

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1894.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 2**

**1894**



CPm 9



Inhaltsangabe zu No. 5.

|                                    | Seite |                                     | Seite |
|------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| Sitzung vom 5. März 1894 . . . . . | 589   | 119. Bamberger, Eug., Diazo-        |       |
| Mittheilungen:                     |       | benzoesäure aus Nitrylchlorid       |       |
| 107. Willgerodt, C., Ueber Naph-   | 590   | und Anilin . . . . .                | 668   |
| tyljodidechloride und Mono-        |       | 120. Pechmann, H. v. und Fro-       |       |
| jodosonaphthaline . . . . .        | 594   | benius, L., Zur Kenntniss           |       |
| 108. Sule, O., Eine Erörterung .   | 596   | des p-Nitrodiazobenzols . . .       | 672   |
| 109. Herrmann, F., Ueber das       |       | 121. Fischer, Emil, Ueber die       |       |
| Chloraurat des Silbers . . . . .   | 598   | Verbindungen der Zuckerarten        |       |
| 110. Hinsberg, O., Einige Derivate |       | mit den Mercaptanen . . . . .       | 678   |
| des Benzolsulfamins und -Hy-       | 602   | 122. Bamberger, Eug., Ueber Iso-    |       |
| draxine . . . . .                  | 609   | mericerecheinungen bei Diazo-       |       |
| 111. Pinnow, Joh. und Pistor, G.,  |       | körpern . . . . .                   | 679   |
| Ueber die Einwirkung von           | 618   | 123. Rothenburg, R. v., Hydrazin-   |       |
| Aldehyden auf Nitrosokörper.       | 630   | hydrat auf Cyaneasigester und       |       |
| 112. Krüger, Martin, Ueber die     |       | Malonitril . . . . .                | 685   |
| Bestimmung des Stickstoffs         | 630   | 124. —, Säureimide und Hydrazin-    |       |
| in Benzol-, Pyridin- und Chi-      | 641   | hydrat . . . . .                    | 691   |
| anolinderivaten nach der Kjel-     |       | 125. Pond, G. G., Ueber einen       |       |
| dal'schen Methode . . . . .        | 648   | Apparat zur raschen Bestim-         |       |
| 113. Pulvermacher, G., Ueber       |       | mung von brennbaren Gasen           | 692   |
| einige Abkömmlinge des Thio-       | 651   | 126. Harries, C. D., Ueber tertiäre |       |
| semicarbazide und Umsetzungs-      | 658   | und quaternäre aromatische          |       |
| producte derselben . . . . .       | 664   | Hydrazine . . . . .                 | 696   |
| 114. Mylius, F. und Fromm, O.,     |       | 127. Pechmann, H. v. und Fro-       |       |
| Über die Abscheidung der           | 651   | benius, L., Ueber aromatische       |       |
| Metalle aus verdünnten Lö-         | 658   | Biadiazoverbindungen . . . . .      | 703   |
| sungen . . . . .                   | 664   | 128. Abenius, Wilhelm, Zur          |       |
| 115. Pechmann, H. v. und Fro-      |       | Kenntniss der Formolne . . . . .    | 706   |
| benius, Ludwig, Zur Kennt-         | 658   | 129. Freund, Martin und Beck,       |       |
| niss der aromatischen Diazo-       | 664   | Paul, Zur Kenntniss des Aco-        |       |
| verbindungen und Nitrosamine       | 665   | nitins . . . . .                    | 720   |
| 116. Süderbaum, H. G., Ueber       |       | 180. Zincke, Th., Ueber die Ein-    |       |
| einige aromatische Tetrake-        | 665   | wirkung von Chlorkalk und           |       |
| tone. II. . . . .                  | 665   | von unterchloriger Säure auf        |       |
| 117. Dunstan, W. R., Zur Kennt-    |       | Chinone . . . . .                   | 733   |
| niss des Aconitins . . . . .       | 665   | Berichtigungen . . . . .            | 588   |
| 118. Töhl, A., Ueber die Sulfo-    |       | Referate: Siehe nachstehend.        |       |
| nirung des Thiophens und die       |       | Bericht über Patente von Ulrich     |       |
| Oxydation desselben durch          |       | Sachse: Siehe nachstehend.          |       |
| Schwefelsäure zu einem neuen       |       |                                     |       |
| Dithienyl . . . . .                | 665   |                                     |       |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                         |                           |                             |
|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Abenius, W. 706.        | Fromm, O. 680.            | Pistor, G. 602.             |
| Bamberger, E. 668. 679. | Harries, C. D. 696.       | Pond, G. G. 692.            |
| Beck, P. 720.           | Herrmann, F. 596.         | Pulvermacher, G. 618.       |
| Dunstan, W. R. 664.     | Hinsberg, O. 598.         | Rothenburg, R. v. 685. 691. |
| Fischer, E. 678.        | Krüger, M. 609.           | Süderbaum, H. G. 658.       |
| Försterling, H. A. 686. | Mylius, F. 680.           | Sule, O. 594.               |
| Freund, M. 720.         | Pechmann, H. v. 651. 672. | Töhl, A. 665.               |
| Frobenius, L. 651. 672. | 708.                      | Willgerodt, C. 590.         |
| 708.                    | Pinnow, J. 602.           | Zincke, Th. 733.            |

