, ebenso wie das Phloroglucin, giebt kein Pikrat, obgleich im ersten Falle die drei Hydroxyle benachbart sind, aber schon der Dimethyläther des Pyrogallols und dessen Keton, das Gallacetophenon, bilden mit Leichtigkeit Pikrate.

Bei Phenolen oder Ketonen von unbekannter Constitution lässt daher ein leicht erhaltbares Pikrat die Orthostellung in den Seitenketten vermuthen.

Selbstverständlich wären für solche Vermuthung auch genauere Beweise beizubringen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Kaiserl. Instituts
 f. exper. Medicin.

579. J. Bredt: Ueber die Constitution des Camphers und einiger seiner Derivate¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 20. December.)

Unter der grossen Zahl der bisher aufgestellten Constitutionsformeln für den Campher — das Dutzend ist bereits überschritten — konnte noch keine zu allgemeiner Anerkennung gelangen, weil eben keine im Stande war, alle Reactionen und Umwandlungen des Camphers einfach und einleuchtend zu erklären. Am meisten Anklang hat in letzter Zeit bei den maassgebenden Chemikern wohl die Kekulé'sche Formel gefunden in der abgeänderten Gestalt, wie sie im Jahre 1883 von Kanonnikow²⁾ auf Grund optischer Verhältnisse und im Jahre 1884 von mir³⁾ aus chemischen Gründen aufgestellt worden ist.



Neuere Untersuchungen über die Oxydationsproducte des Camphers, welche grösstentheils gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Helle⁴⁾ ausgeführt wurden, boten jedoch bei Zugrundelegung auch dieser Formel der Erklärung unüberwindliche Schwierigkeiten. Sie führten mich zu einer anderen Anschauung über die Constitution des Camphers und seiner Derivate, welche, wie ich glaube, den Thatsachen besser entspricht als die früheren Auffassungen.

Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehen als Hauptproducte nebeneinander:

1. Camphersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$.
2. Camphansäure⁵⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$.
3. Camphoronsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$.

¹⁾ Diese Mittheilung bildet die weitere Ausführung eines Vortrages, den ich auf der Naturforscher-Versammlung in Nürnberg, September 1893, gehalten habe.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1), 434. Da mir die Abhandlung von Kanonnikow damals unbekannt geblieben ist, so konnte ich derselben leider keine Erwähnung thun.

³⁾ Ann. d. Chem. 226, 261.

⁴⁾ Ein Beitrag zur Constitution der Camphoronsäure. Inaug.-Diss., Bonn 1893.

⁵⁾ Roser. diese Berichte 18, 3112.

Diese drei Säuren entstehen aber nicht nur nebeneinander, sondern haben auch untereinander enge genetische Beziehungen. Sie stellen nämlich eine Stufenfolge der Oxydationsproducte des Camphers dar, deren höchstes (die Camphoronsäure) sich durch lange andauerndes Behandeln mit starken Oxydationsmitteln aus jeder der niederen Stufen (Campher, Camphersäure, Camphansäure) erzeugen lässt; denn es wird, wie schon Kachler¹⁾ gezeigt hat, die Camphersäure durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Camphoronsäure übergeführt. Neuerdings²⁾ habe ich gefunden, dass Chromsäuremischung dieselben Dienste thut. Die nämliche Beobachtung hat gleichzeitig mit mir auch Prof. W. Königs³⁾ gemacht. Die Camphansäure andererseits liefert, wie ich früher⁴⁾ gezeigt habe, beim Behandeln mit Chromsäuremischung Camphoronsäure in reichlicher Menge.

Die Camphansäure entsteht bei Einwirkung von Brom und Wasser, also ebenfalls durch einen Oxydationsprocess, aus Camphersäure. Ob auch andere Oxydationsmittel, wie z. B. Salpetersäure und Chromsäure, aus Camphersäure die Camphansäure erzeugen, ist noch unentschieden. Es hat den Anschein, als ob die Camphersäure gegen diese stärkeren Oxydationsmittel beständiger sei als Camphansäure und daher letztere der Beobachtung leicht entginge.

Ich habe mich nun seit mehreren Jahren wiederholt⁵⁾ mit dem Studium der Camphoronsäure befasst, um womöglich deren Constitution aufzuklären, in der Hoffnung, daraus auf Camphersäure und Campher einen Rückschluss machen zu können. Zunächst haben meine Untersuchungen gezeigt, dass die Camphoronsäure eine dreibasische Säure ist, welche sich in ihrem Verhalten an die Tricarballoylsäure anlehnt. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. Helle habe ich mich dann eingehend mit den Spaltungsproducten der Camphoronsäure beschäftigt⁶⁾. Im Gegensatz zu der Angabe, welche sich in fast allen Lehrbüchern noch findet, hat sich gezeigt, dass die Camphoronsäure unter Luftdruck nicht unzersetzt destillirt. Bei langsamer Destillation zerfällt sie vollständig in:

1. Kohlensäure, 2. Wasser, 3. Kohle,
4. Isobuttersäure, 5. Trimethylbernsteinsäure,
6. geringe Mengen phoronähnlicher Nebenproducte.

Versucht man nun, aus diesen Spaltungsproducten sich ein Bild von der Zusammensetzung der Camphoronsäure zu machen, so gelingt dies mit Berücksichtigung der Thatsache, dass drei Carboxyle in ihr

¹⁾ Ann. d. Chem. 159, 302.

²⁾ Bericht d. Gesellsch. deutsch. Naturf. 1893.

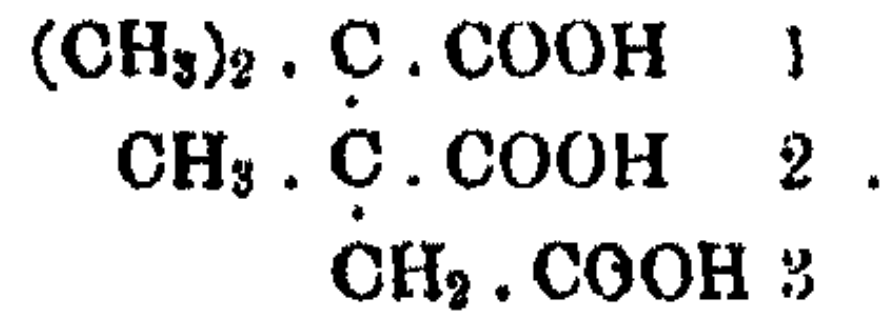
³⁾ Diese Berichte 26, 2337.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 2989.

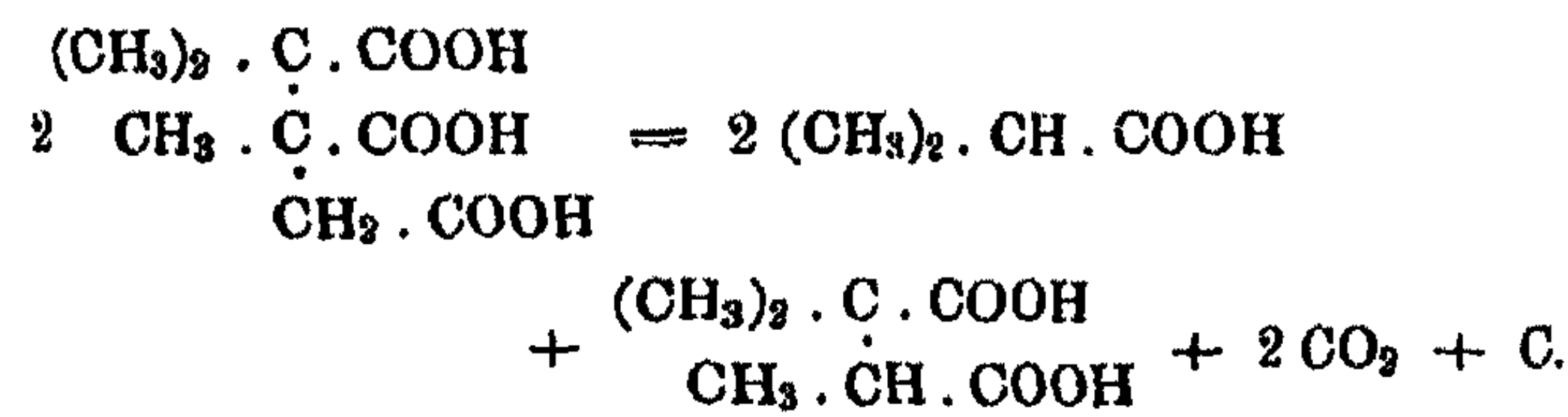
⁵⁾ Ann. d. Chem. 226, 251; diese Berichte 18, 2989.

⁶⁾ l. c.

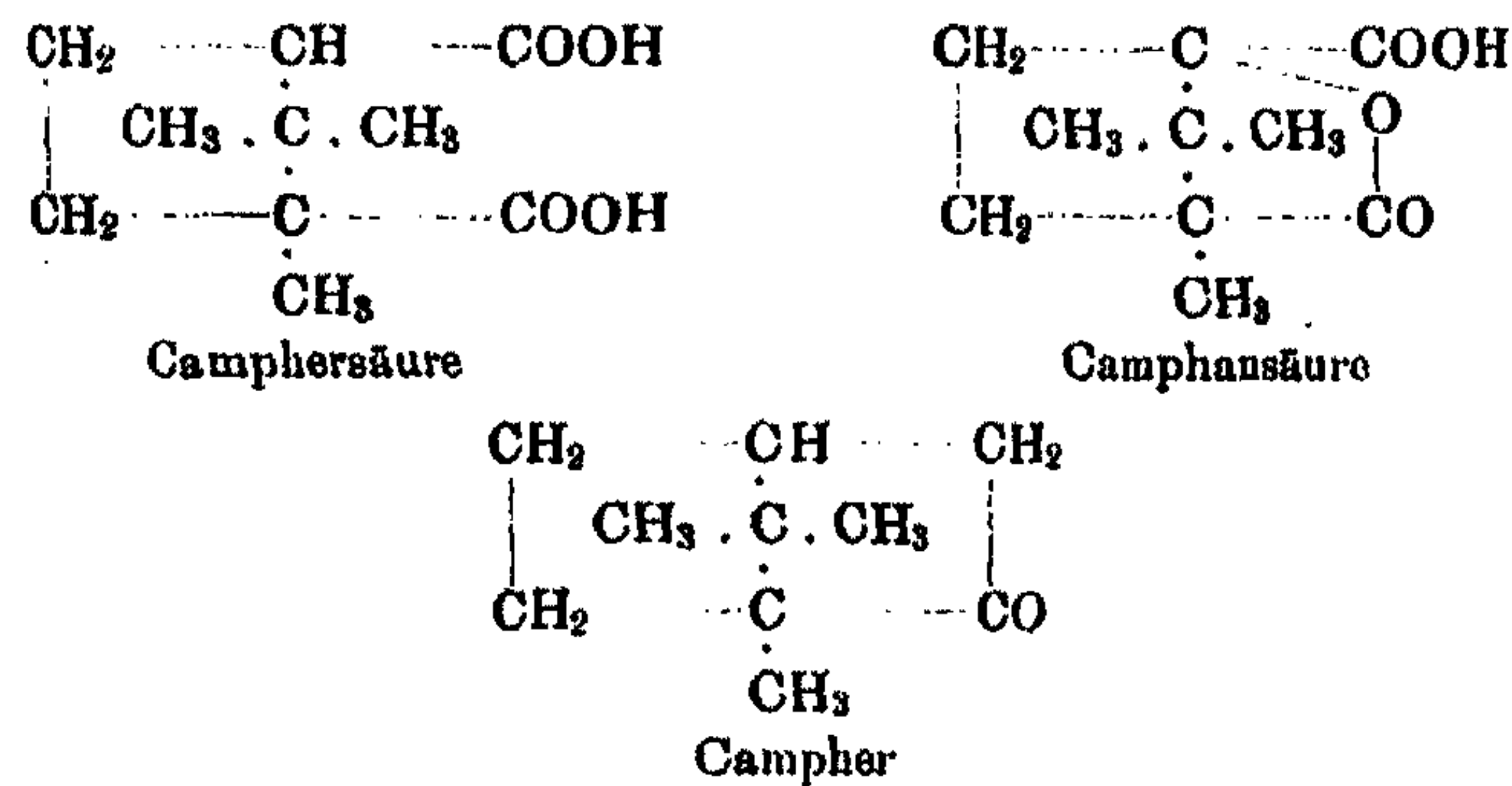
enthalten sind, am einfachsten unter der Annahme, die Camphoronsäure sei Trimethylbernsteinsäure, in welcher ein Wasserstoff durch den Rest der Essigsäure, $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, vertreten ist. Diese Betrachtung führt zur Trimethyltricarballylsäure und findet in folgender Formel ihren Ausdruck:



Die Spaltung bei der Destillation erfolgt dann einmal zwischen den Kohlenstoffen 1 und 2 und liefert 2 Mol. Isobuttersäure und 1 Mol. Kohlensäure, gleichzeitig tritt dieselbe auch zwischen den Kohlenstoffen 2 und 3 ein und führt zur Trimethylbersteinsäure. Es bleibt dann noch Kohlensäure und Kohle übrig, entsprechend der Gleichung:

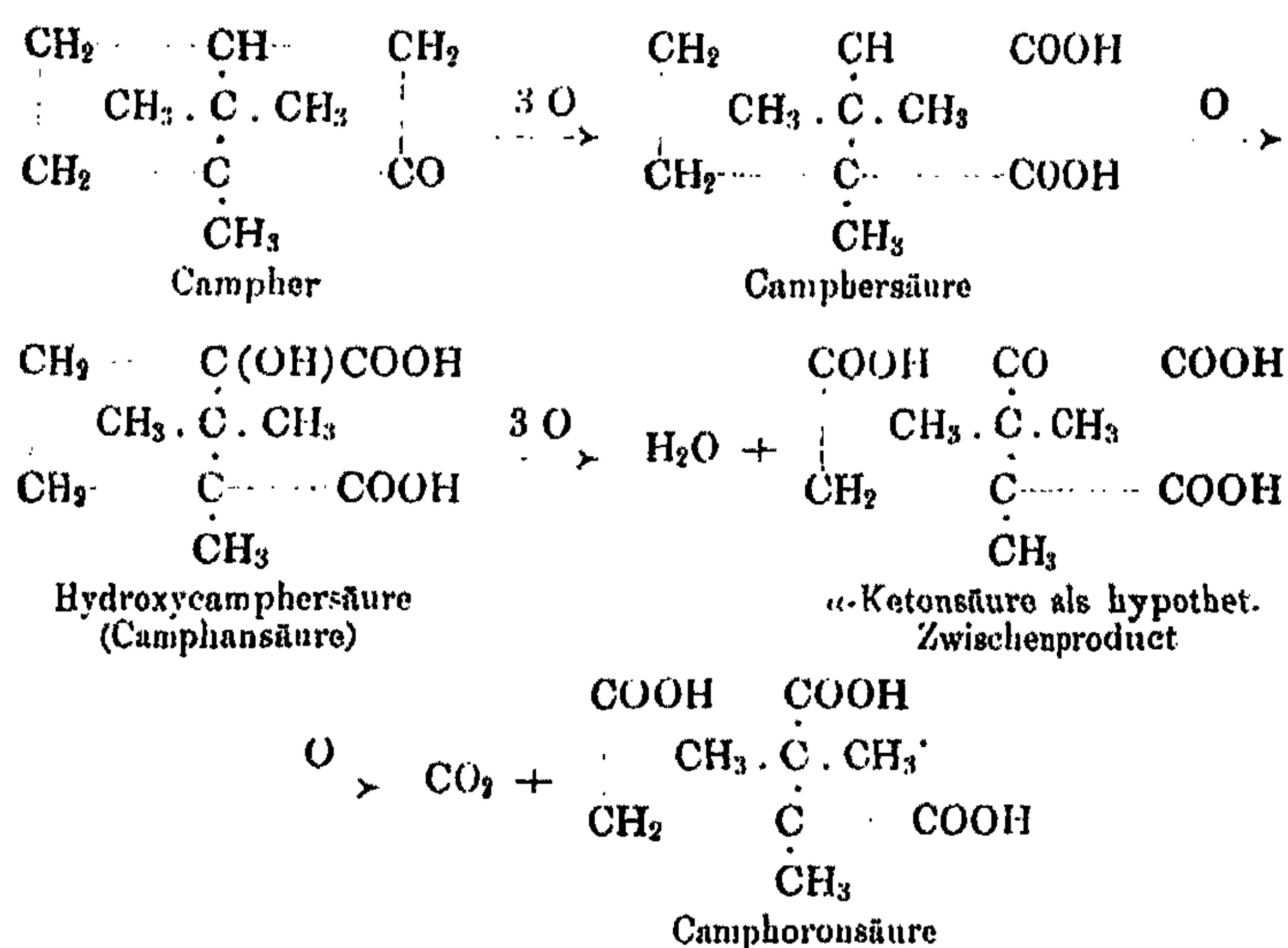


Da nun die Camphoronsäure ein Oxydationsproduct der Camphansäure, der Camphersäure und des Campher ist, so führt dies zu der weiteren Annahme, dass die Kohlenstoffgruppierung der Camphoronsäure, also auch die der Trimethylbernsteinsäure, in diesen drei Verbindungen ebenfalls enthalten ist. Ich bringe daher folgende Constitutionsformeln für sie in Vorschlag:



Die Camphersäure lässt sich demnach einerseits von der Glutarsäure, andererseits vom Pentamethylen ableiten. Als cyclische Glutarsäure steht sie in Beziehung zu der Hexahydroisophtalsäure von Perkin, welche nach Baeyer und Villinger ebenso wie Campher-

säure befähigt ist, ein Anhydrid zu bilden.¹⁾ Wie nach obigen Formeln aus dem Campher die Camphersäure und aus dieser die Hydroxycamphersäure resp. Camphansäure entsteht, ist ohne weiteres verständlich. Der weitere Uebergang der Camphansäure zur Camphoronsäure würde nach Aufspaltung des Pentamethylenringes durch Vermittlung einer α -Ketonsäure stattfinden, die ebenso wie Brenztraubensäure leicht unter Abspaltung von Kohlensäure oxydiert werden müsste. Folgendes Schema veranschaulicht, wie die stufenweise Oxydation des Camphers erfolgt:



Aus obiger Formel der Camphersäure ergibt sich nun auch eine sehr einfache Erklärung für die Entstehung der Bromcamphersäure (resp. deren Anhydrid), aus welchen die Camphansäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Lactonbildung hervorgeht. Das Brom substituirt den Wasserstoff am tertiären Kohlenstoffatom und tritt dadurch in γ -Stellung zu einer Carboxylgruppe. Ein zweites Brom lässt sich, wie von verschiedenen Seiten²⁾ gezeigt wurde, in

¹⁾ Diese Beziehung der Camphersäure zur Glutarsäure haben Baeyer und Villinger (Ann. d. Chem. 276, 255) bis zu einem gewissen Grade vorausgesehen, indem sie sagen: »Schliesslich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass das Camphersäureanhydrid ebenso wie das der Hexahydroisophthalsäure höher schmilzt als die Säure, wodurch die Ansicht, dass das Camphersäureanhydrid einen Glutarsäurering enthält, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.«

²⁾ O. Aschan, diese Berichte 26, 1639; Auwers u. Schnell, diese Berichte 26, 1517.

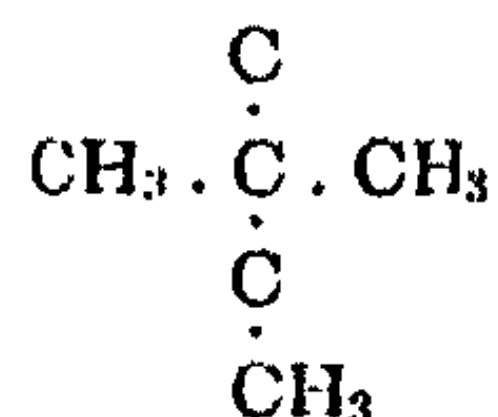
das Bromcamphersäureanhydrid nicht einführen; es ist eben kein zweites substituierbares Wasserstoffatom neben den Carboxylen mehr vorhanden.

Zu Gunsten der neuen Campherformel spricht ferner eine Verbindung, welche schon lange bekannt ist, auch in Bezug auf ihre Constitution durch die eingehende Untersuchung Kachler's erkannt, aber merkwürdiger Weise für die Betrachtungen über die Structur des Camphers niemals herangezogen wurde. Ich meine die von Kallhem¹⁾ im Jahre 1872 durch andauernde Einwirkung von Salpetersäure auf Campher erhaltene Dinitroheptylsäure (Dinitrocapronsäure). Stellt man die von Kachler²⁾ angenommene Formel der Dinitrocapronsäure neben diejenige der Trimethylbernsteinsäure, so erkennt man sofort die Aehnlichkeit im Aufbau der Kohlenstoffskette:



Dinitrocapronsäure ist eine Trimethylbernsteinsäure, in welcher 2 NO₂-Gruppen an Stelle von H und COOH getreten sind.

Berücksichtigt man dazu noch die neuerdings von W. Königs³⁾ gemachte grundlegende Beobachtung, dass bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäure direct Trimethylbernsteinsäure entsteht, so dürfte hiermit das Vorhandensein der Kohlenstoffgruppierung:



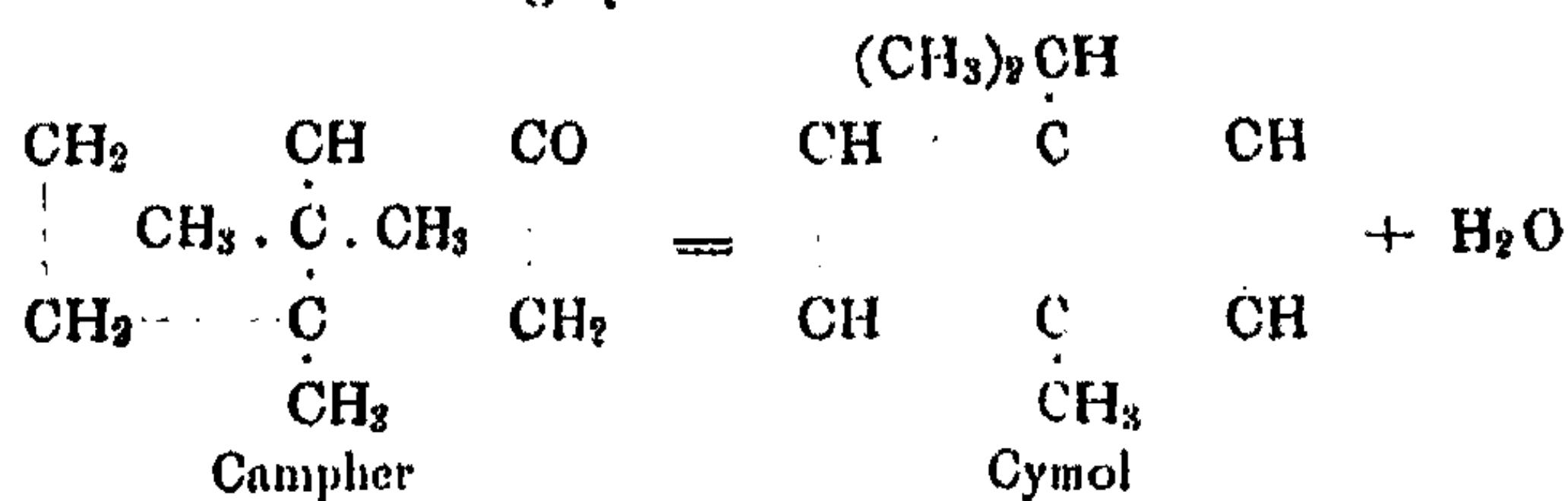
im Campher und in der Camphersäure einigermaassen sichergestellt sein.

Da nach den angegebenen Formeln weder Campher noch Camphersäure Isopropyl als solches enthalten, so muss die neue Anschauung unzweifelhaft stehen oder fallen mit der mehr oder weniger überzeugenden Beantwortung der Frage: wie entsteht aus Campher *p*-Isopropyltoluol (Cymol) und wie bildet sich aus Camphersäure die Isopropylbernsteinsäure (Pinelinsäure)? Auch hier bietet wiederum die Camphoronsäure wegen ihrer analogen Constitution die Hand zur Erklärung. Es wurde vorher gezeigt, dass Camphoronsäure, welche selbst noch kein fertig gebildetes Isopropyl enthält, bei der Destillation Isobuttersäure, d. h. also Isopropylameisensäure liefert. Der Process verläuft unter Auflösung von Kohlenstoffbindung und Herantreten von Wasserstoff in die entstandene Lücke.

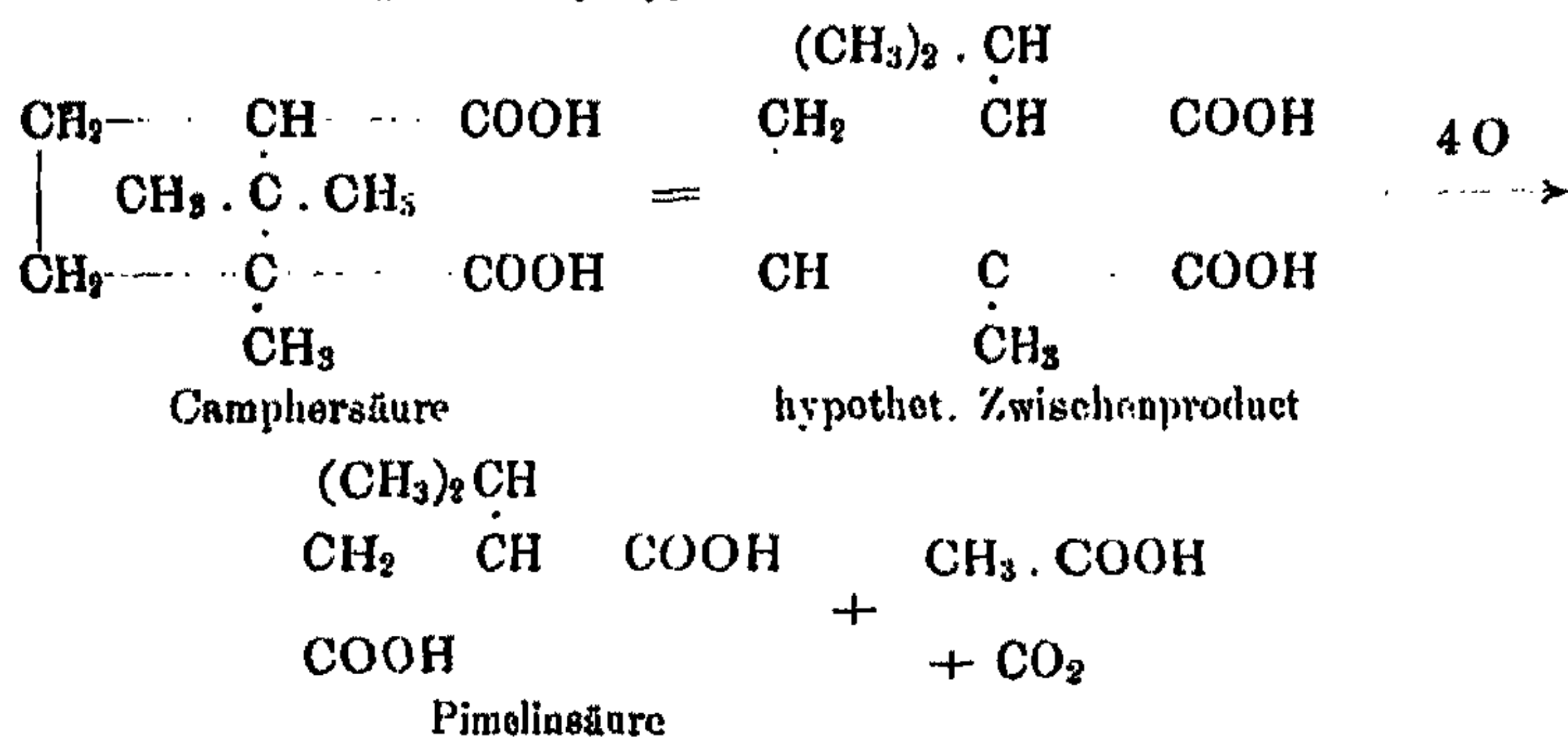
¹⁾ Ann. d. Chem. 163, 231; 167, 45. ²⁾ Ann. d. Chem. 191, 178.

³⁾ Diese Berichte 26, 2337.

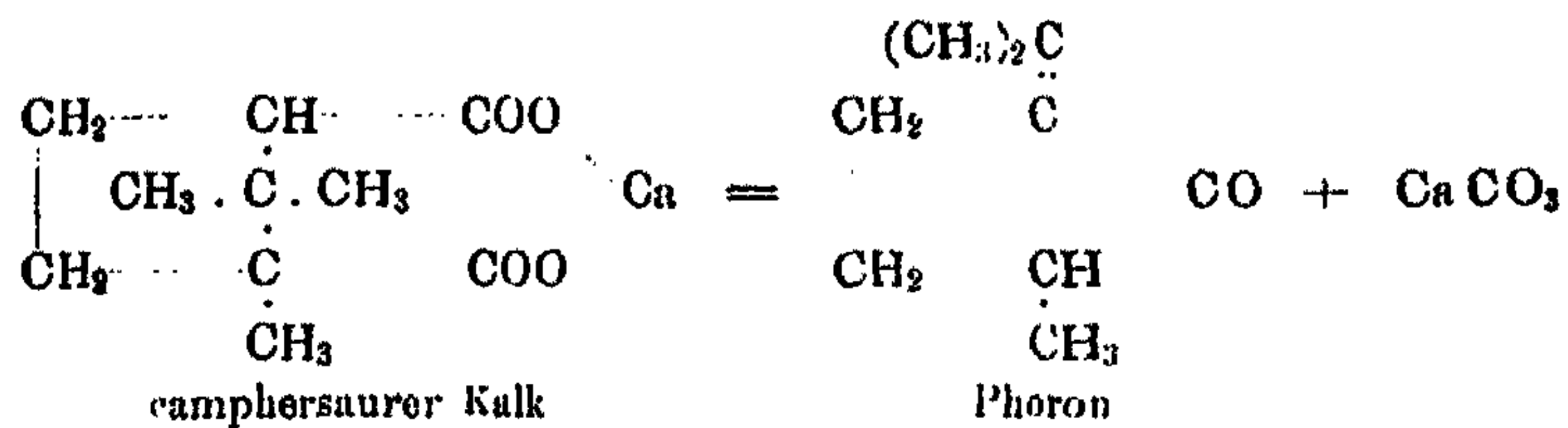
Ganz entsprechend ist der Vorgang bei der Bildung des Cymols aus Campher. Auch hier erfolgt eine Aufrichtung der Isopropylgruppe unter Verschiebung eines Wasserstoffs, indem der Pentamethylenring gelöst wird. Gleichzeitig spaltet sich Wasser ab.



Eine ähnliche Umlagerung erfolgt bei der Ueberführung der Camphersäure in Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) in der Kalischmelze. Hier geht ebenfalls der Oxydation eine Trennung von Kohlenstoffbindung voraus, wobei in die entstandene Lücke Wasserstoff zur Bildung des Isopropyls tritt:



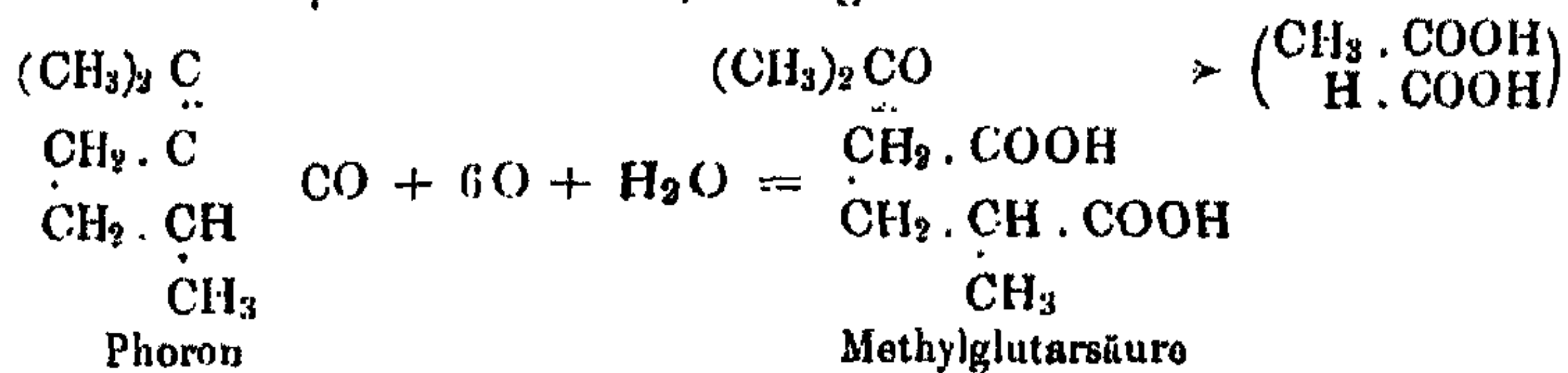
In analoger Weise lässt sich auch die Bildung des Phorons bei der Destillation des camphersauren Kalks erklären. Nur besteht hier ein Unterschied darin, dass der Wasserstoff nicht an's Isopropyl, sondern in die Nähe der Methylgruppe wandert:



Damit tritt das Phoron in die Reihe der Oxopentamethen-Derivate (Adipinketone), deren einfachsten Repräsentanten wir durch die neusten Untersuchungen von Wislicenus¹⁾ kennen gelernt haben.

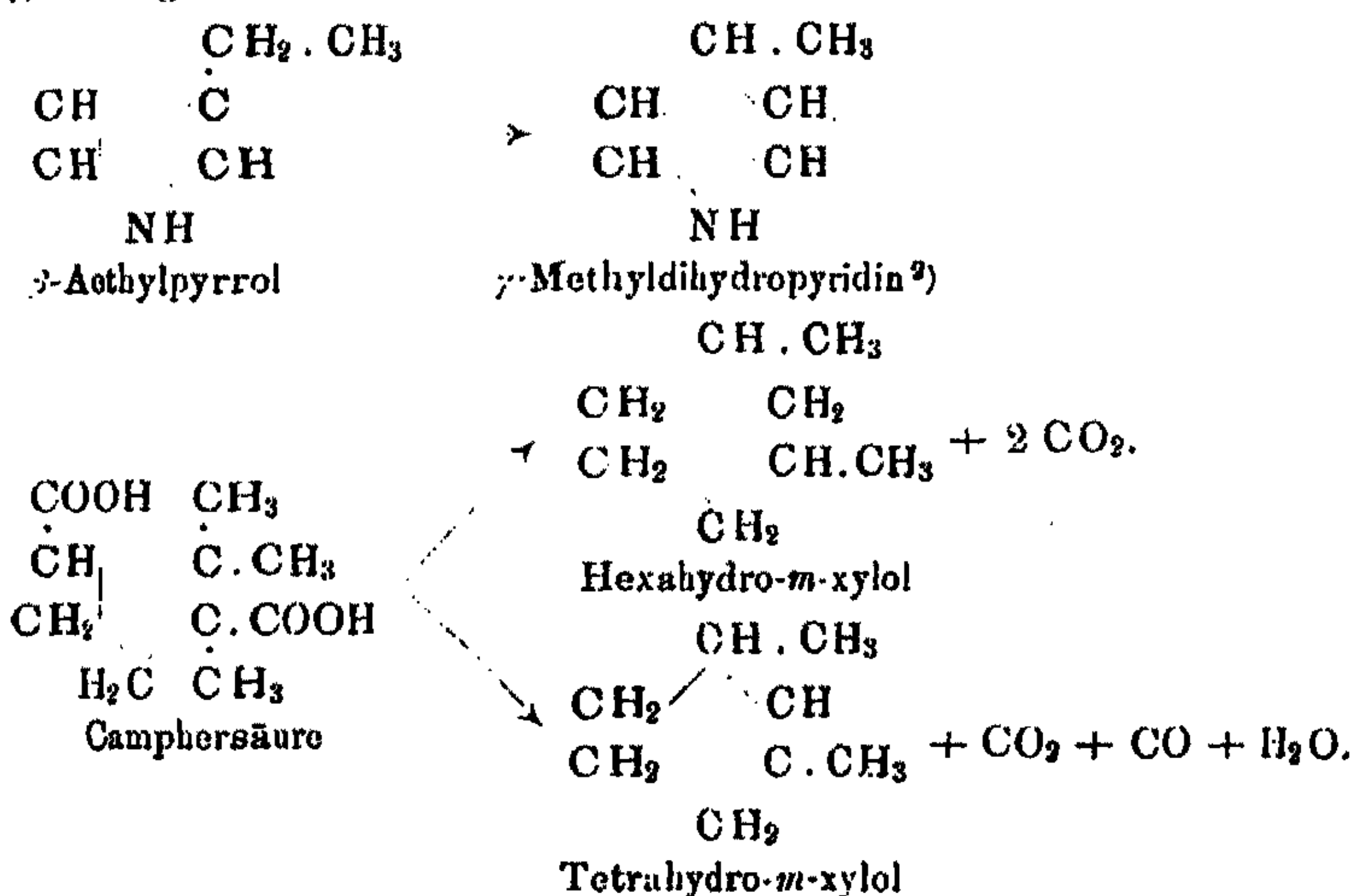
¹⁾ Ann. d. Chem. 275. 312.

Die Oxydation des Phorons zu Methylglutarsäure, Essigsäure und Ameisensäure, wie sie von Königs und Eppens ¹⁾ beobachtet wurde, lässt sich mit dieser Formel, indem man das Auftreten von Aceton als Zwischenproduct annimmt, sehr gut erklären:



ebenso die Bildung des Tribromids, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}$.

Die Pentamethylenformel der Camphersäure ermöglicht ferner, ihre Umwandlung in Hexa- und Tetrahydro-m-xylol ungedrungen zu interpretieren, indem man annimmt, dass der Pentamethylenring sich unter Inanspruchnahme eines Methyls zum Hexamethylenring erweitert. Dieser Process würde dann demjenigen entsprechen, der von den Indolen zu Chinolinabkömmlingen, vom Pyrrol zu Pyridinderivaten führt, wie die Nebeneinanderstellung folgender Reaktionsgleichungen veranschaulicht:

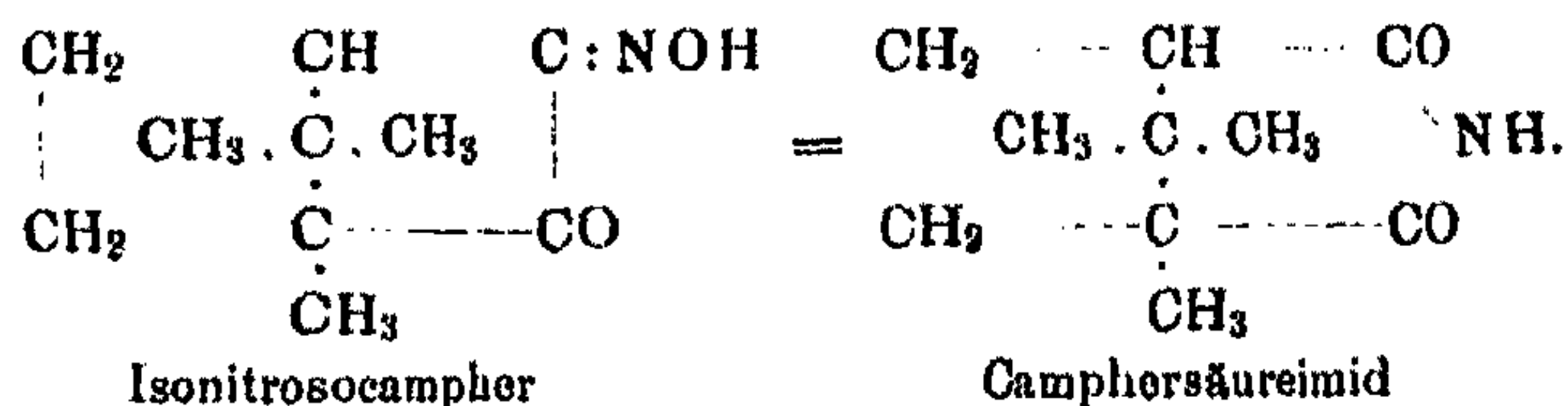


Besondere Schwierigkeiten haben sich bisher einer Erklärung für die Umwandlung des Campheroxims in Campholensäure entgegengestellt. Nach meinem Dafürhalten verlaufen hier zwei Reactionen nach einander, von denen die zuerst eintretende unter die sogen. Beckmannschen Umlagerungen zu zählen ist.

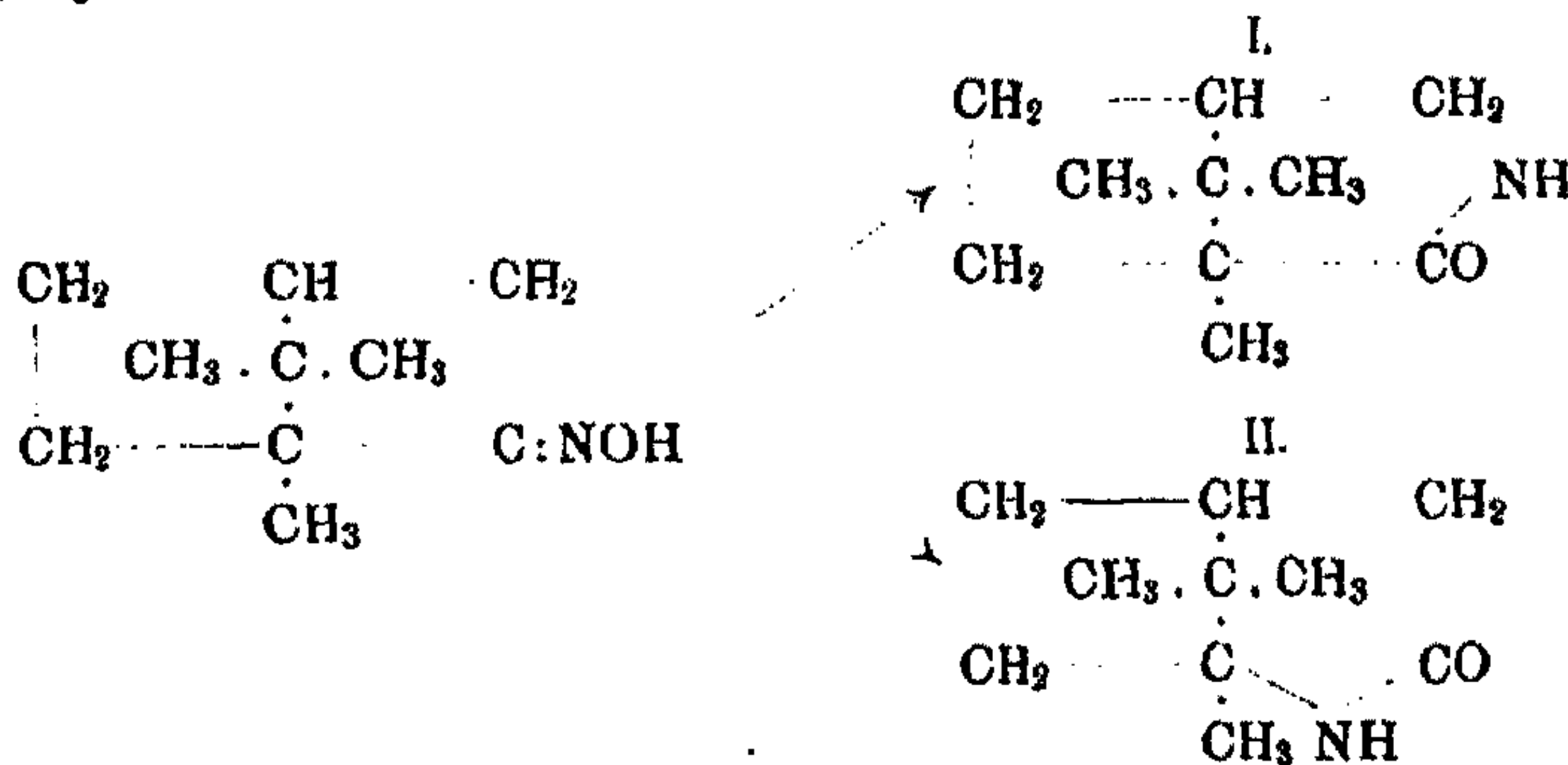
¹⁾ Diese Berichte 25, 260; 26, 810.

²⁾ Donnstedt und Zimmermann, diese Berichte 19, 2196.

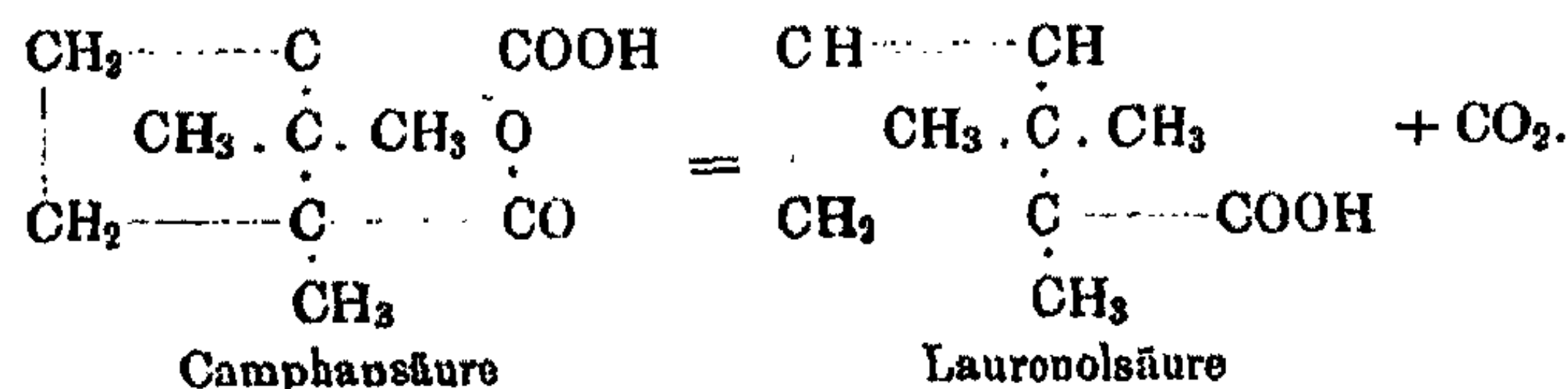
Um einen analogen Fall, und zwar den nächstliegenden, heranzuziehen, sei die Umlagerung des Isonitrosocamphers in Camphersäureimid angeführt¹⁾:



Der Unterschied von Campheroxim und Isonitrosocampher besteht, abgesehen von der Stellung der Isonitrosogruppe, nur in dem Vorhandensein eines Methylens-Restes an Stelle der Carbonylgruppe. Das Campheroxim würde demzufolge bei entsprechender Atomverschiebung nicht ein Säureimid, sondern ein Lactam liefern. Hier ist die Bildung von zwei isomeren Lactamen denkbar, je nachdem der NH-Rest an die einerseits benachbarte CH_2 -Gruppe oder andererseits an den C -Rest herantritt, wie folgende Gleichung darstellt:

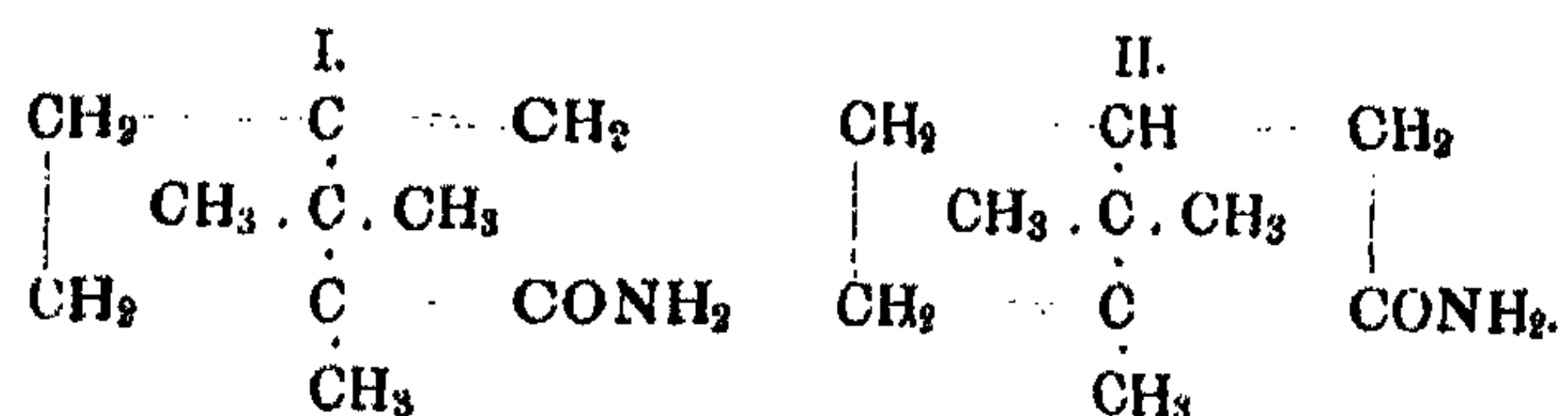


In der zweiten Phase der Reaction würde dann eine Aufspaltung des Lactamringes erfolgen in ähnlicher Weise, wie solche bei Lactonsäuren oft beobachtet wurde. Hier möge als Beispiel wieder das nächstliegende, der Uebergang der Camphersäure in Lauronsäure, erwähnt sein:



¹⁾ Angeli, diese Berichte 26, 58; Claisen und Manassa, diese Berichte 26, 242.

Dementsprechend würden aus obigen Lactamen I und II die folgenden Campholensäureamide¹⁾ entstehen:

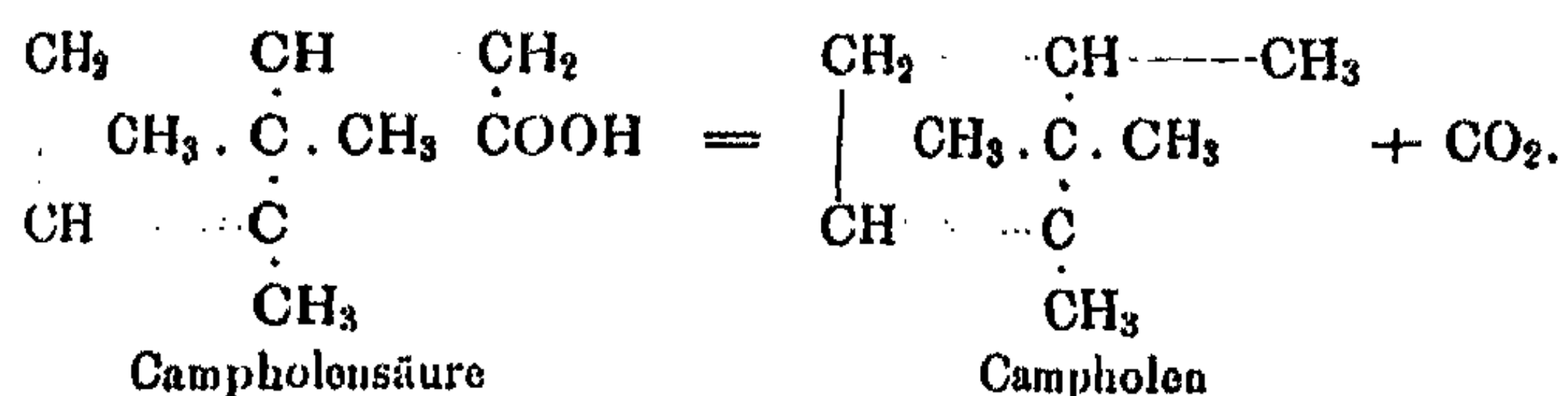
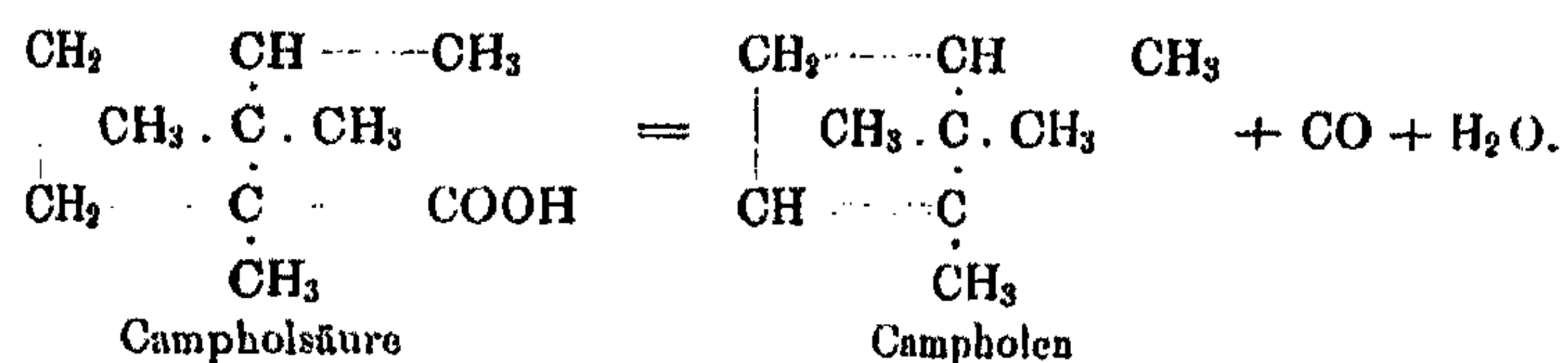


Der weitere Uebergang in ein Nitril ist dann bei Anwendung stark wasserentziehender Mittel selbstverständlich.

Von den beiden Formeln der Campholensäureamide hat II die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, wie folgende Ueberlegung ergibt:

Die Campholensäure liefert unter Abspaltung von Kohlensäure Campholen, dasselbe Campholen entsteht auch aus Campholsäure unter Abgabe von Kohlenoxyd und Wasser. Da nun in der Campholensäure das Carboxyl wahrscheinlich an die $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -Gruppe gebunden ist,

so ergeben sich für die zweifache Bildungsweise des Campholens folgende Gleichungen:



Bei der Oxydation der Campholensäure mit Chromsäure oder Salpetersäure entsteht nach Kachler und Spitzer²⁾ die sogenannte Hydroxycamphoronsäure. Diese Hydroxycamphoronsäure (Schmp. 165 bis 166°) ist wahrscheinlich identisch mit der Isocamphoronsäure (Schmp. 166—167°), welche neuerdings W. Thiel³⁾ durch schrittweise Behandlung der Campholensäure mit Permanganat und Chromsäure erhielt.

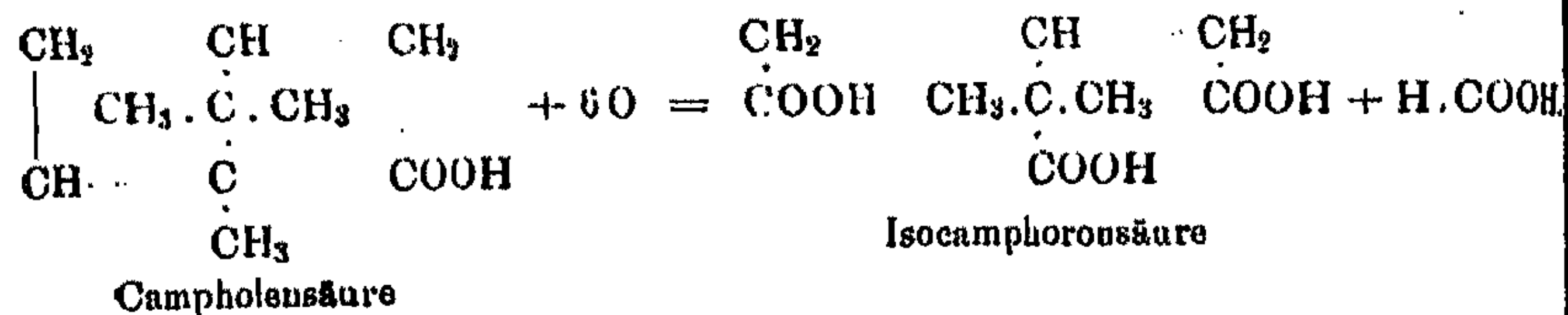
¹⁾ Dass die Campholensäure eine ungesättigte Bindung enthält, ist neuerdings von Wallach (Ann. d. Chem. 260, 334) und W. Thiel (diese Berichte 26, 922) nachgewiesen worden.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 643.

³⁾ Diese Berichte 26, 922.

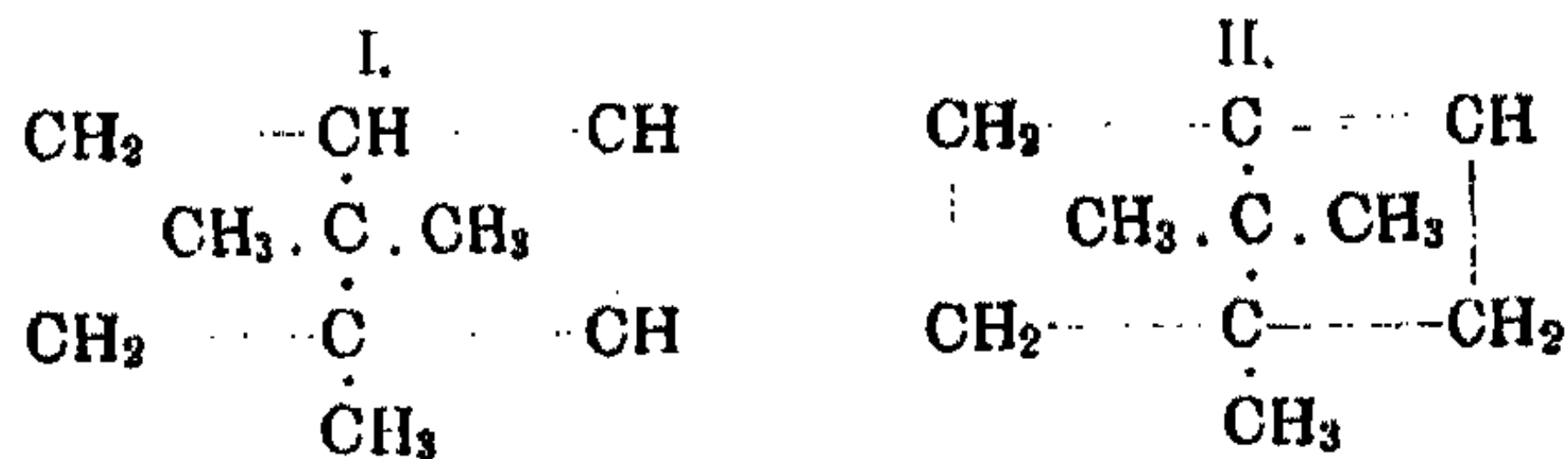
Da die Hydroxycamphoronsäure auch in den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphoronsäure enthalten ist, so habe ich mich gleichfalls mit ihrer Untersuchung beschäftigt.

Die Hydroxycamphoronsäure ist nach Kachler eine dreibasische Säure. Ihre Entstehung durch Oxydation der Campholensäure ist leicht einzusehen, wenn man für letztere die obige Formel gelten lässt:



Zu der Zeit, als Kachler die Hydroxycamphoronsäure entdeckte¹⁾, war er noch der irrthümlichen Anschauung, die Camphoronsäure enthielte Krystallwasser und habe die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Da nun in seiner neuen Säure das Wasser fester verkettet war als in der Camphoronsäure, so nahm er an, in ihr sei dasselbe chemisch gebunden und nannte sie daher zum Unterschied von jener »Hydroxycamphoronsäure«. Diese Bezeichnung kann selbstverständlich nicht beibehalten werden, nachdem man weiss, dass Camphoronsäure und Hydroxycamphoronsäure isomer sind; sie wird zweckmässig durch den neuen Namen »Isocamphoronsäure« ersetzt.

Nach der von mir angenommenen Formulierung sind zwei, aber auch nur zwei stellungsisomere Camphene denkbar:

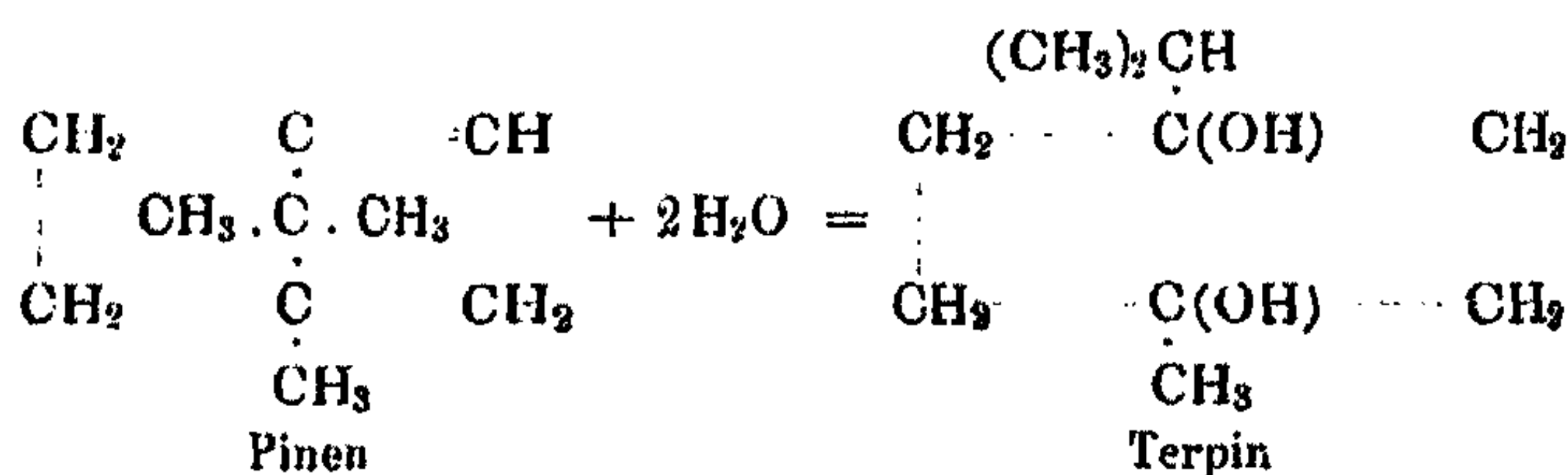


In engater Beziehung zu dem Borneocamphen steht nun das Pinen. Aus diesem kann jenes durch Vermittlung der additionellen Chlorwasserstoffverbindung gewonnen werden. Das Jodhydrat des Pinens liefert bei Reduction mit Zinkstaub und Eisessig dasselbe Reductionsproduct wie Bornyljodid, nämlich Dihydrocamphen²⁾. Dies rechtfertigt in hohem Maasse die Anschauung A. v. Baeyer's, welcher sagt, dass Pinen und Camphen nur durch die Stellung der doppelten Bindung und der künstliche Campher (Pinenhydrochlorid) von Bornylchlorid nur durch die Stellung des Chloratoms unterschieden sind. Nach älteren Angaben von Schwannert und Kachler entsteht bei der Oxydation des Terpentins (Pinens) dieselbe Camphoronsäure, welche auch aus Campher erhalten wird.

¹⁾ Ann. d. Chem. 191, 143. ²⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 820.

Alles dieses erklärt sich ohne Weiteres, wenn man für Pinen die zweite der oben gegebenen, theoretisch möglichen Camphenformeln annimmt.

Der Uebergang des Pinens zum Terpin würde dann durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser unter Aufrichtung der Isopropylgruppe erfolgen, wie durch nachstehendes Schema veranschaulicht wird:



Es ist dies die Formel des Terpins, zu welcher Wallach¹⁾ und v. Baeyer²⁾ auf verschiedenen Wegen übereinstimmend gelangt sind.

574. Edmund O. von Lippmann: Kleinere Mittheilungen.

(Eingegangen am 18. December.)

1) Ueber ein Zerzeugungsproduct des Zuckerkalkes.

Wie schon Braconnot (Ann. Chim. 2, 68, 337) beobachtete und später Bodenbender (Zeitschr. f. Rübenz. 14, 857), Stammer (ebendas. 30, 769), Behaghel (ebendas. 31, 797), Maurmené und Andere bestätigten, besitzt das dreibasische Kalksaccharat keine unbeschränkte Haltbarkeit, vielmehr zersetzt es sich allmählich, und zwar desto leichter und rascher, je wasserreicher und an überschüssigem Kalke ärmer es ist. In einem 5 Jahre aufbewahrten Saccharate fand ich schliesslich gar keinen Zucker mehr vor, vielmehr war der Kalk, dessen durch Kohlensäure fällbare Menge stetig abgenommen hatte, zu einem grossen Theile an Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure gebunden (ebendas. 31, 592). Da diese Stoffe nur als Endproducte des Zerfalls anzusehen sind, habe ich mich vielfach bemüht, durch Zerlegung des einige Zeit hindurch aufbewahrten Saccharates mittels Kohlensäure und verdünnten stärkeren Säuren, u. A. auch Oxalsäure und Borsäure, die Mittelglieder des Zerzeugungsprocesses zu isoliren. Obwohl dabei nur einmal ein greifbares Resultat erreicht wurde, so möchte ich doch die betreffende Beobachtung, die weiter zu verfolgen ich gegenwärtig nicht in der Lage bin, nicht verloren gehen lassen. Anlässlich verschiedener Ver-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1542.

²⁾ Diese Berichte 26, 2564.

suche wurde nämlich bemerkt, dass bei der Zerlegung eines etwa 2 Jahre aufbewahrten, aus reinem Zucker und Kalk bereiteten Trisaccharates, in alkoholischer Suspension, mittels Borsäure, der Alkohol eine krystallisationsfähige organische Säure aufnahm; der beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibende gelbliche, stark saure Syrup war zum Theil in Aether löslich, und die ätherische Lösung, vorsichtig mit etwas Chloroform versetzt und kurze Zeit stehen gelassen, schied eine zähe schmierige Beimengung ab, von welcher sie durch Filtration befreit wurde, und sich nun krystallisationsfähig erwies. Die aus Alkohol und Aether umkrystallisirte Substanz bildete blendend weisse Nadeln und enthielt 40.84 pCt. C, 4.20 pCt. H und 54.96 pCt. O, was gut zu der Formel $C_5H_8O_5$ passt (ber. 41.09 pCt. C, 4.11 pCt. H, 54.80 pCt. O), sie war in Wasser und Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht, in Chloroform aber nicht löslich, schmolz bei 136° unter Zersetzung, und entwickelte dabei Kohlensäure und einen stark nach Aceton riechenden Dampf. Diesen Eigenschaften nach war die Säure als die von Hrn. v. Pechmann (diese Berichte 17, 2542) bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure aufgefundenen Acetondicarbonensäure, $CO(CH_2 \cdot COOH)_2$, anzusprechen, und ich theilte dies dem Entdecker mit und bat um nähere Angaben über diese, damals noch wenig bekannte Substanz; Hr. v. Pechmann war so freundlich, mich in einem Briefe vom 23. November 1884 u. A. auf die schöne Violetfärbung mit Eisenchlorid aufmerksam zu machen, die in der That leicht zu beobachten war, und sandte mir ein kleines Muster seiner Säure, die ebenfalls bei 136° und unter den nämlichen Zersetzungerscheinungen schmolz. Es scheint mir hiernach zweifellos, dass wirklich Acetondicarbonensäure vorlag; angesichts der grossen Zersetzlichkeit der Säure und ihrer Salze (die schon in der Kälte in Aceton und Carbonate zerfallen) und der Geringfügigkeit der schliesslich verbliebenen Substanzmenge konnten leider weitere maassgebende Versuche nicht gemacht werden. Der Rest der Säure wurde in ein dünnwandiges Gläschen eingeschmolzen und aufbewahrt, wobei jedoch nach etwa 2 Jahren, unter heftigem Knall und Zerkümmerung des Gläschens und einiger Scheiben des Schrankes, Explosion erfolgte, jedenfalls durch Zerfall der Säure in Kohlensäure und Aceton.

Ueber Bildung und Entstehung der Acetondicarbonensäure bei der allmählichen Zersetzung des Zuckerkalkes eine Ansicht auszusprechen, möchte ich für verfrüht halten, umso mehr als der Einwand offen bleibt, diese so zersetzliche Substanz sei erst im Momente der Zerlegung durch die Mineralsäure aus einem anderen Stoffe abgespalten worden. Dafür jedoch, dass der Zuckerkalk in der That dem Aceton nahestehende Spaltungsproducte liefert, lässt sich ein charakteristischer Vorfall aus dem Grossbetriebe anführen. Als nämlich die Zucker-

fabrik T. einen Versuch machte, aus den Restlaugen ihrer Melassen-entzuckerung, nach längerem Stehen derselben, nochmals Trisaccharat auszufällen, färbte sich die heisse Masse in den Filterpressen intensiv blau, und diese Farbe verschwand erst nach einiger Zeit, wobei sich ein geradezu betäubender Geruch nach Aceton entwickelte. Eine solche vorübergehende Blaufärbung hat bekanntlich bereits Maumené bei der Einwirkung von Kalk auf Invertzucker beobachtet, und mit Unrecht hat man also seine Beschreibung als absonderlich und irrtümlich erklärt; ebenso bemerkte Winter (Zeitschr. f. Rübenz. 37, 796), dass das anfangs gelblichweisse Blei-Lävulosat beim Aufbewahren nach einigen Tagen prächtig rothviolett wurde. Welche Zersetzungsprozesse diese Erscheinungen verursachen, lässt sich noch nicht angeben; erinnert sei aber an die krystallisirten, prachtvoll tiefblauvioletten Producte, die Claisen (diese Berichte 24, 128) aus dem hypothetischen Anhydride $C_6H_4O_3$ der Acetonoxalsäure $CH_3.CO.CH_2.CO.COOH$ erhielt und als Chinon-Derivate betrachten zu sollen glaubt.

2) Ueber einige Zersetzungsproducte des Rohrzuckers.

Bei der Fabrikation des Kandiszuckers aus reinem weissen Krystallzucker tritt bisweilen, bei gewissen Fehlern des technischen Betriebes, ein schwaches Sauerwerden der längere Zeit bei höherer Temperatur stehenden Füllmasse ein, welches von der Bildung bemerkenswerther Zersetzungsproducte begleitet sein kann, auf die ich schon bei früheren Gelegenheiten hinwies (zuletzt D. Zuckerind. 1887, 1603; Chem.-Ztg. 1890, Ref. 283). Die Zusammensetzung derselben ist sehr verwickelt und ihre Isolirung schwierig; zunächst sind geringe Mengen flüchtiger, ausserordentlich wohlriechender, den Fruchtäthern gleichender Stoffe vorhanden, sodann ketonartige und Furfuran-Körper. Die Ersteren zu fassen ist nicht gelungen, unter den Letzteren fand ich jedoch eine geringe Spur Substanz, deren relativ niedriger Siedepunkt (94°) und deren Zusammensetzung. (74.82 pCt. Kohlenstoff, 8.43 pCt. Wasserstoff) auf ein Dimethyl-Furfuran C_6H_8O schliessen liess, die aber im Uebrigen so sehr dem sogenannten Metaceton glich, dass ich daraufhin (Zeitschr. f. Rübenz. 37, 338) die Vermuthung aussprach, das Metaceton sei ein Derivat des Furfurans, eine Bemerkung, die auch Hr. Prof. E. Fischer, gelegentlich seiner schönen Arbeit, welche erst die Richtigkeit derselben erwies, zu erwähnen Gelegenheit nahm (diese Berichte 22, 105).

Unter den aliphatischen Säuren ist Trioxybuttersäure vorhanden (s. meine Mittheilung D. Zuckerindustrie 1886, 523); das Kalksalz derselben ergab nach längerem Liegen an der Luft 30.86 pCt. C, 4.62 pCt. H, 12.88 pCt. Ca, 51.64 pCt. O und 12.15 pCt. Krystallwasser, während die Formel $(C_4H_7O_6)_2.Ca + 2H_2O$ 30.97 pCt. C,

4.51 pCt. H, 12.91 pCt. Ca, 51.61 pCt. O und 12.08 pCt. Krytallwasser erfordert. Ferner war eine geringe Menge einer krystallisirten Säure nachweisbar, welche 33.21 pCt. C, 4.58 pCt. H, 62.21 pCt. O enthielt, was auf eine Trioxyglutarsäure, $C_5H_5O_6$, für die sich 33.33 pCt. C, 4.44 pCt. H, 62.23 pCt. O berechnet, passt; die Säure schmolz bei 125° , war schwach rechtsdrehend (annähernd $\alpha_{18}^D = +20.8^\circ$) und lieferte ein Baryumsalz, das, bei 100° getrocknet, 43.72 pCt. Baryum enthielt (ber. für $C_5H_5BaO_7$ 43.50 pCt.). Ob diese Säure mit einer der jetzt bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung identisch ist, und mit welcher (etwa mit der sog. Kassonsäure?), lässt sich auf Grund dieser wenigen Daten nicht bestimmen.

Weiterhin war, in nicht unbeträchtlicher Quantität, eine syrupöse Säure fassbar, deren sämtliche Eigenschaften, namentlich auch die Bildung eines schön krystallisirten Kaliumsalzes, lebhaft an die der sog. Hexepinsäure von Maumené erinnerten (gef. 15.66 pCt. K, ber. für $C_6H_{11}KO_8$ 15.60 pCt.). Maumené hat unter den Namen Diepinsäure, Triepinsäure und Hexepinsäure drei Säuren beschrieben, die er bei der Oxydation des Rohrzuckers mit Kaliumpermanganat beobachtete, deren Existenz jedoch von anderen Forschern bestritten wurde, da ihnen deren Darstellung auf keine Weise gelang. Befolgt man aber die genauen Angaben Maumené's, bezüglich derer auf den 1. Band seines »Lehrbuches der Zuckerfabrication« verwiesen werden muss, so gelingt es dennoch, gewisser Säuren habhaft zu werden, die vermuthlich mit den von Maumené angeführten identisch sind. Die sog. Hexepinsäure hat Maumené seither (Compt. rend. 102, 1038) als eine Oxyglykousäure, $C_5H_{12}O_8$, erkannt und sie als die nämliche bezeichnet, welche Boutroux (Compt. rend. 102, 924; 111, 185) durch eine Oxydationsgährung des Traubenzuckers gewann; die Säure von Boutroux giebt aber nicht das von Maumené erwähnte schön krystallisirte Kaliumsalz, vielleicht ist daher eher an die Isomere zu denken, welche W. Tiemann (Zeitschr. f. Rübenz. 40, 787) aus glykonsaurem Kalk mittels Brom erhielt und deren Kaliumsalz schöne Krystalle bildet. Die Diepinsäure, $C_2H_4O_4$, halte ich für Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$, denn das Kalksalz, dessen weisse Prismen in Wasser wenig löslich waren und das durch Alkohol anfangs gallertartig gefällt wurde, ergab 21.52 pCt. C, 2.80 pCt. H, 25.31 pCt. CaO (ber. für $(C_2H_3O_4)_2 \cdot Ca$ 21.62 pCt. C, 2.71 pCt. H, 25.22 pCt. CaO), das Silbersalz $C_2H_3AgO_4$ (mit 54.38 pCt. Ag, ber. 54.27 pCt.) bildete einen schön krystallisirten, aber unbeständigen und sich rasch schwärzenden Niederschlag, und die aus dem Kalksalze durch Oxalsäure frei gemachte Säure war ein sehr saurer, in Wasser und Weingeist leicht löslicher, stark reducirender Syrup und ergab bei der Reduction Oxalsäure. Uebrigens hat Maumené schon selbst vermuthet, seine Diepinsäure könne vielleicht Glyoxylsäure sein (Bl. II, 30, 99). Was endlich die Triepinsäure,

$C_3H_5O_5$, betrifft, so ist diese ein stark saurer, beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung zu einer spröden, gelblichen Masse erstarrender Syrup, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in absolutem Alkohol und Aether, zeigt (entgegen Maumené) Linksdrehung, reducirt mit Leichtigkeit Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (letztere unter Spiegelbildung) und liefert eine Reihe leicht löslicher Salze, mit Ausnahme des Bleisalzes, das, wie schon Maumené fand, in Wasser unlöslich, in überschüssigem Bleiessig aber löslich ist; recht charakteristisch ist das Cadmiumsalz, eine weisse, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Masse, 18.28 pCt. C, 1.64 pCt. H, 28.56 pCt. Cd, 32.42 pCt. O und 18.11 pCt. Krystallwasser enthaltend, was der Formel $(C_3H_5O_4)_2 \cdot Cd + 4H_2O$ entspricht (ber. 18.46 pCt. C, 1.54 pCt. H, 28.70 pCt. Cd, 32.82 pCt. O, 18.48 pCt. Krystallwasser). Allen diesen Eigenschaften nach ist die sog. Triepinsäure wohl identisch mit der Oxybrenztraubensäure, $C_3H_4O_4$, die Will bei der Einwirkung von Alkali auf nitrirte Cellulose erhielt (diese Berichte 24, 406), deren Osazon Fischer (ebendas. 20, 823) und Nastvogel (Ann. d. Chem. 248, 87) und deren Oxim Söderbaum (diese Berichte 25, 904) darstellte. Dass diese Säure bei der Oxydation von Rohrzucker entstehen kann, ist jedenfalls sehr wohl denkbar; möglicher Weise ist auch die bei der Oxydation von Traubenzucker mittels Fehling'scher Lösung beobachtete und zuletzt als Tartronsäure angesprochene Säure in Wirklichkeit Oxybrenztraubensäure.

Ausser den erwähnten aliphatischen Säuren waren auch noch aromatische Producte vorhanden, deren Entstehung sich, den Angaben von Hoppe-Seyler, Munk, Gautier und Ledderhose gemäss, leicht erklären lässt. Neben Brenzcatechin, auf dessen Vorkommen in manchen Rohrzuckern ich schon früher hinwies (diese Berichte 20, 3298), war namentlich auch Protocatechusäure nachweisbar. Aus einer Analyse von Hrn. O. Hahn, Chemiker der hiesigen Raffinerie, berechnet sich für die wasserfreie Substanz 54.34 pCt. C, 4.02 pCt. H und 41.64 pCt. O, während die Formel $C_7H_6O_4$ 54.54 pCt. C, 3.89 pCt. H und 41.57 pCt. O erfordert, und das Baryumsalz ergab 25.7 pCt. Ba, während nach der Formel $(C_7H_5O_4)_2 \cdot Ba + 5H_2O$ 25.89 pCt. vorhanden sein sollen. Die freie Säure krystallisirte aus Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 197.5°, verlor das Krystallwasser beim Trocknen, färbte sich mit Eisenchlorid grün und auf Zusatz von etwas Soda erst blau und dann roth und reducirte ammoniakalische Silberlösung.

3. Ueber eine stickstoffhaltige Säure aus Rübensaft.

Bei Verarbeitung schlecht erhaltener (wiederholt gefrorener und wieder aufgethauer) Rüben, deren Säfte sich sehr schwierig scheiden und saturiren liessen, zeigte sich in der Fabrik M., sobald der Saft

auf die Filter gelangte, eine merkwürdige Erscheinung: es sonderte sich nämlich eine gelbliche, krystallinische Masse ab, welche sich nicht wieder im Saft auflöste und trotz ihrer dünnen Schicht das Laufen der Filter ausserordentlich störte, und beim Oeffnen der oberen Filterdeckel machte sich jedesmal ein so intensiver Ammoniakgeruch bemerkbar, dass die Arbeiter nur mit Widerstreben an die nothwendige Reinigung gingen. Als Rüben anderer Herkunft zugeführt wurden, verschwand die Erscheinung plötzlich und kehrte nicht mehr wieder.

Von dem gebildeten Niederschlage erhielt ich etwa 800 g und vermochte denselben leicht in zwei Theile zu zerlegen, da die Hauptmenge durch langes Waschen und Digeriren mit viel heissem Wasser und verschieden concentrirtem Zuckerwasser allmählich wieder in Lösung ging, während sich ein geringeres Quantum unlöslich erwies und von kleinen Beimengungen (Kalk u. dergl.) durch vorsichtiges Auslaugen mit verdünnter Salzsäure, wenn auch unter nicht unbeträchtlichem Verluste, befreit werden konnte. Das zurückbleibende, gelbliche, undeutlich krystallinische Pulver war in siedendem Wasser kaum, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln gar nicht löslich, zersetzte sich beim Erhitzen erst bei etwa 300°, unter Verbreitung eines unangenehmen an verbranntes Horn erinnernden Geruches, und zeigte bei der Probe mit Natronkalk keinen Stickstoffgehalt; in Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten erwies sich der Körper jedoch löslich und wurde durch Säuren anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Da auch der so gereinigte Stoff den eigenthümlichen unangenehmen Geruch beim Schmelzen nicht verloren hatte, so wurde die Prüfung auf Stickstoff mittels der Natriumprobe angestellt und hierbei ein positives Resultat erhalten. Die von Hrn. O. Hahn angestellte Analyse ergab 46.37 pCt. C, 3.43 pCt. H, 9.02 pCt. N, 41.18 pCt. O, was zur Formel $C_6 H_5 NO_4$ führt, die 46.46 pCt. C, 3.23 pCt. H, 9.04 pCt. N und 41.27 pCt. O verlangt; bestätigt wird dieselbe durch die Untersuchung der krystallisirten Baryumverbindung, welche trocken 47.36 pCt. Ba enthielt, während sich für $C_6 H_5 Ba NO_4$ 47.24 pCt. berechnet. Allen diesen Ergebnissen zufolge, die auf eine, von der Natur aller bisher im Rübensaft beobachteten Bestandtheile abweichende Beschaffenheit der Substanz hinviesen, konnte zuletzt der anfänglich sehr befremdende Gedanke nicht von der Hand gewiesen werden, dass der vorliegende Stoff identisch mit der Citrazinsäure, $C_6 H_5 NO_4$, dem α - α' -Dioxyderivat der γ -Pyridincarbonensäure oder Isonicotinsäure, $C_5 H_2(OH)_2 N \cdot COOH$, sei. Behrman n und Hofmann (diese Ber. 17, 2681), sowie Rubemann (ebend. 20, 799 und 3367) erhielten bekanntlich die Citrazinsäure durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Citramid und die Citraminsäuren, die sich aus den Aethern der Citronensäure mittels Ammoniak

darstellen lassen, und neuerdings (ebend. 26, Ref. 804) gewannen Sell und Easterfield Citrazinamid auch direct durch Verschmelzen von Citronensäure und Harnstoff. In der That stimmen Formel und Eigenschaften der Citrazinsäure, namentlich ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln, die Löslichkeit in Alkalien, der sehr hohe Zersetzungspunkt u. s. f., vollständig mit jenen der Substanz aus Rübensaft überein; auch zeigte letztere die charakteristische dunkelblaue Färbung mit Nitritlösung und löste sich etwas in starker heisser Salzsäure. Das Ungewöhnliche des Vorkommens und Auftretens der Citrazinsäure wird übrigens gemildert, wenn man sich an deren Muttersubstanzen, Citronensäure und Ammoniak, und an ihre nahe Verwandtschaft mit anderen, im Rübensafte nachgewiesenen Säuren erinnert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht nämlich die Citrazinsäure in Tricarbaldehydsäure über, und mittels starker Salzsäure erhielten Guthzeit und Dressel (Ann. d. Chem. 262, 123) Aconitsäure, während umgekehrt wieder Schneider (diese Berichte 21, 670), sowie Sell und Easterfield (Chem.-Ztg. 1892, Ref. 371) aus den Aethern und dem Anhydride der Aconitsäure mittels Ammoniak Citrazinsäure darzustellen vermochten.

4. Berichtigungen.

In einer Mittheilung über Duleit (diese Berichte 25, 3218) habe ich eine eigenthümliche, unter Entwicklung von Pyrrol verlaufende Spaltpilzgährung des schleimsauren Ammoniaks beschrieben und hielt diese Erscheinung für noch unbekannt. Wie ich jedoch jüngst zufälliger Weise ersah, hat Ciszkievicz in einer 1879 zu Riga verfassten Dissertation schon die nämliche Beobachtung veröffentlicht und auch gefunden, dass zuckersaures Ammoniak (bei 40° C.) noch mehr Pyrrol liefert; den Gährungserreger hält er ebenfalls für einen Spaltpilz, hat denselben aber nicht näher untersucht. Da die Angaben von Ciszkievicz in keine der mir bekannten Zeitschriften und auch nicht in Jahresberichte und Handbücher übergegangen sind, so war deren Vorhandensein leicht zu übersehen.

In meiner Notiz über Hydrokaffeesäure (diese Berichte 25, 3220) ist versehentlich die Angabe des Schmelzpunktes dieser Substanz weggeblieben; da hierfür noch keine Zahl vorzuliegen scheint (Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., enthält wenigstens keine), so trage ich sie hier nach und bemerke, dass die Säure bei 140° schmolz.

575. C. Schall: Ueber eine physikalische Modification des β -Carbodiphenylimids und β -Carbodi-*p*-tolylimids¹⁾,

(Eingegangen am 16. December.)

Als β -Verbindungen bezeichne ich die hochschmelzenden Carbodimide, wie sie l. c. 2888 und 2893 beschrieben worden sind. Erhitzt man dieselben vorsichtig bis zum Schmelzen und kühlt stark und rasch ab, so beobachtet man Folgendes:

1. β -Carbodiphenylimid erstarrt zu einer gelblichen und amorphen Masse, dieselbe erhält nach einiger Zeit Risse und besitzt, wenn von reinem β -Diimid ausgegangen wurde, einen stets wieder sich einstellenden, weit niedrigeren Schmelzpunkt, sowie grössere Löslichkeit, als dieses. Als Modification des β -Carbodiphenylimids lässt sich die amorphe Substanz leicht dadurch feststellen, dass sie, langsam angewärmt, bei 96—99° sich verflüssigt und alsdann zwischen 108 bis 130° wieder in gewöhnliches, bei 158—160° schmelzendes β -Carbodiphenylimid übergeht. Dieses lässt sich nun wieder durch Schmelzung und rasches Abkühlen in die bei 96—99° sich verflüssigende Modification überführen. Letztere ist (l. c. 149) als γ -Carbodiphenylimid bezeichnet worden. Die eben beschriebenen Erscheinungen erinnern durchaus an diejenigen, welche von E. Lellmann (diese Berichte 18, 2835) am Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl beobachtet wurden.

2. β -Carbodi-*p*-tolylimid bleibt zunächst zähflüssig harzig, selbst auf —10° abgekühlt. Stellt man in den Exsiccator, so wird nach einiger Zeit die Masse härter und, einer Temperatur von mindestens 0° ausgesetzt, schliesslich fest.

Sie schmilzt nun gegen 60—70° und wandelt sich, höher erhitzt, nicht in β -Carbodi-*p*-tolylimid um. Da letzteres nicht umkrystallisirt werden kann, so hängen die soeben mitgetheilten Wärmegrade etwas von der Reinheit des erzielten Präparats ab.

Sämmtliche zur Zeit in meinem Besitz befindliche Derivate des β -Carbodiphenyl- wie Di-*p*-tolylimids wiesen ein Verhalten, wie es unter 1 angegeben ist, auf.

Füllte ich sie in dünnwandige Capillaren, schmolz und kühlte ab, so entstand stets eine amorphe Masse, deren Verflüssigung vor der Rückverwandlung in den ursprünglichen Körper mit Hülfe eines in das Schmelzröhrchen eingesenkten Glasfadens zweifellos festgestellt werden konnte. Als Beispiele erwähne ich Tri-*p*-tolylguanidin, welches durch Zusammenschmelzen von β -Carbodi-*p*-tolylimid mit reinem Paratoluidin (222 : 107 Gew.-Th.) leicht erhalten werden kann.

¹⁾ Letzte diesbezügliche Abhandlungen diese Berichte 25, 2880 und Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 145.

Analyse: Ber. Procente: C 80.24, H 6.99,
Gef. » » 79.76, » 6.77.

Es schmilzt, rasch abgekühlt und erstarrt, zuerst bei 46—50°, verwandelt sich gegen 70—80° in die ursprüngliche Substanz zurück und verflüssigt sich zum zweiten Mal bei 123—124°. Für Triphenylguanidin hat schon H. Giraud das amorphe Erstarren bei rascher Abkühlung nach dem Schmelzen, den Umwandelungspunkt bei +60° und das vorhergehende Flüssigwerden nachgewiesen. (Bull. soc. chim. 46, 505—506.)

Ganz gleich verhalten sich ferner die Verbindungen des β -Carbodiphenylimids mit Phenylhydrazin (diese Berichte 21, 2272 und 25, 3116). Das Bemerkenswerthe liegt in dem durchweg amorphen Zustand der neuen Modificationen, auch wenn der Ausgangskörper ganz gut krystallisirt und rein ist.

Ich konnte schliesslich noch bei einer Anzahl organischer und anorganischer Substanzen (Schwefel, Glas) ein gleiches oder ähnliches Verhalten feststellen.

Universitätslaboratorium Zürich, December 1893.

576. Richard Möhlau: Die Constitution der β -Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216°.

(Eingegangen am 20. December.)

Aus den Untersuchungen von v. Kostanecki¹⁾, Schmid²⁾, Schöpff³⁾ und Hirsch⁴⁾ geht unzweifelhaft hervor, dass die bei 216° schmelzende β -Naphtolcarbonsäure eine Orthooxynaphtoesäure ist.

Es folgt dies aus der — von einer differirenden irrthümlichen Angabe von Hosaeus⁵⁾ abgesehen — übereinstimmend constatirten Oxydirbarkeit dieser Säure zu Phtalsäure und zu Phenylglyoxylo-carbonsäure (Schöpff), aus ihrer Ueberführbarkeit in ein Xanthon und Acridon, sowie aus der Eigenschaft der aus ihr und ihren Sulfosäuren darstellbaren Azofarbstoffe, auf metallische Beizen zu ziehen.

Da sich nun vom β -Naphtol nur zwei Carbonsäuren ableiten, in welchen das Carboxyl zur Hydroxylgruppe benachbart steht, und

¹⁾ Diese Berichte 25, 1640.

²⁾ Diese Berichte 26, 1114.

³⁾ Diese Berichte 25, 2740; 26, 1121.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1176.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 666.

Rabe ¹⁾ durch die Umwandlung in α -Naphthoësäure gezeigt hat, dass die bei 156—157° schmelzende β -Naphtholcarbonsäure die 2.1-Oxynaphthoësäure ist, so folgt für die bei 216° schmelzende β -Naphtholcarbonsäure die Identität mit der 2.3-Oxynaphthoësäure.

Kürzlich haben v. Kostanecki ²⁾ und Kernbaum über neue Thatsachen berichtet, welche zu Gunsten dieser Auffassung sprechen.

Sie finden, dass die bei 156—157° schmelzende β -Naphtholcarbonsäure sowohl mit Diazobenzolchlorid ³⁾ als auch mit salpetriger Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe reagiert, so dass nur Benzolazo- β -naphthol bezw. α -Nitroso- β -naphthol entsteht, während die isomere Säure eine Benzolazo- β -oxynaphthoësäure und eine Nitroso- β -oxynaphthoësäure liefert. Letztere geht unter dem Einfluss von Hydroxylamin in das Anhydrid des Dioxims der β -Naphthochinoncarbonsäure über.

Hieraus wird mit Recht geschlossen, dass in der β -Naphtholcarbonsäure vom Schmp. 216° das Carboxyl nicht eine α -Stellung einnehmen kann und nach obigem daher die dem Hydroxyl benachbarte zweite β -Stellung einnehmen muss.

Gemeinsam mit zwei jüngeren Mitarbeitern, den Herren Kriebel und Robertson, welche über ihre Untersuchungen in besonderen Mittheilungen berichtet werden, bin ich gleichfalls zu dem Ergebniss gekommen, dass die β -Naphtholcarbonsäure vom Schmp. 216° die 2.3-Oxynaphthoësäure ist.

Wir haben für diese Auffassung zwei weitere Beweise erbringen können.

Die eine Beweisführung deckt sich im Princip mit derjenigen von v. Kostanecki, indem gezeigt wird, dass die α -Stellung für die Carboxylgruppe ausgeschlossen ist.

Wir haben gefunden, dass sowohl die durch Einwirkung von Diazonaphthalinchlorid (aus α -Naphthylamin) auf β -Naphtholcarbonsäure (Schmp. 216°) gebildete Naphthalinazo- β -oxynaphthoësäure, als auch die von v. Kostanecki beschriebene Nitroso- β -oxynaphthoësäure bei der Reduction dieselbe Amido- β -oxynaphthoësäure liefert. Letztere verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Austausch von Amid gegen Hydroxyl in eine Dioxynaphthoësäure. Diese hat sich nun identisch erwiesen mit derjenigen β -Naphthohydrochinoncarbonsäure, welche Hr. Prof. Schmitt nach seiner Methode durch Einwirkung von Kohlensäure auf β -Naph-

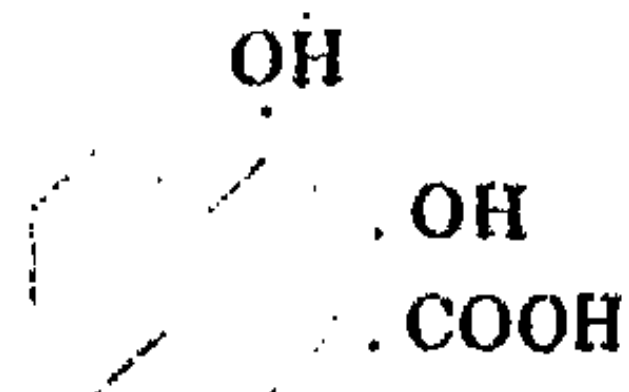
¹⁾ Diese Berichte 22, 392.

²⁾ Diese Berichte 26, 2897.

³⁾ Diese Beobachtung wurde auch schon von Nietzki und Guitermann gemacht (diese Berichte 20, 1275).

tohydrochinonnatrium schon vor einiger Zeit im hiesigen organischen Laboratorium hat darstellen lassen. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen und schmilzt bei 207° unter Zersetzung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Da die β -Naphtholcarbonsäure die Reactionen einer Orthooxysäure zeigt, so ergibt sich für diese Dioxynaphtoessäure die Constitution



Die β -Naphtholcarbonsäure ist demnach 2.3-Oxynaphtoessäure.

Die zweite Beweisführung stützt sich auf die beiden Thatsachen, dass in der in Rede stehenden β -Naphtholcarbonsäure die Hydroxylgruppe die β -Stellung einnimmt und Hydroxyl nebst Carboxyl im selben Kohlenstoffring sich befinden.

Indem die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, entsteht β -Naphthoessäure, woraus sich die β -Naphtholcarbonsäure als 2.3-Oxynaphtoessäure ergibt.

Durch Erhitzen der β -Naphtholcarbonsäure (Schmp. 216°) mit wässrigem Ammoniak auf 260—280° haben wir eine aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 211—212° krystallisierende β -Amidonaphtoessäure erhalten, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gleichfalls Phtalsäure liefert.

Diese Amidosäure lässt sich diazotiren.

Das Diazosulfat, $C_{10}H_6(N_2 \cdot HSO_4)COOH$, wurde in absolut alkoholischer Lösung in der Kälte nach der Methode von Gattermann mit Kupferpulver behandelt. Die lebhafte Stickstoffentwicklung und die Bildung von Acetaldehyd deuteten darauf hin, dass die Reaction in gewünschtem Sinne verlief. In der That enthielt die Lösung nunmehr β -Naphthoessäure, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp. 181—182° erhalten wurde.

Mit der Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf die 2.1- und 1.2-Oxynaphtoessäure sind wir beschäftigt.

Dresden, Technische Hochschule.

577. Eug. Bamberger und Felix Hoffmann: Ueber Dihydroanthrol und Dihydroanthramin.

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

(Eingegangen am 21. Dezember).

Das Verhalten des Anthracens und seiner Derivate gegen Reductionsmittel ist bei Zugrundelegung centrischer Symbole im Voraus bestimmt. Anthrol und Anthramin dürften — im Gegensatz zu den entsprechenden Abkömmlingen des Naphtalins — nur zur Aufnahme zweier Wasserstoffatome befähigt sein:



denn nach Vollzug der Addition¹⁾ im »mittleren« Complex sind die »seitlichen« Systeme Benzolringe geworden und als solche nicht weiter hydrirbar. Dementsprechend sollten sich auch die Functionen der Hydroxylgruppe im Dihydroanthrol und der Amidgruppe im Dihydroanthramin phenol- resp. anilinähnlicher erweisen als im Anthrol resp. Anthramin.

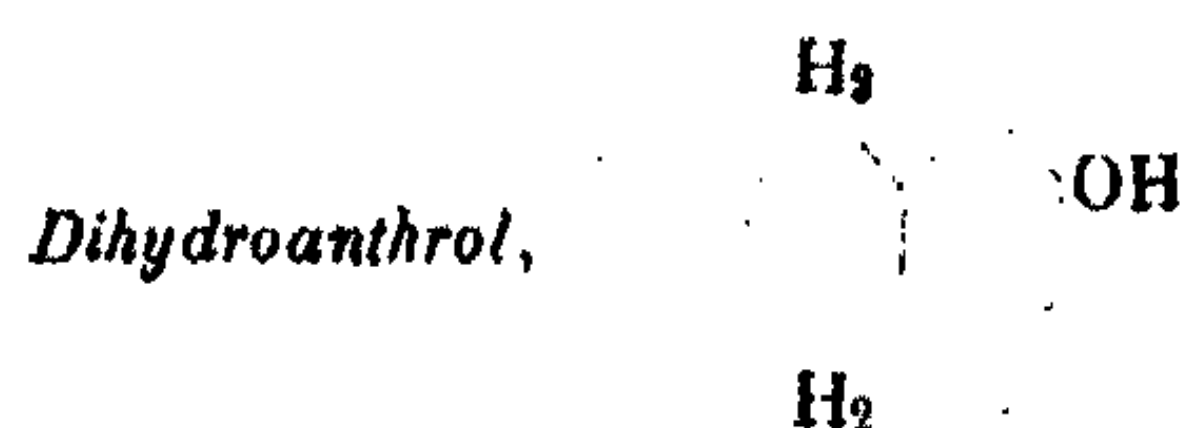
Diese Voraussagungen der centrischen Hypothese treffen, wie die folgenden Versuche zeigen, thatsächlich zu.

Unter denselben Bedingungen, unter welchen Naphtalin, Naphtol und Naphtylamin vier Wasserstoffatome aufnehmen, nehmen Anthracen, Anthrol und Anthramin deren nur zwei auf.

Anthrol — dem gewöhnlichen Phenol sehr unähnlich, noch viel unähnlicher als die Naphtole — zeigt nach der Hydrirung die typischen Eigenschaften eines (monocyclischen) Phenols.

Anthramin — gelb gefärbt, unlöslich in verdünnten Säuren, auf keine Weise diazotirbar — verhält sich nach Aufnahme zweier additioneller Wasserstoffatome in jeder Beziehung wie Anilin: seine Salze sind durch Wasser nicht zerlegbar, es lässt sich unter normalen Reactionerscheinungen diazotiren und diese Diazolösung zerlegt sich beim Kochen in Stickstoff und Dihydroanthrol — identisch mit dem durch directe Hydrirung von Anthrol erhaltenen.

¹⁾ Dass die Hydrirung in der Anthracenreihe an dieser Stelle erfolgt, ist eine oft beobachtete Thatsache.



10 g Anthrol werden, in 120 g absolutem kochendem Alkohol¹⁾ gelöst, mit 13 g Natrium reducirt. Wenn letzteres vollständig gelöst ist, zeigt die anfangs braune Flüssigkeit dunkelgrüne Fluorescenz. Ein dieselbe passirender Dampfstrom führt perlmutterglänzende, theilweis im Kühler sich festsetzende Blättchen fort, die anfangs in dem mitdestillirenden Alkohol gelöst bleiben. Sie charakterisiren sich durch den eigentümlich süßlichen Geruch, durch den Schmelzpunkt von 107—108°, durch die Flüchtigkeit etc., als Anthracendihydrür.

Der Rückstand, mit etwa dem sechsfachen Volum Wasser versetzt, scheidet eine pulvrige braune Masse ab, über welche man in der Dissertation des Hrn. Hoffmann nähere Angaben findet. Das Filtrat — eine gelbe, lauchgrün fluorescirende Lösung — lässt das Dihydroanthrol auf Zusatz von Säuren als weissen, voluminösen Niederschlag fallen, welcher durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol die Form weisser, atlasglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 129.5° erhält. Beim Trocknen nehmen sie leicht eine gelbliche bis blassrothe Färbung an. In den üblichen organischen Solventien sind sie leicht, viel weniger in kochendem und schwer in kaltem Wasser löslich. Natronlauge nimmt sie mit gelber Farbe und lauchgrüner Fluorescenz auf. Die gelbe Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung geht beim Erwärmen durch Grüngelb in Violett über.

Mit Diazosulfanilsäure reagirt Dihydroanthrol sofort unter Bildung eines himbeerrothen Farbstoffs.

Es sublimirt, im Kohlensäurestrom auf etwa 200° erhitzt, und verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen.

Gemeinsam mit dem Anthrol ist ihm die blaue Fluorescenz der alkoholischen Lösung sowie die Rothfärbung, welche rauchende Salpetersäure in der eisessigsäuren Lösung hervorruft.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₂O.

Procente: C 85.71, H 6.12.
Gef. » » 85.44, 85.34, » 6.10, 6.09.

Charakteristisch für Anthrol, welches in dieser Beziehung das β -Naphthol noch wesentlich übertrifft, ist die leichte Aetherificirbarkeit

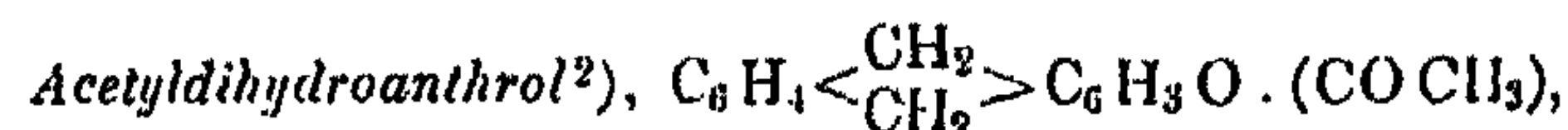
¹⁾ Für derartige Reductionen empfiehlt sich absoluter (käuflicher) Alkohol. Ich habe oft beobachtet (z. B. beim Naphthalin), dass die Hydrirung bei Anwendung von 96procentigem Alkohol eine sehr unvollständige ist. Auch zur Darstellung von Tetrahydrochinolin ist absoluter Alkohol zu benutzen; die Bemerkungen (diese Berichte 23, 1142) beziehen sich auf 96procentigen.

wenn man dasselbe in concentrirter alkoholischer Lösung mit dem halben Volum einer 20procentigen Salzsäure einige Stunden unter Rückfluss kocht, so geht es »fast quantitativ« in Anthroläthyläther über¹⁾.

Als wir aber Dihydroanthrol unter genau gleichen Bedingungen mit alkoholischer Salzsäure behandelten, konnte die Entstehung einer alkalilöslichen Substanz überhaupt nicht beobachtet werden. Es werden vielmehr 2.95 g aus 3 g Dihydroanthrol unverändert zurückgewonnen.

Ebenso deutlich verrieth sich die Phenolnatur des Dihydroanthrols gegenüber Ammoniak und Acetamid. Während Anthrol durch beide Agentien ziemlich leicht in Anthramin übergeführt werden kann, widerstand Dihydroanthrol unter den gleichen Reactionsbedingungen ihrer Wirkung vollständig. Wir führten die Versuche gleichzeitig mit je 0.5 g Anthrol und Dihydroanthrol aus. Erstere waren nach 6stündigem Erhitzen (200°) mit 30 g Ammoniak (D = 0.9) nahezu vollständig in Anthramin verwandelt, letztere erwiesen sich auch nach dieser Behandlung als stickstofffrei.

Das gleiche Resultat wurde constatirt, als je 1 g Anthrol resp. Dihydroanthrol mit 5 g Acetamid 5 Stunden unter Rückfluss gekocht wurden.

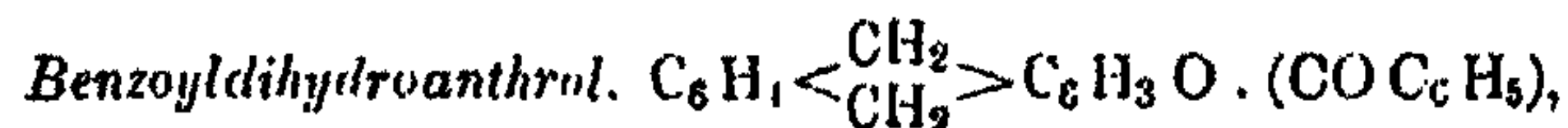


entsteht aus Dihydroanthrol (3 g) bei zweistündiger Behandlung mit kochendem Acetylchlorid (8.1 g). Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches nach vorherigem Erweichen bei 148° schmilzt und in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich ist. Seine alkoholische Lösung fluorescirt blau. An der Luft wird es allmählich braun. Concentrirte Schwefelsäure nimmt in Berührung mit der Substanz eine goldgelbe Farbe an, welche beim Erwärmen durch Oelgrün in Dunkelviolethroth übergeht. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Natronlauge gelb.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Procente: C 80.67, H 5.88.

Gef. » » 80.62, » 5.91.



scheidet sich sehr bald als gelbbraune Masse ab, wenn man eine verdünnte alkalische Dihydroanthrollösung mit Benzoylchlorid durchschüttelt. Aus Alkohol krystallisirt es in hellgelben Warzen vom

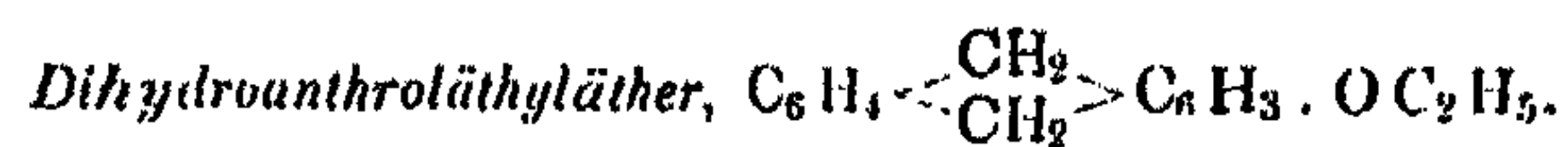
¹⁾ Liebermann und Hagen, diese Berichte 15, 1427.

²⁾ Hr. Hofmann hat die Gelegenheit benutzt, das Anthroldihydrid durch Darstellung dieses und der folgenden Derivate etwas näher zu charakterisiren.

Schmelzpunkt 124°. Benzol und Chloroform nehmen es sehr leicht, weniger leicht Alkohol und Ligroin auf. Die concentrirte schwefelsaure Lösung, in der Kälte goldgelb, wird beim Erwärmen schmutzig grün, zuletzt braun.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{11}O_2$.

Procente: C 84.00, H 5.33.
Gef. » » 83.83, » 5.51.



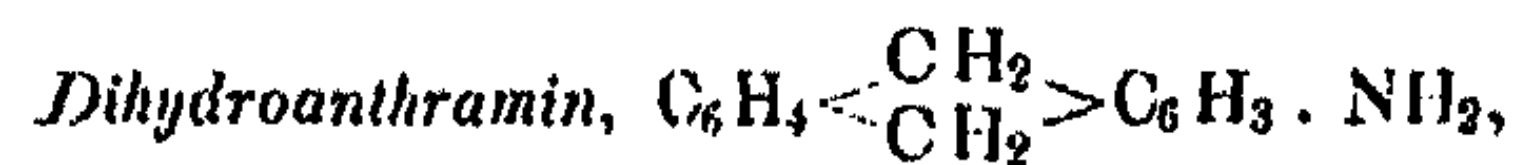
durch dreistündiges Erwärmen von Dihydroanthrol (3 g), Jodäthyl (2.5 g), Aetzkali (1 g) und absolutem Alkohol (30 g) auf dem Wasserbad erhalten, stellt weisse, bei 107° schmelzende Schüppchen dar, welche von den gebräuchlichen organischen Solventien leicht gelöst werden. Die alkoholische Lösung fluorescirt violett.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O$.

Procente: C 85.71, H 7.12.
Gef. » » 85.66, » 7.23.

Um zu zeigen, dass Anthrol auch in siedend amyalkoholischer Lösung nicht befähigt ist, mehr als zwei Wasserstoffatome aufzunehmen, wurden 4.5 g reines Dihydroanthrol in 40 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 4.5 g Natrium weiter zu reduciren versucht. Aus der in üblicher Weise verarbeiteten Reactionsmasse konnte (abgesehen von Anthracendihydrür) nichts als unverändertes Anthrol-dihydrür gewonnen werden.

Dass auch Anthracen unter gleichen Bedingungen lediglich ein Dihydrür liefert, ist schon früher gezeigt worden.



ist schon von Liebermann und Bollert¹⁾ aus Anthramin mittels Natriumamalgam erhalten worden. Wir stellten es durch Einwirkung von Natrium auf die kochend alkoholische Lösung der Base dar. (5 g Anthramin, 150 g Alkohol, 20 g Natrium.)

Die Wirkung der Hydrirung ist in diesem Falle besonders augenfällig. Im Gegensatz zu dem intensiv gelben und schwach basischen, selbst in concentrirten Mineralsäuren äusserst schwerlöslichen²⁾ Anthramin ist sein Dihydrür farblos und spielend auch in den verdünntesten Säuren löslich. Und während Anthramin durch salpetrige Säure — in welcher Weise man dieselbe auch zur Einwirkung bringt — stets nur in ein rothes Isonitrosoderivat³⁾ verwandelt

¹⁾ Diese Berichte 15, 853. ²⁾ Liebermann, diese Berichte 15, 227.

³⁾ Bollert, diese Berichte 16, 1638. Wir haben die salpetrige Säure auch noch unter andern Bedingungen zur Einwirkung gebracht, aber es gelang uns obensowenig wie Bollert, eine Diazotirung zu erzielen.

wird, gelingt es ohne Mühe, das Dihydrür in ein Diazoderivat überzuführen, dessen Lösung die typischen Eigenschaften aromatischer Diazoverbindungen zeigt.

0.5 g Dihydroanthranin wurden mit 10 g Salzsäure und 0.35 g Natriumnitrit diazotirt. Die Lösung, von unverändertem Chlorhydrat durch Filtration und von salpetriger Säure durch einen kräftigen Luftstrom befreit, gab mit den verschiedensten aromatischen Basen und Phenolen intensive Färbungen, entwickelte beim Erwärmen Stickstoff u. s. w. Zur Ueberführung in Dihydroanthrol wurde sie mit Wasserdampf behandelt. Das Dampfdestillat gab an Aether eine alkalilösliche, in weissen Blättchen krystallisierende Substanz ab, welche sich mit dem oben beschriebenen Hydrirungsproduct des Anthrols identisch zeigte.

578. O. Wallach: Ueber Isomerien innerhalb der Terpenreihe.

(Eingegangen am 22. December.)

In seiner letzterschienenen¹⁾ höchst interessanten Abhandlung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe spricht Hr. von Baeyer die Ansicht aus, dass eine geometrische Isomerie innerhalb der Terpenreihe noch nie beobachtet worden sei, obgleich sie sich ohne Weiteres nachweisen lasse. Es werden sodann aus dem Terpin ableitbare isomere Dipenten-dihydrochloride und -dihydrobromide besprochen.

Ich möchte mir im Anschluss daran zunächst erlauben, auf einige, seit längerer Zeit bekannte Thatsachen aufmerksam zu machen, die nicht unerwähnt zu lassen, wie mir scheinen will, im Interesse der Sache liegt.

In der elften Abhandlung über Terpen²⁾ habe ich eine sorgfältige Darlegung complicirter Isomerieverhältnisse, die man in der Limonenreihe findet, zu geben versucht und den Beweis »für die Existenz von zwei verschiedenen inactiven Modificationen von Dipenten-Verbindungen« geführt. In dieser Abhandlung heisst es nun³⁾:

»Nachdem die Existenz zweier Arten von Dipenten-Verbindungen bei den Nitrolaminen ausser Zweifel gesetzt ist, kann man die Frage aufwerfen, ob alle Dipenten-Verbindungen in zwei Modificationen existenzfähig sind, also etwa auch die Additionsproducte des Kohlenwasserstoffes zu den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren?

Die Erwägung dieser Frage bringt eine auffallende Beobachtung in die Erinnerung. Als ich die Darstellung von Dipentendi-hydro-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2861.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 106.

³⁾ Ann. d. Chem. 252, 128.

jodid aus Cineol und aus Terpinhydrat, beschrieb, theilte ich nämlich bereits mit, dass jene Verbindung in zwei Formen auftritt. Die eine, welche bei 77° schmilzt, krystallisirt rhombisch, die andere krystallisirt monoklin und zeigt einen Schmelzpunkt von 78–79°¹⁾. Schon damals machte ich darauf aufmerksam, dass diese Thatsache in besonderen Isomerieverhältnissen ihre Ursache haben könnte. Jetzt wird man der Voraussetzung Raum geben dürfen, dass jene beiden Modificationen des Dihydrojodids den erst beschriebenen α - und β -Dipentenverbindungen entsprechen. Gewissheit wird man über diesen Punkt aber erst erhalten, falls es gelingt, jene beiden Formen des Jodids aus Componenten der Limonenreihe synthetisch herzustellen. Bisher ist das nicht möglich gewesen, weil noch keine Methode zur Verfügung steht, active Additionsproducte von Limonen zu 2 Mol. Halogenwasserstoffsäure zu bereiten. Bekanntlich hat man z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure im Ueberschuss auf Limonen immer gleich das bei 50° schmelzende inactive Dipentendihydrochlorid erhalten. Die jetzt vorliegenden Erfahrungen ermuthigen natürlich zu neuen Experimenten in dieser Richtung, und solche sind auch bereits in Angriff genommen worden u. s. w.⁴

Selbstverständlich musste ich nach der Entdeckung der Thatsache, dass sich aus Terpin zwei ganz verschiedene, gut charakterisirte Dipentendijodhydrate erhalten lassen, zu der Ueberzeugung gelangen, dass es auch zwei verschiedene Dichlor- und Dibromhydrate geben müsse. Wenn ich über Versuche zu deren Isolirung bisher nichts Eingehendes mitgetheilt habe, so liegt der Grund dafür darin, dass es mir allerdings nicht hat gelingen wollen, Präparate zu erzielen, welche mit derselben Schärfe, wie es bei den Jodiden möglich war, die Isomeren hervortreten liessen, und ich in meinen Abhandlungen über die Terpene principiell nur solche Verbindungen zur Besprechung brachte, für die ich ganz scharfe Merkmale glaubte aufstellen zu dürfen. Das ist mir für niedriger schmelzende Chloride in der That nicht geglückt. Ich habe nie ein niedrig schmelzendes Chlorid von constantem Schmelzpunkt erhalten können. Ich behielt daher den Verdacht, dass die niedrig schmelzenden Producte z. Th. Fremdstoffen ihre Eigenthümlichkeiten verdanken, zumal sich das in einem Falle constatiren liess, in dem ich schon sicher glaubte, ein niedrig schmelzendes Chlorid rein isolirt zu haben. Aus den Laugen eines sylvestrenhaltigen Terpentinöls, aus denen das Sylvestren in Form des Chlorhydrats möglichst entfernt war, wurde nämlich in sehr bedeutender Quantität eine niedrig (meist zwischen 30–40°) schmelzende Krystallmasse erhalten, die aus Aether häufig in charakteristischen, das Aussehen einer einheitlichen Substanz bietenden, langen, faserigen Nadeln heraus-

¹⁾ Genaue Messungen der beiden Modificationen s. Ann. d. Chem. 239, 13.

kam. Die Untersuchung dieser niedriger schmelzenden Antheile hat aber gezeigt, dass sie aus einem Gemenge von Sylvestren- und Dipentenhydrochlorid bestehen u. s. f.¹⁾

v. Baeyer hat nun die Schwierigkeiten des Beweises dafür, dass in den niedrig schmelzenden Halogen-Wasserstoffverbindungen des Dipenten wirklich Isomere enthalten sein können, in glücklichster Weise dadurch überwunden, dass es ihm gelungen ist, daraus zwei verschiedene, gut charakterisirte Terpene herzustellen.

Ich meinerseits habe, um jene von mir vorausgesetzten Isomerieverhältnisse weiter zu verfolgen, zunächst einen anderen Weg eingeschlagen, dessen Richtung in der zwanzigsten Abhandlung²⁾ vorgezeichnet ist. Unter Andern ist folgendermassen verfahren worden.

Es wurden die Monochlorhydrate des Limonens und Dipentens, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, hergestellt und genau charakterisirt. Zu diesen Körpern wurden andere Bestandtheile ($NOCl$, $(NO)NHR$, u. s. f.) addirt und auf diese Weise sind physikalisch Isomere gewonnen, welche mit demselben Recht wie das aus Terpin dargestellte Jodid $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$ als gesättigte Derivate eines vollständig hydrierten Kohlenwasserstoffs (Hexahydrocymol) betrachtet werden dürfen. Es lag weiter in meinem Plan, die Monochlorhydrate mit feuchter Jodwasserstoffsäure in Berührung zu bringen, um zu gemischten Verbindungen $C_{10}H_{16} \cdot HCl \cdot HJ$ zu kommen und auf diesem Wege den beiden inactiven Jodiden $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$ ganz analoge und möglicher Weise active Verbindungen darzustellen u. s. w.

Wie in der eben citirten, erst vor anderthalb Jahren erschienenen Arbeit ausdrücklich hervorgehoben ist, haben diese Versuche ihren Abschluss noch nicht erreicht. Es ist eben leider nicht möglich, das so ausserordentlich ausgedehnte Gebiet in allen Theilen gleichmässig zu fördern. Gegen den etwaigen Vorwurf, das thatsächliche Vorhandensein oder gar die Möglichkeit geometrischer Isomerie bei den Hydrocymol-Derivaten der Terpen- und speciell auch derjenigen der Terpin-Reihe übersehen zu haben, glaube ich aber Verwahrung einlegen zu dürfen.

Wenn ein besonderer Hinweis meinerseits darauf, dass diese Isomerien sich theilweise mit der von v. Baeyer bei den hydrierten Bicarbonsäuren des Benzols nachgewiesenen decken müssen, für die Terpinverbindungen nirgends gefunden wird, während ich in anderen Fällen, wie noch jüngst bei Besprechung der isomeren Mentylamine³⁾ Gelegenheit hatte auf die klassischen Arbeiten von Baeyer hinzuweisen, so liegt das einfach daran, dass ich beabsichtigte, in Kürze auf den Gegenstand zurückzukommen, sobald von einer ganz sicher

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 26.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 171.

³⁾ Ann. d. Chem. 276, 299.

gestellten Formel für das Dipenten und Terpin ausgegangen werden konnte¹⁾. Darauf beziehen sich aber gerade meine in allerletzter Zeit veröffentlichten Versuche.

Auch in diesen letzten Publicationen ist Manches vorläufig nur andeutungsweise berührt worden, was in seiner theoretischen Bedeutung erst später ausführlich dargelegt werden sollte. Ich halte es nun für angezeigt, schon bei dieser Gelegenheit im Anschluss an das l. c. Gesagte auf einen Punkt kurz einzugehen, der die Beziehungen der Dipenten Verbindungen zum Terpin betrifft.

Ich habe jüngst darauf aufmerksam gemacht²⁾, dass die Stellung der Aethylenbindungen $\Delta 1.5$ (oder auch 3.5) im Dipenten anzunehmen ein Bedenken haben könnte, das nämlich, dass die Formel

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ \cdot \\ | \\ \cdot \\ | \\ R \end{array}$$

für Dipenten die Beziehung zum Terpin nicht durchsichtig erscheinen lässt, wenn man diesem die wahrscheinlichste Formel

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ \cdot \\ | \\ \cdot \\ | \\ OH \\ | \\ OH \\ | \\ R \end{array}$$

zuertheilt. Dipentendijodhydrat entsteht nämlich ebenso leicht durch Schütteln des Terpins mit Jodwasserstoff, wie beim Zusammenbringen von Dipenten mit Jodwasserstoff. Nimmt man nun an, dass im Terpin bei dieser Reaction Hydroxyl direct gegen Jod ausgetauscht wird und an Dipenten sich Jodwasserstoff an der Stelle der Doppelbindungen anlagert, so sieht man ein, dass auf diese Weise identische Verbindungen nicht entstehen können.

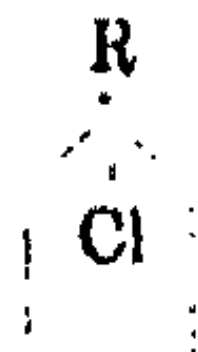
Es ist in meinen früheren Mittheilungen nun aber schon implicite enthalten — wenn auch absichtlich noch nicht näher erörtert —, dass die Anschauung, Dipenten gehe durch directe Addition von Halogenwasserstoff in Terpin-Derivate über, nicht richtig sein kann. Das ergibt sich aus dem sorgfältig studirten Verhalten des trockenen Limonen- und Dipenten-Monochlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot HCl$.

Letztere Verbindung entsteht aus den trockenen Kohlenwasserstoffen ungemein leicht, wenn man sie mit trockener Salzsäure behandelt. Zwei Moleküle Salzsäure werden unter diesen Bedingungen

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 158.

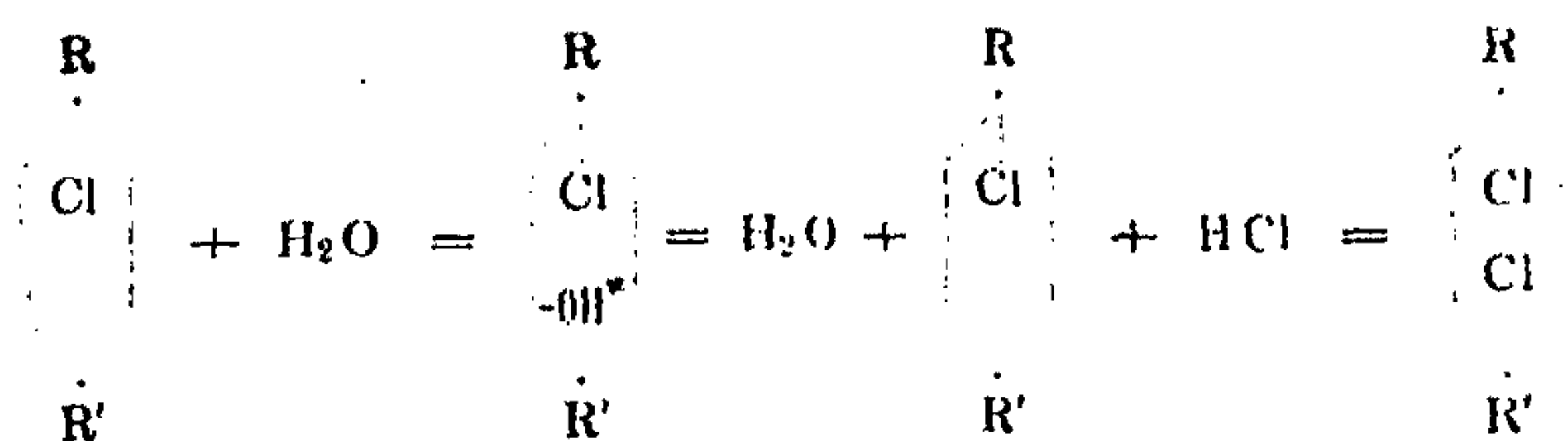
²⁾ Ann. d. Chem. 277, 145.

aber nicht addirt. Dipenten hat also, genau wie Carvon, eine leicht und eine schwer lösliche Doppelbindung¹⁾. Für das Carvon habe ich es nun sehr wahrscheinlich gemacht²⁾, dass die schwer lösliche Bindung die Bindung 4,5 ist. Die entsprechende Bindung wird man also auch im Dipenten als die schwer lösliche ansehen dürfen. Dann bekommt Dipentenmonochlorhydrat die Formel:



R'

Wird nun Dipentenmonochlorhydrat, das durchaus nicht im Stande ist mit trockener Salzsäure das Dichlorhydrat zu liefern, mit feuchter Salzsäure behandelt, so entsteht sofort das Dichlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2\text{HCl}$. Offenbar erfolgt hier eine Bindungsverschiebung, wahrscheinlich in folgendem Sinne:



Allerdings nöthigt diese Auffassung zu der Annahme, dass bei der Salzsäureentziehung aus Dipentenbichlorhydrat unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen auch eine Bindungsverschiebung (vielleicht unter vorübergehender Bildung von Terpinolen) eintritt.

Schliesslich möchte ich noch auf Folgendes hinweisen. Die Stellung (1.4) der Halogenatome in den Bihydrohalogen-Additionsproducten des Dipentens, wie sie eben angenommen ist, lässt für das Bestehen einer Isomerie nicht wohl eine andere Erklärung zu als die der »cis-trans«-Formen im Sinne v. Baeyer's. Solange man aber die Frage offen lässt, ob die Halogene nicht etwa auch in der 2.5- oder 1.3- oder 1.2-Stellung zu einander stehen können, kommen — da dann mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthalten sind — noch ganz andere Fälle in Betracht. Es sind dann nämlich verschiedene inactive racemische Modificationen möglich, entsprechend denen, die ich in der elften Abhandlung für eine Reihe vom Tetra-

¹⁾ Vergl. auch v. Baeyer, diese Berichte 26, 825.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 105; s. auch dort die Bedeutung der gewählten Bezeichnungen.

hydrocynol ableitbarer Dipenten-Derivate nachgewiesen und ausführlich beschrieben habe. Darauf beziehen sich die im obigen Citat gemachten Bemerkungen über die eventuelle Möglichkeit des Aufbaues der isomeren Jodide aus zwei activen Componenten der Limonen-Reihe.

Die eben gegebene Interpretation der Beziehungen zwischen Limonen, beziehungsweise Dipenten-Derivaten und Terpin macht natürlich die Thatsache verständlich, weshalb man die Bildung activer Bihydrohalogen-Additionsproducte des Limonens nie beobachtet hat, während man doch active Limonenhydrochlor-Nitrolamine kennt. In letzteren werden nämlich stets asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen müssen, in ersteren — gemäss obiger Formulirung — nicht. Falls bei der Aufnahme von Halogenwasserstoff durch Limonen nicht beide Halogene an die Kohlenstoffatome treten, welche die Alkylgruppen tragen, ist aber, wie gesagt, die Möglichkeit optisch verschiedener Modificationen auch bei den Bihalogen-Derivaten sofort gegeben. Welche gegenseitige Stellung man den Halogenatomen in jenen Verbindungen zuzusprechen habe, war ja nun erst klarzustellen und deshalb hat mich gerade die Frage der physikalischen Isomerie bei den Bihydrohalogenderivaten der Terpene, wie auch aus den angeführten Citaten hervorgeht, vielfach beschäftigt.

Näher gedenke ich auf diese Dinge, nach wie vor, erst nach Abschluss zusammenhängender Experimentaluntersuchungen in den Annalen einzugehen.

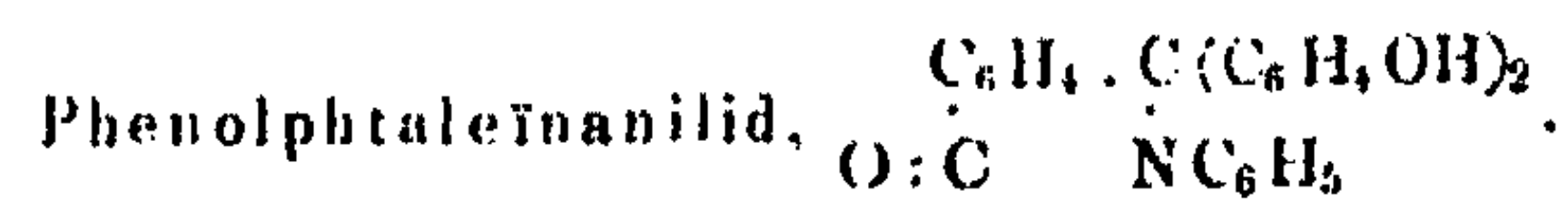
579. R. Albert: Phenolphthaleinanilid und Orcinphthaleinanilid.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 28. December.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 26, 2236) berichteten Otto Fischer und Eduard Hepp über die Bildung eines farblosen Fluoresceinanilids, welches sich in Alkalien farblos mit der charakteristischen Fluorescenz des Fluoresceins löst.

Ich habe nun auf Veranlassung genannter Herren die Einwirkung von Anilin auf andere Phthaleine studirt und bisher beim Phenolphthalein und Orcinphthalein farblose Anilide erhalten, welche sich auch farblos in Alkalien lösen und sehr beständige Körper sind.



10 g Phenolphthalein wurden mit 40 g Anilin und 20 g salzsaurem Anilin ca. 6 Stunden zum Sieden erhitzt, dann das überschüssige Anilin

durch Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Darauf wurde derselbe mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit Thierkohle gekocht und bis zur beginnenden Trübung das Filtrat mit Wasser versetzt. Kocht man nun auf, so fällt das Anilid in schönen glänzenden Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol bei 279° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in absolutem Alkohol, sowie in Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser und färbt concentrirte Schwefelsäure röthlich. Die Lösung in Alkalien ist vollständig farblos und wird auch beim Kochen mit Alkalien keine Spaltung in Phenolphalein bewirkt. Die Verbindung ist sehr beständig. So wird z. B. die alkoholische Lösung, mit 40procentiger Schwefelsäure versetzt, erst nach mehrstündigem Erhitzen auf $160-170^{\circ}$ unter Druck vollständig in Phenolphalein und Anilin gespalten

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$.

Procente: C 79.3, H 4.8, N 3.56.

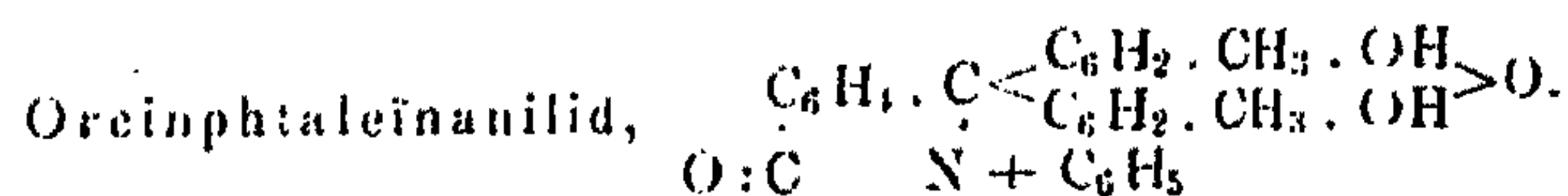
Gef. » » 79.3, » 5.2, » 3.7.

Dimethyläther Das Phenolphaleinanilid enthält 2 Hydroxylgruppen. 5 g desselben wurden in Holzgeistlösung mit 1.5 g Kali gekocht und sodann nach dem Erkalten etwa 4 g Jodmethyl zugegeben. Nach mehrstündigem Sieden am Rückflusskühler wurde mit Wasser verdünnt etwas Alkali zugesetzt und so der Aether in weissen Flocken frei von Anilid gewonnen. Die Verbindung krystallisirt aus wenig Alkohol in schönen oktaederartigen Gebilden vom Schmelzpunkt 192° . Beim Kochen mit Alkalien tritt keinerlei Zersetzung ein, ebensowenig beim Kochen mit verdünnten Säuren. Dies beweist, dass die Methylgruppen an zwei Phenolsauerstoffatome gebunden sind.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{23}NO_2$.

Procente: C 79.8, H 5.46, N 3.3.

Gef. » » 79.6, » 5.8, » 3.4.



Dieses Product wird genau in derselben Weise dargestellt wie das Phenolphaleinanilid. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, löst sich zum Unterschied von Orcinphalein in Alkalien vollkommen farblos, dagegen in concentrirter Schwefelsäure gelbroth. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch, bis 300° blieb die Substanz unverändert.

Analyse: Ber. für $C_{29}H_{21}NO_4$.

Procente: C 77.24, H 4.8, N 3.2.

Gef. » » 77.06, » 5.0, » 3.3.

Der Dimethyläther bildete sich leicht in der vorher für den Dimethyläther des Phenolphthaleins angegebenen Weise. Er ist schwer löslich in Holzgeist und krystallisirt aus der nicht zu verdünnten Lösung in feinen farblosen Nadeln. Bis 300° erhitzt verändert er sich nicht.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{25}NO_4$.
 Procente: C 77.15, H 5.38.
 Gef. » » 77.04, » 5.4.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

580. Otto Fischer und Robert Albert: Ueber das
p-Amidotriphenylmethan.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]
 (Eingegangen am 28. December.)

O. Fischer und G. Fischer haben vor einiger Zeit¹⁾ den Nachweis geführt, dass das Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin mit dem *p*-Amidotriphenylmethan (von von Baeyer und Löhr aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Benzol gewonnen) identisch ist.

Durch Ueberführung des Amidotriphenylmethans in Cyantri-phenylmethan nach Sandmeyer und Verseifung dieses Cyanids wurde eine bei 161° schmelzende Triphenylmethancarbonsäure gewonnen. Da diese Säure denselben Schmelzpunkt wie die Triphenylmethan-*o*-carbonsäure besitzt, während nach Oppenheimer (diese Berichte 19, 2028) die *p*-Triphenylmethancarbonsäure über dem Siedepunkt des Quecksilbers schmelzen soll, wurde diese Säure anfangs für die Orthosäure gehalten. Thatsächlich ist die aus dem Cyanid gewonnene Säure jedoch die noch unbekannte Triphenylmethan-*p*-carbonsäure. Die Ortho- und Parasäure haben nämlich fast denselben Schmelzpunkt. Die Orthotriphenylcarbonsäure schmilzt nach Baeyer (Ann. d. Chem. 202, 52) bei 155—157°, nach Drory (diese Berichte 24, 2573) sintert sie bei 158° zusammen und schmilzt vollständig bei 162°, während die Paratriphenylmethancarbonsäure bei 161° schmilzt. Man kann daher beide Säuren nicht am Schmelzpunkt von einander unterscheiden. Leicht gelingt dies jedoch durch die Oxydation. Die Orthosäure giebt bekanntlich mit Chromsäure Diphenylphthalid, während wir die Parasäure leicht in Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure überzuführen vermochten.

Triphenylmethan-*p*-cyanid. Dieses Cyanid hatten O. Fischer und Fränkel (Ann. d. Chem. 241, 362) als unzersetzt

¹⁾ Diese Berichte 24, 723.

destillirendes Oel in sehr kleiner Menge gewonnen. Wir haben dasselbe nunmehr in grösserer Quantität dargestellt nach folgendem Verfahren. Zu 50 g salzsaurem *p*-Amidotriphenylmethan wurden 77 g 40procentige Salzsäure und 800 g Wasser gesetzt und in diese gut gekühlte und mit Rührwerk bewegte Mischung wurden langsam 15 g Natriumnitrit, in 40 g Wasser gelöst, zutropfen lassen. Nach Verlauf von etwa 1 Stunde hatte man so eine klare Diazolösung. Dieselbe liess man nun langsam in eine auf 90° erwärmte Lösung von 120 g Cyankalium, 100 g Kupfersulfat und 600 g Wasser unter ständigem Rühren einlaufen. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich ein braungefärbter Niederschlag ab. Nachdem die Gasentwicklung beendigt, wurde der Niederschlag colirt und gut mit Wasser gewaschen.

Dieser kupferhaltige Niederschlag wurde wiederholt mit Benzol ausgekocht, der Auszug mit Thierkohle behandelt und mit Potasche getrocknet. Nach Abdestilliren des Benzols wurden so 20 g eines dunklen dicken Oeles gewonnen, welches beim Destilliren farblos überging, eigenthümlich roch und selbst nach mehrmaligem Destilliren weder durch Stehenlassen noch durch starke Abkühlung erstarrte. Schüttelte man jedoch das Oel mit etwas Holzgeist, so erstarrte es plötzlich zu einem Krystallbrei, welcher nach mehrmaliger Krystallisation aus Holzgeist in schönen grossen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 99° gewonnen wurde. (Das von Drory dargestellte Triphenylmethanorthoocyanid schmilzt bei 89°.)

Das Paracyanid ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.2.
Gef. » » 5.3.

Triphenylmethan-*p*-carbonsäure. Dieselbe wurde durch Verseifen des Cyanids mit concentrirter alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung dargestellt. Das Reactionproduct wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure die Carbonsäure gefällt. Den amorphen, schwach gelbgefärbten Niederschlag löste man nochmals in Ammoniak und fällte das Filtrat mit Schwefelsäure. Dann wurde mit Alkohol aufgenommen, durch Kohle entfärbt und zum heissen Filtrat so lange Wasser zugegeben, bis eine deutliche Trübung eintrat. Es krystallisirte beim Erkalten die Säure in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 155°. Sie wurde nun noch mehrmals aus verdünntem Eisessig krystallisirt und endlich in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 161° rein erhalten. Die Carbonsäure ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht hingegen in Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol.

Bei der Analyse ergab sie in vollständiger Uebereinstimmung mit den früheren Analysen von O. Fischer und Fränkel gute Zahlen für die Formel $C_{20}H_{16}O_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 83.8, H 5.55.
 Gef. » » 83.1, » 5.5.

Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure. 2.5 g der bei 161° schmelzenden Triphenylmethancarbonsäure wurden in wenig Eisessig gelöst und hierzu unter Kochen 1.5 g Chromsäure in Eisessiglösung zugegeben. Die Lösung färbt sich rasch grün. Nach etwa zweistündigem Kochen wurde noch heiss etwas Wasser zugesetzt und so sofort das Oxydationsproduct in schönen zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen, welche man nochmals aus Eisessig unter Zufügung von Wasser umkrystallisirte und so vollkommen weiss und vom Schmelzpunkte 200° erhielt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_3$.
 Procente: C 79.0, H 5.26.
 Gef. » » 79.05, » 5.41

Die so gewonnene Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure ist identisch mit der früher von Hemilian aus Diphenylmethylphenylmethan (aus Benzhydrol und Toluol) (diese Berichte 7, 1209) mittels des Fittig'schen Oxydationsmittels gewonnenen Säure. Hemilian fand den Schmelzpunkt bei 187° und bemerkt, dass er die Säure erst nach vielen vergeblichen Versuchen rein erhalten habe. Dies ist richtig, wenn man in der von Hemilian angegebenen Weise verfährt. Oxydirt man das Hemilian'sche Diphenylmethylphenylmethan mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, so erhält man nach und nach eine harzige halb feste Masse, welche noch unveränderten Kohlenwasserstoff enthält, selbst wenn man 20 — 30 Stunden lang kocht. Wir zogen das Reactionsproduct daher mit Aether aus, entzogen dem Aether durch Ausschütteln mit verdünntem Ammoniak die Säure, welche auf Zusatz von verdünnter Salzsäure sofort krystallinisch wurde. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure lag gegen 190°. Als sie aber nochmals aus Eisessig unter vorsichtigem Zusatz von Wasser krystallisirt wurde, erhielten wir dieselbe vom constanten Schmelzpunkte 200°. Durch die Analyse, sowie durch einen genauen Vergleich mit dem Oxydationsproduct der *p*-Triphenylmethancarbonsäure wurde die Identität beider Producte festgestellt.

Hiermit ist bewiesen, dass das aus Benzhydrol und reinem Toluol entstehende Diphenyltolylmethan von Hemilian thatsächlich die Paratolylgruppe enthält, sowie dass die Carbonsäure von Hemilian, welche aber im reinen Zustande nicht bei 187°, sondern bei 200° schmilzt, die Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure ist.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurden noch einige neue Derivate des *p*-Amidotriphenylmethans gewonnen.

p-Benzylidenamidotriphenylmethan. Gleiche Moleküle der Amidobase und Benzaldehyd wurden auf dem Wasserbade etwa eine

Stunde erwärmt. Das Reactionsproduct löste sich ziemlich schwer in Alkohol und krystallisirte daraus in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkte 135—136°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{21}N$.

Procente: C 89.9, H 6.05, N 4.3.

Gef. » » 90.1, » 6.5, » 4.6.

Condensation mit Salicylaldehyd. Moleculare Mengen von Amidotriphenylmethan und Salicylaldehyd wurden etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reactionsproduct, *o*-Oxybenzylidenamidotriphenylmethan, krystallisirt aus siedendem Alkohol in prachtvollen, gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 138°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}ON$.

Procente: C 85.9, H 5.7.

Gef. » » 85.4, » 5.8.

Das Orthonitrobenzyliden-*p*-amidotriphenylmethan bildet aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.7.

Gef. » » 5.9.

Das *p*-Nitrobenzyliden-*p*-amidotriphenylmethan, aus *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellt, bildet in Alkohol schwer lösliche, prachtvoll glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 126—127°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.7.

Gef. » » 6.1.

Azofarbstoffe des *p*-Amidotriphenylmethans. *p*-Diazotriphenylmethanchlorid wurde in die alkoholische Lösung von β -Naphthol eingetragen. Nach einiger Zeit wurde mit essigsauerm Natron versetzt, worauf sich ein rother Farbstoff abschied, welcher in Alkohol sehr schwer löslich ist, während er sich in Aether leicht löst und beim längeren Stehen hieraus sich in centimeterlangen, prachtvoll schillernden rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° abschied.

Analyse: Ber. Procente: N 6.76.

Gef. » » 6.96.

Der Farbstoff ist also Triphenylmethan-azo- β -naphthol. Mit Resorcin wurde ein hellrother Farbstoff gewonnen. α -Naphthylamin gab eine dunkelrothe Azoverbindung, deren salzsaures Salz sich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe löst und daraus in schönen grün-schillernden Blättchen krystallisirt.

581. O. Fischer und J. Trost: Ueber Oxydation von Aminbasen mit Natriumsuperoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. December.)

Girard hat zuerst die eigenthümliche Bildung eines Nitrokörpers durch Oxydation der entsprechenden Aminbase mitgetheilt — die Ueberführung der Pikraminsäure mittels Salpeter-säure in Pikrinsäure. In neuerer Zeit ist es Prudhomme, sowie Bamberger und F. Meimberg gelungen, Anilin durch Chlorkalk resp. übermangansaures Kali in Nitrobenzol überzuführen.

Bei Gelegenheit des Studiums der Oxydationsproducte von Orthodiaminen, welche den Einen von uns seit längerer Zeit beschäftigen, wurde die Beobachtung gemacht, dass *o*-Phenyldiamin unter gewissen Umständen durch Natriumsuperoxyd nicht in das bekannte Diamidophenazin verwandelt wird, sondern in einen gelben Körper, der sich als Orthonitranilin entpuppte.

Das Natriumsuperoxyd wurde von der Fabrik Koenigswarter & Ebell in Linden bezogen. Es sei dabei bemerkt, dass die erstbezogene Büchse ein Superoxyd enthielt, dem kleine Partikelchen Natrium beigemischt waren. Eine Probe davon auf Wasser geworfen, löste sich unter schwacher Feuererscheinung zischend in kaltem Wasser. Einmal wurde dabei das Gefäß durch Explosion zertrümmert. Eine zweite Sendung war frei von metallischem Natrium. Auf die kräftig oxydirende Wirkung dieses Präparates auf Phosphor, Glycerin, Kohlenpulver hat schon V. Meyer (Chem.-Ztg. 1893, No. 18) aufmerksam gemacht.

Die oxydirende Wirkung des Superoxyds in Lösung ist verschieden, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung operirt wird. In saurer Lösung giebt die Oxydation von Basen der aromatischen Reihe leicht complicirte Producte, welche schwer zu scheiden und meist amorphe, dunkle, schwerlösliche Niederschläge sind.

Kocht man z. B. eine wässrige Anilinelösung am Rückflusskühler mit einer etwa 10procentigen Natriumsuperoxydlösung, so erhält man Nitrobenzol. Wenn man aber in essigsaurer Lösung operirt, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, aus welchem mittels Wasserdampf etwas Azobenzol abgetrieben wurde, während der Rückstand an Chloroform das bekannte Dianilidochinonanil abgab. Im letzteren Falle verläuft also der Process in derselben Weise, wie mit Wasserstoffsuperoxyd¹⁾.

Operirt man endlich in salzsaurer Lösung, so entsteht zunächst ein dunkelgrünes, dann schwarz werdendes Oxydationsproduct (Anilinschwarz).

¹⁾ Schunck und Marchlewski, diese Berichte 25, 3574.

o-Amidophenol. Giebt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem *o*-Amidophenol eine 10procentige Lösung des Superoxyds und erwärmt dann nach und nach auf ca. 80°, so findet lebhaftere Reaction statt, wodurch sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann roth färbt, und unter Gasentwicklung sich von selbst weiter erhitzt. Setzt man nach Beendigung der Reaction Salzsäure im Ueberschuss hinzu und extrahirt mit Aether, so resultiren nach dem Verdunsten des Aethers gelbe Nadeln, welche nach der Umkrystallisation aus Wasser bei 44° schmolzen und sich als Orthonitrophenol ergaben. Die Ausbeute beträgt etwa 8—10 pCt. vom angewandten *o*-Amidophenol.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.07.

Gef. » » 10.14.

Wird aber in salzsaure Lösung gearbeitet, so gelangt man zu einem Gemenge eines rothen und dunkel-schwarzbraunen Farbstoffs — also zu demselben Resultate, welches P. Seidel (diese Berichte 28, 182) bei der Einwirkung von Luft auf die heisse Lösung erhalten hatte. Wir isolirten das Triphendioxazin¹⁾ ähnlich wie Seidel durch Sublimation, wobei der schwarze Farbstoff verkohlt.

Phenylendiamine. Die 3 Phenylendiamine verhalten sich gegen Natriumsuperoxydlösung bei alkalischen Oxydationen vollkommen analog. Es wurden die concentrirten Lösungen dieser Basen resp. ihrer Salze in Wasser mit 10procentiger Superoxydlösung im Ueberschuss erwärmt. Beim Ortho- und Paraphenylendiamin schieden sich die Nitrokörper theilweise beim Erkalten aus, während das Meta-derivat in Lösung blieb. Die Nitraniline wurden mittels Aether extrahirt und in bekannter Weise gereinigt.

Das so gewonnene Orthonitranilin schmolz bei 71.5°.

Analyse: Ber. Proc.: N 20.3.

Gef. » » 20.1.

Das Metanitranilin schmolz bei 113—114, das Paranitranilin bei 147°. Die Ausbeute ist in allen Fällen ziemlich gering (7—10 pCt. des angewandten Diamins). Bei vorsichtiger Oxydation des *o*-Phenylendiamins in schwach salzsaure Lösung entsteht salzsaures Diamidophenazin, während in concentrirter Lösung ein amorpher dunkelbrauner Niederschlag entstand. Meta- und Paraphenylendiamin werden in salzsaure Lösung in kurzer Zeit weitgehend oxydirt. Beachtenswerth ist, dass es niemals gelang, aus *p*-Phenylendiamin in irgendwie glatter Ausbeute Chinon zu erhalten.

o-p-Toluyldiamin (Schmp. 99°). Dieses Diamin verhält sich von den Phenylendiaminen in sofern etwas verschieden, als es hierbei gelingt, beide Amidgruppen der Reihe nach durch die Nitrogruppe zu ersetzen.

¹⁾ Siehe auch O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 23, 2788.

Lässt man Natriumsuperoxyd auf *o-p*-Toluyldiamin in wässriger Lösung bei mässiger Temperatur einwirken, so entsteht *p*-Nitro-*o*-toluidin vom Schmp. 107°, es wird also die in der Para-Stellung (zum Methyl) befindliche Amidogruppe oxydirt.

Analyse: Ber. Proc.: N 18.42.

Gef. » » 18.55.

Giebt man aber zur heissen Lösung des *o-p*-Toluyldiamins Natriumsuperoxydlösung und erhitzt sogleich weiter zum Sieden, so wird nach etwa 1/2 stündigem Kochen die gelbe Lösung tiefroth gefärbt und man erhält durch Ausäthern monokline Prismen von Schmp. 70.5°. Die Annahme, dass hierbei *o-p*-Dinitrotoluol gebildet wird, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Proc.: C 46.1, H 3.29, N 15.40.

Gef. » » 45.6, » 3.30, » 15.42.

582. Otto Fischer und Heinrich Schütte: Ueber einige Synthesen der Acridinreihe und über 2.7-Phenylamidonaphtol. [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. December.)

1. Synthese des Acridins aus *o*-Amidodiphenylmethan.

Vor längerer Zeit¹⁾ haben O. Fischer und Körner eine Synthese des Diamidophenylacridins (Chrysanilins) veröffentlicht, wonach dieser Farbstoff durch Oxydation des Orthodiparatriamidotriphenylmethans gebildet wird. Später wurden im hiesigen Laboratorium in analoger Weise aus *o*-Amido- β -phenylnaphtylamin α - β -Naphtophenazin, sowie aus Orthoamidodiphenylamin das einfachste Phenazin gewonnen²⁾.

Es war nach diesen Synthesen vorzusehen, dass man aus Orthoamidodiphenylmethan durch Oxydation zum Acridin gelangen werde. Königs und Nef³⁾ erwähnen bereits, dass sie bei der Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans⁴⁾ als Nebenproduct kleine Mengen von Acridin erhalten haben. Es ist leicht möglich, dass bei diesem Process durch die reducirende Wirkung des Aluminiumchlorids kleine Mengen von Amidodiphenylmethan gebildet werden, welche dann durch den oxydirenden Einfluss des Nitrokörpers in Acridin verwandelt werden. Wir können diese Beobachtung von Königs und Nef be-

¹⁾ Diese Berichte 17, 206.

²⁾ Diese Berichte 26, 188 u. 383.

³⁾ Diese Berichte 19, 2431.

⁴⁾ Geigy u. Königs, diese Berichte 18, 2402.

stättigen, da auch wir beim Auskochen des Orthonitrodiphenylmethans, aus Orthonitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, stets kleine Mengen Acridin gewonnen haben. Beträchtliche Mengen Acridin werden aber bei der Oxydation des *o*-Amidodiphenylmethans erhalten.

Dasselbe stellten wir dar durch Eintragen der alkoholischen Lösung des *o*-Nitrodiphenylmethans in ein siedendes Gemisch von Zinn und Salzsäure. Die Reduction geht recht langsam von statten. Wenn alles Oel umgewandelt ist, scheidet sich beim Erkalten das Zinndoppelsalz der Amidobase in weissen Krystallen ab. Dasselbe wurde entzinkt und das so gewonnene salzsaure Salz aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe bildet meist farblose, warzenförmige Krystallaggregate, welche bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 16.17.

Gef. » » 16.01.

Das Orthoamidodiphenylmethan bildet ein Oel, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Acetyl-*o*-Amidodiphenylmethan, durch Kochen der Base mit Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch gewonnen und aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, bildet schöne, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

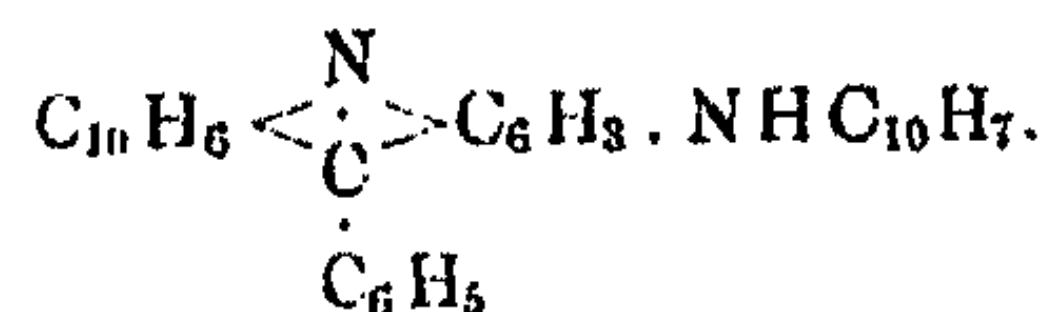
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$.

Procente: C 80.0, H 6.66.

Gef. » » 79.9, 6.5.

Die Ueberführung des Orthoamidodiphenylmethans in Acridin erfolgt sehr leicht, wenn man diese Base aus einer Retorte über eine etwa 15 cm lange Schicht von zum mässigen Glühen erhitztem Bleioxyd leitet. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Aether verdunstet, worauf das resultirende gelbe Oel nach einiger Zeit ziemlich vollständig zu Acridin erstarrte, welches nach dem Waschen mit etwas Ligroin vollständig rein war. Der Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden.

2. β -Naphthalidomesophenylphenuaphtaacridin.



Diese Base wird aus β -Dinaphthyl-*m*-phenylendiamin (s. Ruhemann, diese Berichte 14, 2654) durch Einwirkung von Benzoesäure und Chlorzink in analoger Weise gewonnen, wie das Anilidophenylacridin, welches Besthorn und Curtmann (diese Berichte 24, 2041) im hiesigen Laboratorium aus Diphenyl-*m*-phenylendiamin dargestellt haben. Das β -Dinaphthyl-*m*-phenylendiamin wurde aus 2 Molekülen

β -Naphthol und 1 Molekül *m*-Phenylendiamin durch längeres Erhitzen auf 300° dargestellt. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 192° und glaubten zunächst, dass Ruhemann einen Schreibfehler gemacht, da er 126° angiebt. Nach Beendigung dieser Versuche erschien aber eine Arbeit von Gaess und Elsässer (diese Berichte 26, 976), worin nachgewiesen wurde, dass das Mononaphthyl-*m*-phenylendiamin nahezu den Schmelzpunkt besitzt, nämlich 128°, den Ruhemann für das Dinaphthylderivat angiebt.

Für das von uns dargestellte, bei 192° schmelzende Dinaphthyl-*m*-phenylendiamin gab die Analyse befriedigende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: N 7.8.
Gef. » » 7.9.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dinaphthyl-*m*-phenylendiamin bei 120° wird neben Dibenzoylproduct vom Schmelzpunkt 214° (Gaess und Elsässer fanden 215°) ein tiefrother Farbstoff gebildet, welcher seine Farbe der Anwesenheit des complicirten Acridinderivates verdankt, welches wir nach der von Bernthsen (diese Berichte 18, 691) vorgeschlagenen Nomenclatur als β -Naphthalidomesophenylphenanthracridin bezeichnen.

Bei der Darstellung dieses Körpers haben wir gefunden, dass es keinen wesentlichen Unterschied ausmacht, ob man die Dibenzoylverbindung mit Chlorzink verschmilzt, oder ob man ein Gemisch von Benzoesäure und β -Dinaphthyl-*m*-phenylendiamin der Schmelze mit Chlorzink unterwirft.

Die Dibenzoylverbindung wurde mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Zinkchlorid im Oelbade auf 240° erhitzt, wobei die Schmelze sich rasch dunkel färbt und zu schäumen beginnt. Sobald dies vorüber ist und die Masse beim Umschwenken des Gefässes ruhig fließt, ist die Reaction beendet. Man löst nun in Alkohol, setzt alkoholisches Kali hinzu und kocht damit kurze Zeit. Das Filtrat scheidet nun mit Wasser das Acridinderivat in gelben Flocken ab, welche unlöslich in Wasser, sehr schwerlöslich in Ligroin sind, während sie sich in Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig beträchtlich lösen und zwar mit prachtvoller gelbgrüner Fluorescenz. Aus Benzol erhielten wir schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 244°. Die Salze sind roth gefärbt, färben gut, besitzen jedoch keine ausgesprochene Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{33}H_{22}N_2$.
Procente: C 88.8, H 4.9.
Gef. » » 89.0, » 5.3.

3. 2.7-Phenylamido- β -naphthol, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 & (2) \\ \text{OH} & (7) \end{matrix}$

Wir erhielten durch Dr. E. Hepp eine Probe dieses Körpers, welcher dasselbe aus Dioxynaphthalin (2.7) vom Schmelzpunkt 186°

durch Erhitzen mit Anilin gewonnen hatte¹⁾. Nach diesem Verfahren gewinnt man diese Substanz leichter und bequemer, als nach Clausius, welcher Dioxynaphthalin mit Chlorecalciumanilin erhitzte²⁾. Es krystallisirt in kleinen weissen Nadeln aus Benzol-Ligroin und schmilzt bei 160°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und verdünnter Natronlauge, fast unlöslich in Wasser.

Eisenchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung dunkelgefärbte Flocken, die sich zum Theil in Aether mit schmutziggrüner Farbe lösen. Mit Bromwasser wird ein rother flockiger Niederschlag gefällt; durch Einleiten von Chlor wird die alkoholische Lösung roth, auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag abscheidend.

Das Phenylamidonaphthol reducirt sehr leicht Silbersalze. Der basische Charakter ist nur wenig ausgeprägt, dahingegen lässt sich der Hydroxylwasserstoff leicht durch Acetyl, Benzoyl, Methyl u. s. w. substituiren. Phenylamidonaphtholacetat wird leicht durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade gewonnen. Das grünlich gefärbte Reactionsproduct wurde zunächst mit Wasser behandelt, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet bei 162° schmelzende, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$.

Procente: C 78.0, H 5.4.

Gef. » » 77.6, » 5.37.

Phenylamidonaphtholbenzoyl, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$,

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode als graugefärbtes Product gewonnen, welches aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 137° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$.

Procente: C 81.40, H 5.0.

Gef. » » 80.96, » 4.9.

Der Phenylamidonaphtholmethyläther, nach gewöhnlicher Methode gewonnen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in Holzgeist in weissen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkte 137—138°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO$.

Procente: C 81.9, H 6.0.

Gef. » » 81.9, » 5.95.

Der entsprechende Aethyläther bildet aus Alkohol weisse, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Beide Aether sind alkalionlöslich und zeigen in alkoholischer Lösung eine röthlich blaue Fluorescenz.

¹⁾ Kalle & Co., diese Berichte 25, Ref. 302.

²⁾ Diese Berichte 23, 517.

Durch Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink, sowie mit Benzoylchlorid und Chlorzink giebt auch das Phenylamidonaphtol Acridinderivate, dieselben wurden jedoch bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen.

588. M. Markownikoff: Beitrag zur Darstellung der Korksäure:

(Eingegaugen am 28. December.)

Bei meiner Arbeit mit Suberon brauchte ich grosse Quantitäten reiner Korksäure. Wegen des hohen Preises derselben benutzte ich anfangs die Säure meiner eigenen Darstellung und will jetzt die Einzelheiten der Methode mittheilen, welche mir eine bessere Ausbeute gab im Vergleich mit dem, was ich in der Literatur darüber finden konnte. Beide am meisten dazu gebrauchten Materialien, Kork und Ricinusöl, wurden erprobt.

Beim Benutzen der Korkfeilspäne wurde concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.35 gebraucht. Die Feilspäne wurden zu der in einem geräumigen Kolben befindlichen Salpetersäure in solcher Menge zugethan, dass sich ein ganz dicker Brei bildete. Man erhitzt die Mischung auf einem Wasserbade, und je nachdem sie dünner wird, setzt man von neuem Feilspäne hinzu, im ganzen 1 Theil auf 2 Theile Säure. Auf diese Weise wurden 200 g Feilspäne mit einmal verarbeitet. Nach dem Zusatze der ganzen Quantität der Späne wurde das Erhitzen mit aufsteigendem Kühler fortgesetzt, zuerst fast bis zum Kochen und am Ende bis zum schwachen Sieden. Nach 36 Stunden ist die Entwicklung der rothen Dämpfe beendigt: es schwammen in der Flüssigkeit Flocken von Holzfasern, und auf der Oberfläche scheidet sich eine Oelschicht ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Jetzt setzt man ein halbes Volum Wasser hinzu, kocht einige Zeit unter öfterem und starkem Schütteln und filtrirt durch ein nasses und heisses Filter, um die wässrige Lösung von der Oelschicht abzuscheiden. Die letztere enthält noch viel Korksäure und muss noch drei Mal mit kochendem Wasser von gleichem Volum wie die Salpetersäure ausgezogen werden. Das letzte Waschwasser wurde besonders aufgefangen, alle übrigen Wasserlösungen wurden aber zusammen mit der Salpetersäurelösung zuerst auf freiem Feuer und dann auf einem Wasserbade abgedampft, wobei zum besseren Entweichen der Salpetersäure von Zeit zu Zeit das letzte Waschwasser zugesetzt wurde. Wenn die Lösung so lange abgedampft ist, dass sie beim Erkalten die Consistenz eines dünnen Breies annimmt, so hört man mit dem Abdampfen

auf, und die abgekühlte Masse wird auf einem Leinwandconus mittels einer Wasserluftpumpe abgesaugt und einige Male mit kaltem Wasser gewaschen. Durch wiederholtes Abdampfen und Absaugen der Mutterlauge kann man eine Lösung erhalten, die fast ausschliesslich Oxalsäure enthält. Man krystallisirt nun die Säuremischung aus kochendem Wasser. Die so erhaltene Mischung der Kork- und Azelaäure wird abgepresst und auf Papier getrocknet.

Zur Trennung der Azelaäure benutzt man gewöhnlich deren leichte Löslichkeit in Aether. Ich schüttelte die Säuren mit gleichem Volum Aether in einem engen Glaszylinder, goss die Aetherschicht ab und wiederholte diese Operation so lange, bis sich der ungelöst gebliebene Theil bei seinem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in ganz feinen, reinen Nadeln ausschied. Von solcher ganz reinen Säure erhielt ich 5 pCt. der gebrauchten Korke. Es blieb noch viel Korksäure in der Mischung mit der Azelaäure, woraus sie durch Ausschütteln mit Aether theilweise gewonnen werden kann. Das beim Ausziehen mit kochendem Wasser unlöslich bleibende Oel erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu einer ganz festen Masse.

Eine viel bessere Ausbeute wurde bei der Oxydation des Ricinusöls erhalten, aber diese Operation fordert viel mehr Aufmerksamkeit. In einen sehr geräumigen Kolben werden auf einmal 200 g Oel und dazu nach und nach 400 g Salpetersäure, spec. Gewicht 1.25, zugegossen. Jeder Zusatz der Säure verursacht eine starke Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, dann erhitzt man die Mischung vor dem neuen Zusatze auf einem Wasserbade unter öfterem Schütteln; das Oel wird harzig und stark schäumend. Endlich wird die ganze Mischung mit aufsteigendem Kühler auf einem Sandbade so lange gekocht, bis die rothen Dämpfe aufhören sich reichlich zu entwickeln. Um die Flüssigkeit ruhig sieden zu lassen, werden einige, von einer Seite zugeschmolzene Capillarröhrchen in dieselbe hineingeworfen. Nach Beendigung der Reaction wird eine beträchtliche Menge heissen Wassers hineingethan, stark geschüttelt und an einem warmen Orte ruhig stehen gelassen. Nachdem die Wasserschicht mittels eines Syphons abgeschieden ist, schüttelt man das Oel nochmals mit heissem Wasser. Wenn man dann nicht die Absicht hat, gelegentlich Oenanthsäure zu erhalten, so wird die wässrige Flüssigkeit wie im vorhergehenden Falle abgedampft; wenn man aber die flüchtigen Säuren benutzen will, so lässt man ein Drittel der ganzen Flüssigkeit aus einer Retorte abdestilliren. Auf diese Weise werden 13 pCt. von dem in Arbeit genommenen Ricinusöl an reiner Säure erhalten. Frühere Forscher erhielten gewöhnlich nicht über 4 pCt.

Ausser der Oenanthsäure und anderen ölförmigen Säuren wird bei dieser Methode ein Oel erhalten, welches in Alkalien nicht löslich ist und bei gewöhnlicher Temperatur theilweise krystallisirt.

Unreine Korksäure krystallisiert aus heissen Wasserlösungen in undeutlichen Aggregaten. Je nach dem Entfernen der Azelaänsäure werden immer reinere Krystallwarzen erhalten, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen, und dabei erhöht sich ihr Schmelzpunkt. Schon eine sehr geringe Beimischung von Azelaänsäure beeinflusst die Krystallisation. Gleichzeitig mit den Nadeln werden auch Warzen erhalten. Sogar zufällige unlösliche Beimischungen können die Krystallisation verändern, so dass es nothwendig ist, die Lösung immer vorher abzufiltriren.

Aus unvollkommen gesättigten heissen Lösungen wird, bei langsamem Erkalten, eine reine Säure in sehr feinen und langen Nadeln erhalten, welche in trockenem Zustande so zerbrechlich sind, dass sie sich in ein feines Pulver verwandeln; aber sie können auch aufbewahrt werden, wenn man sie im Wasser liegen lässt. Eine solche Säure schmolz bei 140—141°.

Später bezog ich die aus Ricinusöl dargestellte Säure, die als reine bezeichnet war, von verschiedenen chemischen Fabriken, aber nur ein Präparat von Trommsdorff gab eine untadelhafte Krystallisation; die meisten anderen haben keine guten Krystalle gegeben; sogar nach mehrfachem Auswaschen mit Aether waren die Resultate ungenügend; es wurden kurze Nadeln erhalten, welche der Länge nach von allen Seiten mit mikroskopischen Nadeln besetzt waren, oder die Krystallisation erinnerte an die des Salmiaks. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle schwankte zwischen 140 und 143°. Schuchardt's Säure schmolz ohne vorheriges Auswaschen mit Aether bei 140—142° und krystallisierte in federartigen Aggregaten. Nach dreifachem Umkrystallisiren aus unvollkommen gesättigten heissen Lösungen veränderte sich die Form der Krystalle nicht, aber deren Schmelzpunkt lag bei 141—142°. In Folge dessen ist Ganter's und Hell's ¹⁾ Meinung, dass die Eigenschaft der Korksäure, in federartigen Krystallen zu krystallisiren, durch die Anwesenheit von Salzen erklärt werden kann, kaum richtig. Es ist noch daraus zu ersehen, dass aus siedender sehr verdünnter Salpetersäure die untersuchte Probe der Säure sich ebenso in federartigen Krystallen ausschied und den Anfang des Erweichens bei 140.5° zeigte, des Schmelzens bei 141° und des Abfliessens bei 141.7°. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol und dem Trocknen bei 100° blieb der Schmelzpunkt unverändert. Wahrscheinlich ist der kleine Unterschied im Schmelzpunkt verschieden dargestellter Säuren geringen Beimischungen einer organischen Säure von gleicher Löslichkeit zuzuschreiben.

Alle Bestimmungen des Schmelzpunktes wurden unter vollkommen gleichen Bedingungen vollzogen, mit einem corrigirten Boden'schen

¹⁾ Diese Berichte 13, 1166.

Thermometer mit verkürzter Scala. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet in eine U förmige Capillarröhre eingeführt, welche sammt einem daran befestigten Thermometers in ein Probirrohr mit starker Schwefelsäure eingesenkt wurde; das Probirrohr wurde in einem Kolben mit der gleichen Säure aufgehängt. Das Thermometer wurde in das Bad bis 110° eingesenkt und bis 170° befand es sich in dem Probirrohr, seine Kugel war neben der Substanz. Ebenso wie Bischoff beobachtete auch ich drei Punkte: den Anfang des Erweichens, des vollkommenen Schmelzens und den Moment des Abfließens der geschmolzenen Substanz.

Die Bestimmungen verschiedener Proben der Säuren, welche in langen Nadeln krystallisiren, gaben unter diesen Bedingungen gleiche Resultate: der Anfang des Erweichens — 139.5°; das bedeutende Schmelzen bei 140° und das Abfließen bei 141°. Das Erwärmen war langsam fortgesetzt. Ich weise auf diese Einzelheiten hin, denn unzweifelhaft können verschiedene Methoden der Bestimmung von Schmelzpunkten Resultate geben, welche sich bis auf 2° von einander unterscheiden, ohne noch dabei die Corrigirung für den Quecksilberfaden in Betracht zu ziehen.

584. O. Hinsberg und Fr. Funcke: Ueber Isobutenylphenylenamidin.

(Eingegangen am 23. December.)

Wie der Eine von uns vor einigen Jahren gezeigt hat, reagiren aromatische Orthodiamine mit einwerthigen Aldehyden der Fettreihe unter Bildung von alkylirten oder nicht alkylirten Anhydrobasen¹⁾.

Die damals aufgestellten Regeln sind seither von verschiedenen Seiten bestätigt worden; nur eine Beobachtung macht eine Ausnahme, diejenige von Lassar-Cohn über das Verhalten des Orthophenylenamins zu Isobutylaldehyd. Die Reaction soll nach Lassar-Cohn zur Bildung eines Körpers von der Formel $C_{10}H_{14}N_2$ führen²⁾, während eigentlich die Anhydrobase $C_{10}H_{12}N_2$ entstehen sollte. Wir haben zur Aufklärung dieses Widerspruches die Versuche Hrn. Lassar-Cohn's wiederholt und sind zu dem Resultat gekommen, dass auch hier der Reactionsverlauf ein normaler ist, denn es entsteht nach der Gleichung:



¹⁾ O. Hinsberg, diese Berichte 20, 1585.

²⁾ Lassar-Cohn, diese Berichte 22, 2725.

das Isobutenylphenylenamidin. Die Angaben Lassar-Cohn's sind also hiernach zu berichtigen.

Bei der Herstellung der eben erwähnten Anhydrobase verfahren wir nach der Angabe Lassar-Cohn's, d. h. wir kochten *o*-Phenyldiamin und Isobutylaldehyd (gleiche Moleküle) in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler. Die Reaktionsmasse zeigte den Geruch des Isobutylalkohols; der bei der Reaction frei werdende Wasserstoff hatte also einen Theil des Aldehyds zu Alkohol reducirt. Das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von überschüssigem Diamin befreite Hauptproduct der Reaction zeigte der Schmp. 234° und hatte die von Lassar-Cohn angegebenen Eigenschaften. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$.
 Procente: C 75.0, H 7.5, N 17.5.
 Gef. » » 75.05, » 7.9, » 17.63.

Zur Vergleichung haben wir das Isobutenylphenylenamidin durch Erhitzen von Isobuttersäure mit *o*-Diamidobenzol im geschlossenen Rohr auf 200° hergestellt. Das hierbei entstehende Product zeigte denselben Schmelzpunkt und die gleichen Eigenschaften wie die aus Isobutylaldehyd hergestellte Base, so dass die Identität der auf verschiedene Weise hergestellten Substanzen unzweifelhaft ist. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$.
 Procente: C 75.0, H 7.5.
 Gef. » » 74.62, » 7.6.

Wir erlauben uns noch auf eine Verbindung aufmerksam zu machen, welche Griess ¹⁾ vor einigen Jahren aus *o*-Phenyldiamin und einem complicirten Aldehyd, dem Traubenzucker dargestellt hat, wir meinen den von Griess Gluco-*o*-Diamidobenzol genannten Körper. Griess ertheilt dieser durch grosse Beständigkeit ausgezeichneten Verbindung die Constitution: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Es ist wohl recht wahrscheinlich, dass der Zucker in diesem Falle wie ein einfacher einwerthiger Aldehyd auf *o*-Phenyldiamin eingewirkt hat, d. h. dass der resultirenden Verbindung die Formel

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C} \cdot (\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ zukommt ²⁾. Für dieselbe spricht vor Allem die Beständigkeit (auch gegen Fehling'sche Lösung) der Griess'schen Verbindung.

¹⁾ P. Griess, diese Berichte 20, 2208.

²⁾ Analog wird das Gluco-*o*-Diamidotoluol zu formuliren sein.

Wir sind mit dem weiteren Studium der Einwirkung von Propylaldehyd und einigen anderen Aldehyden der Fettreihe auf Orthodiamine beschäftigt.

Genf. Universitätslaboratorium.

585. E. Winterstein: Zur Kenntniss der Trehalose

(Eingegangen am 23. December.)

Obgleich aus den von Mitscherlich¹⁾, Böning²⁾ und Maquenne³⁾ gemachten Angaben zu schliessen ist, dass die Trehalose bei der Inversion Traubenzucker liefert, so ist doch die Frage, ob die letztere Zuckerart das einzige Inversionsproduct der Trehalose ist, noch nicht mit Sicherheit entschieden worden⁴⁾.

Da ich bei Verarbeitung des Steinpilzes (*Boletus edulis*) im Besitz einer grösseren Quantität reiner Trehalose gelangte, so habe ich mich veranlasst gesehen, obige Frage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Die dabei erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden in aller Kürze mit.

Da nach den von mehreren Autoren gemachten Angaben die Trehalose viel schwerer invertirbar ist, als ähnliche Kohlenhydrate, und da demnach den Inversionsproducten leicht etwas unveränderter Trehalose beigemischt sein kann, so musste ich es als meine erste Aufgabe betrachten, festzustellen, wie lange man Trehalose mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bestimmter Concentration erhitzen muss, um ihrer vollständigen Inversion sicher zu sein. Ich gelangte dabei zu dem Schluss, dass 6ständiges Erhitzen mit 5 procentiger Schwefelsäure erforderlich ist, um jenes Ziel zu erreichen; bei längerem Erhitzen mit dem gleichen Säurequantum nahm die Menge der reducirenden Glucose nicht mehr zu⁵⁾.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 73, 65.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Dorpat 1888. »Untersuchungen des Inversionsproductes der Trehalose.«

³⁾ Diese Berichte 24, 554, Referat.

⁴⁾ Maquenne hat allerdings aus der Osazonmenge, welche das Inversionsproduct der Trehalose beim Erhitzen mit essigsäurem Phenylhydrazin liefert, lediglich (Dextrose) den Schluss gezogen, dass dieses Inversionsproduct Glucose sei, doch kann dieser Schluss nur unter der Voraussetzung, dass nicht neben der Dextrose eine bisher unbekannte, ähnliche Zuckerart entsteht, als einwurfsfrei bezeichnet werden. Compt. rend. 112, 947.

⁵⁾ Ich erhielt unter diesen Versuchsbedingungen 94.45 pCt. Dextrose.

Ich erhitzte nun 70 g reiner Trehalose¹⁾ mit 2 L 5 procentiger Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflusskühler; die Lösung wurde mittelst Baryhydrats von der Säure befreit, und die farblose Flüssigkeit bei gelinder Wärme eingedunstet. Ich erhielt auf diese Weise einen hellgelb gefärbten Syrup, welcher nach 24 Stunden Krystalle abzusetzen begann; nach Verlauf einer Woche hatte er sich in eine feste Krystallmasse verwandelt. Diese Krystalle, deren Quantität ungefähr 65 g betrug, wurden mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge 95procentigen Alkohols ausgekocht, der weingeistige Auszug nach dem Erkalten von dem dickflüssigen Syrup abgegossen und zur Krystallisation gebracht. In derselben Weise bereitete ich noch drei alkoholische Lösungen; nach dem letzten Auskochen blieb noch ein syrapöser Rückstand, der nur noch einige Gramm Zucker enthielt. Alle die vier Extracte lieferten beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle.

Ich untersuchte nun zunächst die vier Krystallfractionen ohne sie von der Mutterlauge abzupressen und ohne sie noch einmal anzukrystallisiren. Die Quantitäten dieser Fractionen differirten stark, da ich beim Auskochen nicht gleichviel Weingeist zur Anwendung brachte; die erste Fraction wog ungefähr 10 g, die zweite 35 g, die dritte 8 g, die vierte 10 g.

Alle 4 Fractionen lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure, welche durch Ueberführung in das Silbersalz und Bestimmung des Silbergehaltes im letzteren identificirt wurde. Auch liessen sich alle 4 Krystallfractionen in wässriger Lösung durch Hefe in Gährung versetzen und lieferten dabei ungefähr die gleiche Gasmenge wie Traubenzucker²⁾; beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin lieferten die 4 Krystallisationen Osazone, welche bei 200–203° schmolzen; bei der Untersuchung im Polarisationsapparat ergaben sich für die 4 Krystallfractionen in ungefähr 10procentiger wässriger Lösung für das specifische Drehungsvermögen folgende Zahlen³⁾:

Fraction I	+ 46.6°
» II	+ 52.7°
» III	+ 53.8°
» IV	+ 44.9°

Es ist hier zunächst darauf aufmerksam zu machen, dass Krystallisation II, deren Quantität mehr als die Hälfte der ganzen

¹⁾ Das hierzu benutzte Präparat war wiederholt aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt worden und stellte grosse, gut ausgebildete, farblose, glasglänzende Krystalle dar.

²⁾ Die Zahlen beziehen sich auf wasserfreie Substanz. Das anfängliche Drehungsvermögen war grösser, es war also Biration vorhanden.

³⁾ Der Versuch wurde nach den von Stone und Tollens, Annalen 249, 259 gegebenen Vorschriften ausgeführt.

Krystallmasse betrug, ein Drehungsvermögen zeigt, welches mit demjenigen des Traubenzuckers genau übereinstimmt. Die Fraction III zeigte ein etwas höheres, die Fractionen I und IV ein etwas geringeres Drehungsvermögen; doch sind die Differenzen nicht so gross, dass sie nicht auf das Vorhandensein geringer Mengen von Nebenproducten zurückgeführt werden könnten.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse sprechen schon dafür, dass Traubenzucker das einzige Inversionsproduct der Trehalose ist.

Ich krystallisirte nun die erste und zweite Fraction der in obigen Versuchen erhaltenen Krystalle aus Weingeist um, wobei ich sie wieder in mehrere Krystallisationen zerlegte. Die durch Abpressen von der Mutterlauge getrennten und sorgfältig getrockneten Präparate gaben bei der Untersuchung im Polarisationsapparate folgende Resultate:

Präparat I	+ 50.72°	in 4proc. Lösung.
» II	+ 49.60°	in 10proc. Lösung.
» III	+ 52.05°	in 11proc. Lösung.
» IV	+ 50.19°	in 7proc. Lösung.

Die Zahlen liegen den für das Drehungsvermögen des Traubenzuckers angegebenen sehr nahe, und besonders sei noch hervorgehoben, dass keins der Präparate ein Drehungsvermögen zeigte, welches höher als dasjenige des Traubenzuckers ist. Ferner bestimmte ich bei Fraction II (vergl. oben) die Ausbeute an zuckersaurem Silber; ich erhielt hierbei aus 5 g Substanz 1.210 g des genannten Salzes; bei ganz gleichem Verfahren lieferten mir 5 g reiner Traubenzucker im Mittel 1.100 g. Eine Thatsache, welche im Verein mit den oben angeführten Versuchsergebnissen beweist, dass die Fraction II, deren Quantität mehr als die Hälfte der bei Inversion gewonnenen Krystalle ausmachte, aus Traubenzucker bestand.

Dass Fraction I, deren Drehungsvermögen anfänglich nur + 46° gefunden war, der Hauptsache nach auch aus Traubenzucker bestand, geht aus dem Umstande hervor, dass bei dem Umkrystallisiren Präparate erhalten wurden, deren specifisches Drehungsvermögen mit den für Traubenzucker angegebenen Zahlen beinahe übereinstimmt. Dass Product III und IV, welche nur einen kleinen Theil des bei Inversion gewonnenen Productes ausmachten, im Wesentlichen aus Traubenzucker bestand, beweist die Gährfähigkeit derselben mit Hefe, die Bildung von Zuckersäure bei der Oxydation und der Schmelzpunkt

¹⁾ Das specifische Drehungsvermögen reiner Dextrose beträgt in 10procentiger wässriger Lösung + 52.74°, in verdünnter Lösung etwas weniger. Bekanntlich aber erhält man ganz reine Dextrose nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aethyl- beziehungsweise Methylalkohol.

der daraus erhaltenen Osazone. Dass in denselben neben Traubenzucker geringe Mengen von Reversions- oder Zersetzungsproducten sich vorfinden, kann als wahrscheinlich angenommen werden, dafür spricht auch die gelbe Farbe der wässrigen Lösungen dieser Krystallfractionen.

Endlich habe ich noch folgenden Versuch angestellt: 5 g reiner Trehalose wurden mit 200 ccm 5 procentiger Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die vermittelst Baryhydrat von der Schwefelsäure befreite Flüssigkeit dunstete ich vorsichtig zum Syrup ein und oxydirte denselben mit Salpetersäure; aus dem Oxydationsproduct wurde das Kaliumsalz dargestellt und das letztere in das Silbersalz übergeführt. Ich erhielt auf diese Weise aus 5 g Trehalose 1.1 g zuckersaures Silber, also ungefähr diejenige Quantität, welche entstehen musste unter der Annahme, dass Traubenzucker das einzige Inversionsproduct der Trehalose ist.

Hält man alle die mitgetheilten Thatsachen zusammen, so kann man nicht daran zweifeln, dass aus der Trehalose bei der Inversion keine andere Glucose als Traubenzucker entsteht¹⁾. Im völligen Einklang damit steht auch die Thatsache, dass ich bei Prüfung auf Galactose, Mannose und Pentosen völlig negative Resultate erhielt.

Wenn nun andere Versuchsansteller bei Inversion der Trehalose Producte erhielten²⁾, welche stärker als Traubenzucker drehten, so ist dies darauf zurückzuführen, dass diesen Producten noch unveränderte Trehalose beigemengt war, wie auch schon von Böning vermuthet worden ist³⁾. Auch ich erhielt bei nur 5 stündigem Kochen mit 3 procentiger Schwefelsäure Krystalle, deren spezifische Drehung in 10 procentiger Lösung $+59^{\circ}$ war und selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren zeigte dasselbe noch ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +55^{\circ}$. Ich habe auch noch das Moleculargewicht nach Raoult'scher Methode vermittelst des Beckmann'schen Apparats bestimmt und Zahlen erhalten, welche ebenso wie diejenigen von Maquenne erhaltenen auf die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ stimmen⁴⁾.

Die Trehalose gleicht demnach in einigen Punkten der Maltose: sie hat dasselbe Moleculargewicht und giebt bei der Inversion ebenfalls nur Traubenzucker. Sie unterscheidet sich von der Maltose dadurch, dass sie die Fehling'sche Lösung nicht direct reducirt und beim Erhitzen mit essigsäurem Phenylhydrazin kein Osazon liefert. Diese Verschiedenheit im Verhalten muss auf eine Verschiedenheit der Con-

¹⁾ Abgesehen von geringen Mengen der oben erwähnten Nebenproducte.

²⁾ G. Apping. Inaugural-Dissertation Dorpat. Untersuchungen über Trehalamanna.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Für diese Bestimmung verwendete ich völlig reine, aschenfreie Substanz.

stitution zurückgeführt werden, und es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass bei der Bildung der Trehalose aus zwei Dextrose-Molekülen die beiden Aldehydgruppen durch Anhydridbildung verändert sind, während in der Maltose eine Aldehydgruppe erhalten ist.

Zürich. Agricultur-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

586. E. Winterstein: Ueber ein im Steinpilz (*Boletus edulis*) enthaltenes Kohlenhydrat.

(Eingegangen am 23. December.)

Neben der Trehalose fand ich im Steinpilz ein Kohlenhydrat, welches eigenthümliche Eigenschaften besitzt, und über welches ich daher in aller Kürze berichten möchte¹⁾. Die Darstellung geschah in folgender Weise: der äusserst fein gemahlene Pilz wurde mit Aether entfettet, mehrere Male mit 90procentigem Alkohol ausgekocht, darauf mit Wasser in der Kälte wiederholt ausgewaschen und zuletzt zur möglichst vollständigen Entfernung der Proteinstoffe mit kalter $\frac{1}{2}$ bis 1procentiger Kalilauge behandelt; nachdem das Alkali durch Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt worden war, kochte ich den bei dieser Verarbeitung verbliebenen Rückstand mit $2\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure einige Stunden; es bildete sich hierbei nach einiger Zeit eine dickflüssige, schleimige Lösung, die beim Erkalten zu einer Gallerte gestand. Um nun die Substanz, welche diese Erscheinung bedingte, vom ungelösten Theil des Rückstands zu trennen, verdünnte ich die Flüssigkeit stark mit Wasser, goss sie noch warm auf ein Seih Tuch und engte das Filtrat auf dem Wasserbade ein; durch vorsichtiges Zufließenlassen von 90—95 pCt. Alkohol zu der concentrirten Flüssigkeit bewirkte ich die Ausscheidung der Gallerte, welche sich nach einigem Stehen auf der Oberfläche ansammelte und leicht von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Diese Gallerte wurde nun behufs Entfernung der Schwefelsäure mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, darauf mit absolutem Alkohol und Aether behandelt und im Exsiccator getrocknet. Das so gewonnene Product stellt eine weisse bis hellgelbe, amorphe, feinfasrige Masse dar, welche sich allmählich in 5procentiger Kalilauge löst. Blei-, Zink- oder Aluminiumsalze fällen aus dieser Lösung keine Gallerte, wohl aber Alkohol; in Kupferoxydammoniak ist sie nicht löslich. Verdünnte Schwefelsäure bildet bei längerem Kochen eine schleimige Lösung und bewirkt nur

¹⁾ Es ist möglich, dass dieses Kohlenhydrat einen Bestandtheil der gelatinösen Pilzmembranen ausmacht, welche nach der Ansicht de Bary's (vergl. Morphologie und Biologie der Pilze, S. 10) aus der Cellulose nahe stehenden Kohlenhydraten besteht.

nach sehr langem Kochen eine Inversion; Chlorzinkjod oder Jod und Schwefelsäure färben die Substanz gelb, durch Behandeln mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.05 und darauffolgendes Digeriren mit verdünntem Ammoniak wird sie vollständig gelöst. Ob die Substanz optisch activ ist, habe ich bisher nicht entscheiden können, da die Lösungen opalisiren und gefärbt sind.

Es schien nun angezeigt, über die bei der Hydrolyse entstehenden Glucosen Aufschluss zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurden 10 g Substanz¹⁾ mit 40 g 65 procentiger Schwefelsäure zusammen gebracht, der hierbei entstandene dickflüssige Syrup nach 24 Stunden mit 1 L Wasser versetzt und die Flüssigkeit einige Stunden gekocht, die vermittelst Barythydrat von der Schwefelsäure befreite Flüssigkeit wurde vorsichtig auf dem Wasserbade eingeeengt und der Syrup mit 95 procentigem Alkohol ausgezogen. Der weingeistige Extract wurde zur Verdunstung hingestellt; nach einigen Wochen hatten sich Krystalle abgesetzt, welche, wiederholt aus 95procentigem Alkohol umkrystallisirt, das Verhalten des Traubenzuckers zeigten, wie aus Folgendem hervorgeht: Ein Theil derselben gab bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure, welche durch die Silberbestimmung im Silbersalz identificirt wurde; das in bekannter Weise dargestellte Osazon schmolz bei 200°; bei der Gährung mit Hefe entstand annähernd soviel Kohlensäure wie aus reinem Traubenzucker. Die Prüfung auf andere Glucosen gab vollständig negative Resultate.

Ich habe nun die Elementaranalyse eines Präparats, welches nur ganz geringe Mengen von Stickstoff enthält, ausgeführt und hierbei Zahlen erhalten, welche ziemlich gut auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente:	C 44.44,	H 6.17.
Gef. » »	44.52, 44.61,	6.98, 6.90.
Mittlere » »	44.56,	» 6.94.

Es dürfte also dieser in den Steinpilzen in nicht unbedeutender Menge enthaltene Stoff zu den Kohlenhydraten zu zählen sein, da, soweit mir die Literatur zugänglich war, keine diesbezügliche Angabe über ein solches Kohlenhydrat vorliegt²⁾, schlage ich vor, dasselbe einstweilen als Paradextran zu bezeichnen.

Zürich. Agricultur-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

¹⁾ Die hierzu verwendete Substanz enthält geringe Mengen Stickstoff.

²⁾ Nach Boudier (Die Pilze, Th. Husemann, Berlin 1867) enthalten verschiedene Hutpilze einen dem Flohsamen ähnlichen Stoff, welchen er Viscosin nennt.

Champignon hat in einem unterirdischen Pilz (Fouh-ling) aus China eine Substanz von der Formel $C_{20}H_{18}O_{28}$ aufgefunden, welche, mit verdünnter Säure behandelt, eine die Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit liefert. Die Pflanzenstoffe, Husemann, p. 281.

587. Victor Meyer: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 18. December.)

In der Abhandlung von Altschul und mir: »Zur Kenntniss der Chlorirung des Aethylalkohols«¹⁾, ist durch ein Versehen jedesmal (Seite 2756, Zeile 5 und 7 von unten) an Stelle des Wortes »Trichloracetal« Trichloracetol gesetzt.

In der Abhandlung von Riddle und mir: »Ueber die Schmelzpunkte anorganischer Salze«²⁾, ist durch einen Schreibfehler der Schmelzpunkt des Glaubersalzes zu 843° angegeben, während unsere Versuche den Werth 899° ergaben. Die Beobachtungszahlen, aus welchen sich dieser Werth berechnet, sind richtig angegeben.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2756.²⁾ Diese Berichte 26, 2443.**Berichtigung:**

Jahrg. 26. Heft 17, S. 2719, Z. 5—6 v. o. und in folgenden lies: »Methylhexylenketon« statt: »Methylheptylenketon«.

General-Versammlung vom 15. December 1893.

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

Der Vorsitzende begrüsst die zahlreich erschienenen Mitglieder und macht zunächst Mittheilungen über die Angelegenheit des zu begründenden Hofmann-Hauses, welcher, wie er nicht bezweifle, alle Angehörigen der Gesellschaft das lebhafteste Interesse entgegenbringen. Die vom Vorstände in der Sitzung vom 11. December 1892, ernannte ständige Commission zur Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses habe sich, wie bereits in dem Vorstands-Protocoll vom 25. Juni 1893 angeführt sei, am 17. Juni 1893 constituirt und sich inzwischen durch Cooptation in geeigneter Weise ergänzt. Er fordert den Schriftführer auf, das Protocoll der Sitzung dieser Commission vom 25. November 1893 zu verlesen, welches demnächst nach Genehmigung von Seiten der Mitglieder der Commission und des Vorstandes ausführlich in den Berichten veröffentlicht werden soll.

Was die Entwicklung der Gesellschaft angehe, so seien vom Secretariat die üblichen statistischen Notizen über das Jahr 1893 zusammengestellt worden.

Die Zahl der Mitglieder der Gesellschaft während der letzten vier Jahre ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

	19. Dec. 1890	18. Dec. 1891	16. Dec. 1892	15. Dec. 1893
Ehrenmitglieder	14	14	12	13
Ordentliche Mitglieder	3080	3124	2938	2705
Ausserordentliche Mitglieder	346	303	340	298
	3440	3441	3290	3016

Durch den Tod sind die folgenden Mitglieder aus der Gesellschaft ausgeschieden:

Böhm, Prof. Dr. Joseph, Wien.
 Brömme, Dr. Ed., München.
 Brückner, Dr. C., Leipzig.
 Conrad, Hugo, Wien.
 Friedländer, Dr. Heinrich, Berlin.

Gaube, Julius, Eitorf.
 Kern, Dr. Alfred, Basel.
 Kruse, Heinrich, Göttingen.
 Landsberg, Dr. Max, Altdamm.
 Lellmann, Prof. Dr. E., Giessen.
 Mac Callum, W., Mühlhausen i. E.
 Norton, Prof. Lewis M., Boston.
 Prins, Dr. Carl, Schiedam.
 Schlör, Dr. Carl, Spandau.
 Sturm, Joseph, Bonn.
 Trümpler, Emil, Zürich.
 Witte, Senator Dr. Friedr., Rostock.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren, von den Sitzen.

Die publicatorische Thätigkeit der Gesellschaft sei aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Jahrgang	1890	1891	1892	1893
Originalmittheilungen	784	677	553	587

Referate.

Jahrgang	1890	1891	1892	1893
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	407	412	538	514
Organische Chemie	510	652	715	724
Physiologische Chemie	144	297	290	141
Analytische Chemie	196	353	246	255
Summa	1257	1714	1789	1634

Die Patentberichterstattung erstreckt sich im Jahre 1893 auf 1003 Patente.

Seitenzahl	1890	1891	1892	1893
a) des redactionellen Theiles der Berichte	3851	4270	3686	3111
b) des Referatentheiles	784	1006	953	1032
c) des Schlussheftes (Nekrologe und Register)	418	460	493	
Summa	5053	5736	5132	

In dem Zeitraum vom 16. December 1892 bis zum 15. December 1893 wurden der Publications-Commission seitens der Redaction

96 Abhandlungen übersandt.

19 Abhandlungen davon wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

30 Abhandlungen wurden zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. 14 Autoren führten die verlangte Aenderung aus, und darauf erfolgte deren Aufnahme in die »Berichte«.

Während des verflossenen Jahres haben die Herren Lothar Meyer und J. H. van't Hoff der Aufforderung des Vorstandes, allgemeine zusammenfassende Vorträge aus ihren Forschungsgebieten zu halten, der erste am 29. Mai, der zweite am 11. December, Folge geleistet und dadurch die Gesellschaft zu besonderem Danke verpflichtet.

Der Vorsitzende fährt fort: Den andauernden Bemühungen des Vorstandes ist es gelungen, das gestörte Gleichgewicht im Budget der Gesellschaft in soweit wieder herzustellen, dass von dem Antrage auf Erhöhung der Mitgliederbeiträge, den ins Auge zu fassen noch vor einem Jahre nothwendig war, vorläufig abgesehen werden darf. Dank dem Entgegenkommen der langjährigen Commissions-Buchhandlung der Gesellschaft ist mit dieser ein am 1. Januar 1894 in Kraft tretender neuer Vertrag abgeschlossen worden, durch welchen der Gesellschaft eine jährliche Mehreinnahme von ca. 3500 Mk. gesichert wird. Durch Ausführung der vom Vorstande in der Sitzung vom 11. December 1892 gefassten Beschlüsse, welche zumal eine concise Fassung der in die Berichte aufzunehmenden Abhandlungen sowie Raumersparniß bei ihrer Drucklegung anstreben, hat die Redaction die Herstellungskosten der Berichte weiter verringert. Es erhellt dies aus folgenden Zahlen:

Der Umfang der bis zu der jeweiligen General-Versammlung fertig gestellten Hefte der Berichte hat betragen:

	in den Jahren	1890	1891	1892	1893
a) Redactioneller Theil		3534	3934	3556	2924
b) Referatentheil		756	936	934	1000
Summa		4290	4870	4490	3924

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

	1890	1891	1892	1893
	583	623	529	546

Der Umfang der betreffenden Hefte sei mithin 1891 gegen 1890 um 580 Seiten gestiegen, 1892 gegen 1891 um 380 und 1893 gegen 1892 um 564 Seiten gefallen, obschon die Anzahl der gedruckten Mittheilungen

sich im Jahre 1893 gegen das Jahr 1892 um 17 vermehrt habe. 564 Seiten entsprechen $35\frac{1}{4}$ Bogen und bei einem Herstellungspreise von 127.5 Mk. pro Bogen einer Ersparniss von ca. 4500 Mk. im Jahre 1893 dem Jahre 1892 gegenüber. Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung habe im Jahre

1890	1891	1892	1893
6 Seiten	6.3 Seiten	6.7 Seiten	5.3 Seiten

betragen.

Bei dem Abdruck des Protocolls der General-Versammlung vom 16. December 1892 ist durch ein Versehen der auf die Wahl Sr. Excellenz des Hrn. Geh.-Rath Prof. Dr. H. von Helmholtz zum Ehrenmitgliede der Gesellschaft bezügliche Passus ausgefallen. Diese Wahl, über welche bereits das Protocoll der Sitzung vom 9. Januar 1893 berichtet, ist einstimmig erfolgt.

Der Schatzmeister erläutert nunmehr den weiter unten abgedruckten, von den Revisoren gemäss § 18 der Statuten geprüften und von dem Vorsitzenden und einem Schriftführer im Namen des Vorstandes vollzogenen finanziellen Jahresbericht. Einer der Revisoren Hr. K. Keferstein beantragt sodann, dem Schatzmeister Decharge zu ertheilen, welchem Antrage die Versammlung entspricht.

Für das Jahr 1894 werden zu Revisoren des finanziellen Jahresberichtes durch Zuruf die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz und als Stellvertreter Hr. E. Sauer wiedergewählt.

Zu Scrutatoren werden die HHrn. L. Ach, F. Foerster, M. Freund, C. D. Harries, G. Pulvermacher und A. Reissert ernannt.

Der Vorsitzende sagt: Der Vorstand habe in der Sitzung vom 25. Juni d. J. beschlossen, der General-Versammlung vorzuschlagen die HHrn. M. Berthelot, C. Friedel und D. Mendelejeff zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft zu erwählen, und das Secretariat beauftragt, diese Vorschläge rechtzeitig zur Kenntniss der Mitglieder zu bringen.

Von mehreren Theilnehmern an der Versammlung wird darauf aufmerksam gemacht, dass das Verfahren, welches der Vorstand bei der Veröffentlichung der gemachten Vorschläge zur Wahl von Ehrenmitgliedern eingeschlagen habe, zwar den bisherigen Gepflogenheiten der Gesellschaft entspreche, dass dabei aber nicht alle aus dem Wortlaut der neuen Statuten sich ergebenden, bezüglichen Vorschriften eingehalten worden seien. Hiervor müsse sich die Gesellschaft, nachdem sie Corporationsrechte erlangt habe, besonders hüten. Nach eingehender Discussion beschliesst die Versammlung, die Sachlage zunächst dem Syndicus der Gesellschaft zur Begutachtung zu unterbreiten und aus diesem Grunde die Wahl der Ehrenmitglieder auszusetzen.

Zum Präsidenten für das Jahr 1894 wird

Herr E. Fischer

durch Zuruf gewählt.

Für die Jahre 1894 und 1895 werden zu Vice-Präsidenten durch Stimmzettel die Herren:

H. Landolt und F. Hoppe-Seyler,

dann durch Zuruf zum Schriftführer Hr. F. Tiemann, zum stellvertretenden Schriftführer Hr. W. Will und zum Schatzmeister Hr. J. F. Holtz, schliesslich wiederum durch Stimmzettel zu einheimischen Beisitzern die HHrn.:

C. Scheibler, H. Wichelhaus, C. A. Martius und A. Kossel, sowie zu auswärtigen Beisitzern die HHrn.:

R. Anschütz, W. Wislicenus, O. Doebner und E. Bamberger gewählt.

Demnach ist für das Jahr 1894 der Vorstand wie folgt zusammengesetzt:

Vorstand für das Jahr 1894.

Präsident:

E. Fischer.

Vice-Präsidenten:

	H. Landolt.
Victor Meyer.	F. Hoppe-Seyler.

Schriftführer:

A. Pinner.	Ferd. Tiemann.
-------------------	-----------------------

Stellvertretende Schriftführer:

H. Jahn.	W. Will.
-----------------	-----------------

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
G. Kraemer.	J. Volhard.
E. Jacobsen.	O. Wallach.
O. N. Witt.	L. Meyer.
C. Liebermann.	Cl. Winkler.
C. Scheibler.	R. Anschütz.
H. Wichelhaus.	W. Wislicenus.
C. A. Martius.	O. Doebner.
A. Kossel.	E. Bamberger.

Der Vorsitzende verkündet die Wahlergebnisse und schliesst die Versammlung gegen 10 $\frac{1}{2}$ Uhr.

Jahres- der Kasse der „Deutschen

	M	S	M	S
Cassabestand am 16. December 1892			758	15
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge:				
No. 99: Dr. A. Biedermann, Lodz M 500.00	500.00			
Jährliche Beiträge für 1893 im Laufe des Jahres eingegangen . .	76,240.00			
Jährliche Beiträge für 1892 und für verkaufte General-Register im Laufe des Jahres eingegangen .	3,410.00			
		80,150		
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen vom 1./7. 1892 bis 1./7. 1893		5,741	50	
Auszahlung der Buchhandlung: zum Ausgleich der Schlussrechnung für 1892 M 4,477.20	4,477.20			
für verkaufte Abhandlungen	102.55			
		4,579	75	
Coursgewinn auf Beiträge aus dem Auslande			20	50
Gesamt-Einnahme			90,491	75
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch				
Verkauf von:				
M 26,000 Deutsche 3½% Reichsanleihe			26,199	55
		Summa	117,449	45

Vermögens-Aufstellung am 15. December 1893.

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss			2,884	60
Werthpapiere (zum Course vom 11. December 1893):				
M 160,000 Deutsche 3½% Reichsanleihe zu 99.80			159,680	—
		Summa	162,564	60

Bemerkung: Von den Werthpapieren sind 137,000 M bei der Reichsbank hinterlegt.

Abschluss Chemischen Gesellschaft" für 1893.

Ausgaben.		M	S	P
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte	M 34,544.00			
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 14,766.35			
			49,310	35
Honorare:				
für zwei Gehülfen der Redaction	M 4,400.00			
für den Gehülfen der Schatzmeisterei	- 1,500.00			
für den Gehülfen des Secretariats	- 1,000.00			
für gelieferte Referate	- 4,375.70			
für Ordnen der Referate	- 2,300.00			
für das Register von 1892	- 2,006.25			
für gelieferte Patentberichte	- 420.00			
			16,001	95
Verschiedene:				
für die Bibliothek	M 1,817.30			
für die Redaction	- 409.70			
für die Schatzmeisterei	- 364.15			
für das Secretariat	- 2,132.70			
für gelieferte Sonderabdrücke	- 2,158.50			
für die Weltausstellung in Chicago	- 909.55			
für Adressen, Photographien u. s. w.	- 1,254.50			
			9,046	40
Gesamt-Ausgabe			74,358	70
Ferner wurden der Kasse entzogen durch				
Ankauf von:				
M 40,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe			40,206	15
Cassabestand am 15. December 1893			2,884	60
			117,449	45

Berlin, den 15. December 1893.

Der Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Für die Richtigkeit:

Dr. L. Schaeffer.

Karl Keferstein.

Dr. B. Genz.

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1893 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

- | | |
|---|--|
| Adam, Dr. Paul, Paris. | Boyer, Charles S., Camden, N. Y. |
| Albert, Robert, Erlangen. | Braunschweig, R., Heidelberg. |
| Allen, E. F., Baltimore. | Bromberg, O., Berlin. |
| Almenräder, K., Basel. | Bronnert, Emil, Strassburg i. E. |
| Arnhold, F., Leipzig. | Bülow, Carl, Rostock. |
| Askenasy, P., Heidelberg. | Büttner, B., Freiburg. |
| Auerbach, Frdr., Breslau. | Büttner, Carl, Genf. |
| Bachofen, Friedrich, Zürich. | Bucherer, Hans, Leipzig. |
| Bachrach, G., Berlin. | Buchet, Charles, Paris. |
| Baldracco, Dr. G., Turin. | Buntrock, Arthur, Rostock. |
| Ballard, H. H., Baltimore. | Bylert, Dr. A. van, Breda. |
| Banzhaf, Eugen, München. | Callum, Mac, Mülhausen i. Els. |
| Barendrecht, H. P., Amsterdam. | Cambrier, Paul de, Hottingen-Zürich. |
| Barlow, W., München. | Cameron, F. K., Baltimore. |
| Baruch, Josef, Charlottenburg. | Carlson, Max, Leipzig. |
| Bauch, Dr., Rostock. | Caroselli, Dr. A., Freiburg. |
| Bauer, W., Charlottenburg. | Cauffmann, M., Johnstown, Pa. |
| Baumann, Lucien, Mülhausen i. Els. | Chattaway, J. D., München. |
| Baumann, S., Freiburg. | Clos, Ad., Ludwigshafen a. Rh. |
| Baumeister, W., Basel. | Cornelison, R. W., Cambridge, Mass. |
| Bazler, Max, München. | Coulerin, Marcel, Mülhausen i. Els. |
| Behagel, W., Karlsruhe. | Cramer, Dr. Carl, Zürich. |
| Beil, Albert, Leipzig. | Crawford, Georg, Tübingen. |
| Benack, J., München. | Crossley, A. W., Würzburg. |
| Bener, Dr. P., Bern. | Cuneo, Dr. Gerolamo, Genua. |
| Berghaus, Heinrich, Marburg. | Curtius, Richard S., Würzburg. |
| Bernhardi, Dr. R., Dortmund. | Deley, Mülhausen i. Els. |
| Bertram, Paul, Jena. | Desch, C. H., London. |
| Beyer, H. R., Leipzig. | Deutsch, Dr. A., Berlin. |
| Blachstein, Dr. Arthur, St. Petersburg. | Diéfenbach, R., Stuttgart. |
| Bockmann, S., Berlin. | Diepolder, E., Erlangen. |
| Büchel, Fr., Ludwigshafen a. Rh. | Dierbach, R., Greifswald. |
| Boeckler, August, Würzburg. | Döring, K., Kiel. |
| Böhm, Gottfried, München. | Dreesbach, Philipp, Berlin. |
| Böttzelen, E., München. | Dubke, Hans, Breslau. |
| Boissieu, M. P., Paris. | Dzierszowski, Dr. Simon von, St. Petersburg. |
| Bortkiewicz, W., St. Petersburg. | Eidam, Max, Jena. |
| Bossi, Arnaldo, Basel. | |

- Ekstein, Ferdinand, München.
 Emicke, Prof. F., Graz.
 Ende, am, Göttingen.
 Engels, Dr. Paul, Göttingen.
 Erbstein, Carl, Jena.
 Erck, Dr., Barmen.
 Essner, Port Verdu, Paullie.
 Evans, Dr. Thomas, Ivorydale,
 Ohio.
 Faust, E., München.
 Feldmann, Markus, Mülhausen
 i. Els.
 Fernau, Albert, Wien IV.
 Ferreviado, A. J., Oporto.
 Feurer, Julius, Strassburg i. Els.
 Fleckles, Hugo, Wien IX.
 Fleischer, Prof. D., Berlin.
 Foersterling, H. A., Kiel.
 Forshaw, Dr. Ch. F., Bradford.
 Franke, Bruno, Marburg.
 Freundler, P., Genf.
 Friedlaender, F., Berlin.
 Friedmann, A., Heidelberg.
 Fuchs, Dr. Fritz, Wien.
 Fulda, Dr. H., Genf.
 Funk, Robert, Berlin.
 Gärtner, Fr., Göttingen.
 Gerilowski, Dr., Sofia (Bul-
 garien).
 Gibson, Dr. C. B., Berlin.
 Gilbody, A. W., München.
 Goldschmidt, Oscar, Breslau.
 Griebach, Dr., Berlin.
 Haenle, Dr. Oscar, Strassburg
 i. Els.
 Hahn, Dr. Martin, St. Petersburg.
 Harriot, Dr. M., Paris.
 Harris, C. E., Erlangen.
 Harrs, Louis, Jena.
 Hartenstein, Dr. Max, Gnasch-
 witz bei Bautzen.
 Hartmann, Chr., Heidelberg.
 Hase, Rudolf, Würzburg.
 Hasse, Fr., Erlangen.
 Heidenreich, A., Heidelberg.
 Heiler, Otto, Erlangen.
 Heinen, Franz, Erlangen.
 Helle, J., Greifswald.
 Heller, H., Berlin.
 Helmert, Bruno, Marburg.
 Henrich, Prof. F., Wiesbaden.
 Herbabey, Dr. Julius, Wien VII.
 Hertz, Johann, Würzburg.
 Heubach, Dr. Hans, Graudenz.
 Hippmeier, Wilh., Jena.
 Hite, B. H., Baltimore.
 Hodes, Franz, Marburg.
 Hollis, F. S., Boston, Mass.
 Holzach, P., Basel.
 Hosaeus, Hans, Jena.
 Illgen, Hermann, Berlin.
 Ingle, Henry, München.
 Jacobi, Wilh., Hannover.
 Jaeck, Dr. O., Freiburg.
 Jäglé, München.
 Jassoy, Dr. A., Frankfurt a. M.
 Jenkins, W. H., Göttingen.
 Jödicke, Dr. F., Biebrich a. Rh.
 Johnson, Ed. S., Heidelberg.
 Kaltwasser, O., Halle a. S.
 Kauffmann, Victor, Stuttgart.
 Kaufmann, A., Freiburg.
 Kaufmann, H., Stuttgart.
 Keller, Hugo, Erlangen.
 Kirchner, Leopold, Breslau.
 Kless, Frdr., München.
 Koch, Franz, Kiel.
 Körkhoff, Fr., Göttingen.
 Kresling, K., St. Petersburg.
 Kronstein, A., Heidelberg.
 Kronthal, W., Kiel.
 Krüger, Dr. W., Berlin.
 Küttner, Dr. S., Frankfurt a. M.
 Kuthe, M., Göttingen.
 Labes, Ernst, Jena.
 Lachmann, Arthur, Berlin.
 Lagai, Dr. G., Rheinschanzinsel
 bei Philippsburg i. Baden.

- Landau, Dr. S., Stanislau in Galizien.
 Langen, Dr. H., Leyden in Holland.
 Langworthy, C. F., Strassburg i. Els.
 Laves, Dr. E., Strassburg i. Els.
 Lebbin, G., Berlin.
 Leerburger, Sigmund, New York.
 Levi, Dr. L. E., Buffalo, N. Y.
 Liebermann, Dr. W. von, Freiburg.
 Lindpaard, Chr., Basel.
 Löb, W., Berlin.
 Loewy, Ernst, Berlin.
 Lorber, Louis, Mülhausen i. Els.
 Lossé, A., München.
 Lührig, H., Göttingen.
 Mach, Felix, Berlin.
 Marckwaldt, Dr. L., Berlin.
 Massot, Wilhelm, Leipzig.
 Matz, Dr. Franz, Leipzig.
 Maull, K., München.
 Maxwell, W., Washington, U.S.A.
 Mayer, R., Wien II.
 Mehrländer, Dr. H., Hamburg.
 Menne, E., Berlin.
 Meyenberg, A., München.
 Meyer, H., Cambridge, Mass.
 Meyer, Paul, Würzburg.
 Michaelis, J. Zürich.
 Michaelis, K., Berlin.
 Michaelis, P., Berlin.
 Michel, Oscar, Mülhausen i. Els.
 Mogenburg, Jul., Marburg.
 Moore, F. J., Heidelberg.
 Moyat, E., Offenbach a. M.
 Muckenfuss, A. M., Baltimore.
 Murray, Dr. Th. S., Aberdeen.
 Neff, Paul, Marburg.
 Neimann, Howard S., Albany.
 Neumeister, Albrecht, Leipzig.
 Neville, F. H., Cambridge i. Engl.
 Newburg, W. B., Ithaca, N. Y.
 Oates, W. H., Sheffield.
 Oehlert, G., Berlin.
 Ormiston, W. T., Baltimore.
 Osthelder, Franz, München.
 Overton, B., Fluntern-Zürich.
 Paul, Carl, Aachen.
 Paul, Dr. Th., Leipzig.
 Pastuchoff, Nic., Mülhausen i. Els.
 Pentschuk, M., Strassburg i. Els.
 Perlmutter, A., Schloss Biala bei Muszla in Ungarn.
 Petit, Prof. M. P., Nancy.
 Phooken, Dr. R. D., Heidelberg.
 Pistor, Gustav, Berlin.
 Pollack, Jaques, Wien.
 Pope, W., Jackson, London S.W.
 Posner, Th., Berlin.
 Provine, J. M., Göttingen.
 Ruis, Matthieu, Mülhausen i. Els.
 Rauffer, Dr. Gustav, Tübingen.
 Raumer, Dr. Ed. von, Erlangen.
 Reckowski, Dr. L. von, St. Petersburg.
 Rehländer, P., Berlin.
 Reinhardt, Otto, München.
 Reuter, Baptist, Jena.
 Reyher, Dr. Rud., Elberfeld.
 Riedel, Seb., Jena.
 Rivier, H., Neuchâtel.
 Roberts, Prof. Ch. J., Wellesley, Mass.
 Rosell, C. A. O., Washington.
 Rosenstein, W., Berlin.
 Rossiber, E. C., Birmingham.
 Rothenburg, von, Kiel.
 Rothmund, Victor, Kiel.
 Racketäschel, Paul, Dresden.
 Rüdél, Dr. Carl, Kiel.
 Rüst, Carl, Aachen.
 Rung, Dr. F., Göttingen.
 Sarnow, G., Heidelberg.
 Sartig, Dr. J., Berlin.

- | | |
|--|---|
| Sauer, H., Michigan, U. S. A. | Stierlein, Dr. K., Gr. Hünigen
i. Els. |
| Saugenwetter, Würzburg. | Stindt, Heinr., München. |
| Schatzmann, Dr. Paul, Zürich-
Fluntern. | Störmer, Rich., Rostock. |
| Schaum, Carl, Marburg. | Stropel, Karl, Berlin. |
| Schilling, W., Erlangen. | Sturm, J., Bonn. |
| Schjerning, H., Copenhagen. | Sudborough, J., Heidelberg. |
| Schläpfer, Jaques, Jena. | Süvern, K., Halle a. S. |
| Schleussner, Carl, Heidelberg. | Surawicz, S., Berlin. |
| Schlieper, F. W., Heidelberg. | Szymanski, Dr. St., Karlsruhe. |
| Schlossmann, Dr. Th., Berlin. | Teichfeld, A., Aachen. |
| Schmidt, Julius, Jena. | Thiele, E., München. |
| Schmidt, P., Berlin. | Thomas, Ernst, Kiel. |
| Schmidt, Paul von, Marburg. | Thorp, F. H., Heidelberg. |
| Schmidt, Dr. R. H., Berlin. | Thugatt, St., Dorpat. |
| Schmitz, Jacob, Leipzig. | Truchmann, Otto, Kiel. |
| Scholl, Franz, Jena. | Tuttle, Herbert, C., Boston, Mass. |
| Schramm, Otto, Leipzig. | Vahlen, Dr., Strassburg i. Els. |
| Schubert, Paul, Breslau. | Volkening, C., Erlangen. |
| Schütte, H., Erlangen. | Vos, François de, Strassburg i. Els. |
| Schumacher, Rostock. | Wagstaffe, E. A., München. |
| Schwärzle, Franz, Aachen. | Waldenburg, M., Erlangen. |
| Seeligmann, Fritz, Würzburg. | Walker, W. H., Göttingen. |
| Sherman, P. L. jun., München. | Walther, Dr. Georg, Berlin. |
| Siegfeld, M., Heidelberg. | Wechsler, M., Wien. |
| Skibniewsky, St. Ritter von,
Lemberg. | Weed, Henry, L., Alleghany. |
| Slagle, Rob. M., Baltimore. | Wege, W., Erlangen. |
| Smoluchowsky, Th. von, Wien. | Weida, George F., Baltimore. |
| Sören, S. P., Copenhagen. | Wendt, G., Greifswald. |
| Späth, Dr. Ed., Erlangen. | Whelewright, E. W., München. |
| Spalteholz, Dr. W., Leipzig. | Wirtz, Gottfried, Berlin. |
| Sprengfelder, Jul., Jena. | Wischewiansky, S., Berlin. |
| Stallberg, Aug., Marburg. | Wischin, Dr. K., München. |
| Steck, Karl, Jena. | Wittmack, F., Freiburg. |
| Steiner, Ed., Senlis Oise. | Wolf, R., Erlangen. |
| Stephan, Karl, Erlangen. | Wolff, F. A., Baltimore. |
| Stern, A., Heidelberg. | Wolff, W., Bern. |
| Sternenberg, Eugen, Deutz. | Zaco, Prof. Dr. F. M., Genf. |
| Stewart, A. Y., Würzburg. | Zahorski, Dr. B., Aachen. |
| | Ziegler, Fritz, Jena. |

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