## Referate.

|                                                                                                                                                                                                                          | Seite |                                                                                                                                               | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>                                                                                                                                                                |       | <b>Physiologische Chemie.</b>                                                                                                                 |       |
| Moissan, H., Neue Versuche zur künstlichen Herstellung des Diamanten . . . . .                                                                                                                                           | 155   | Bojanus, A., Ueber Allylmethylhexylcarbinol und das daraus sich bildende Heptatylglycerin . . . . .                                           | 166   |
| Lea, M. C., Ueber endothermische Reactionen verursacht durch mechanische Kraft . . . . .                                                                                                                                 | 155   | Panfiloff, J., Ueber Methyläthylpropyläthylenglycol . . . . .                                                                                 | 166   |
| Seubert, K., Ueber die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide . . . . .                                                                                                                                                   | 156   | Alexandroff, P. u. Saytzeff, N., Ueber Isoerukasäure . . . . .                                                                                | 166   |
| — u. Dorrer, A., Ueber die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff . . . . .                                                                                                                        | 156   | <b>Physiologische Chemie.</b>                                                                                                                 |       |
| Sörensen, S. P. L., Kritische Präparatenstudien . . . . .                                                                                                                                                                | 157   | Baisch, K., Ueber die Natur der Kohlenhydrate des normalen Harns [I. Mittheilung] . . . . .                                                   | 167   |
| Staudenmaier, L., Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate . . . . .                                                                                                                                              | 158   | Kelling, G., Ueber Rhodan im Mageninhalt, zugleich ein Beitrag zum Uffelmann'schen Milchsäurereagens und zur Prüfung auf Fettsäuren . . . . . | 167   |
| Friedheim, C., Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren. VII. Die sogenannten Phosphorvanadinsäuren und ihre Salze. Theil II. Die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und Vanadaten des Natriums und Kaliums . . . . . | 159   | Kemmerich, E., Studien über das südamerikanische Fleischextract und Fleischpepton . . . . .                                                   | 167   |
| Bemmelen, J. M. van, Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds . . . . .                                                                                                                               | 160   | Krüger, M., Zur Kenntniss des Adenins und Hypoxanthins . . . . .                                                                              | 167   |
| <b>Organische Chemie.</b>                                                                                                                                                                                                |       | Lilienfeld, L., Zur Chemie der Leucocyten . . . . .                                                                                           | 168   |
| Guerbet, Ueber Campholen . . . . .                                                                                                                                                                                       | 161   | Schwarz, H., Untersuchungen über die chemische Beschaffenheit der elastischen Substanz der Aorta . . . . .                                    | 169   |
| Bouchardat, G. u. Lafont, J., Ueber synthetische Borneole . . . . .                                                                                                                                                      | 162   | Gumlich, G., Ueber die Aufnahme der Nucleine in den thierischen Organismus . . . . .                                                          | 169   |
| Bertram, J. u. Walbaum, H., Ueber Isoborneol . . . . .                                                                                                                                                                   | 162   | Sorel, E., Ueber die allmähliche Gewöhnung der Hefe an flusssäurehaltige Nährlösungen . . . . .                                               | 169   |
| — —, Ueber das Vorkommen von Camphen in ätherischen Oelen . . . . .                                                                                                                                                      | 163   | Winogradsky, S., Ueber die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben . . . . .                                              | 170   |
| Michael, A., Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther zu den Aethern ungesättigter Säuren . . . . .                                                                                           | 163   | <b>Analytische Chemie.</b>                                                                                                                    |       |
| —, Beiträge zur Kenntniss der Ringbildung bei organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen . . . . .                                                                                                                     | 164   | Barillé, Thermometer mit elektrischer Meldung . . . . .                                                                                       | 170   |
| Saytzeff, N., Ueber Allylmethyläthylcarbinol und das daraus sich bildende Heptylglycerin . . . . .                                                                                                                       | 165   | Klecki, V. v., Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben grossen Mengen von Eisen . . . . .                                | 170   |
|                                                                                                                                                                                                                          |       | —, Ueber die Trennung der Vanadinsäure von der Chromsäure . . . . .                                                                           | 170   |
|                                                                                                                                                                                                                          |       | Walter, J., Kühler für Laboratorien . . . . .                                                                                                 | 171   |

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                         |                       |                    |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| Alexandroff, P. 166.    | Bertram, J. 162. 163. | Friedheim, C. 159. |
| Baisch, K. 167.         | Bojanus, A. 166.      | Guerbet, 161.      |
| Barillé, 170.           | Bouchardat, G. 162.   | Gumlich, 169.      |
| Bemmelen, J. M. v. 160. | Dorrer, A. 156.       | Kelling, G. 167.   |



Kemmerich, E. 167.  
 Kleckl, V. v. 170.  
 Krüger, M. 167.  
 Lafont, J. 162.  
 Lea, K. C. 155.  
 Lilienfeld, L. 168.

Michael, A. 168. 164.  
 Moissan, H. 155.  
 Paulhoff, J. 165.  
 Saytzeff, N. 165. 166.  
 Schwarz, H. 169.  
 Seubert, K. 156.

Sörensen, S. P. I. 157.  
 Sorel, E. 169.  
 Staudenmaier, J. 158.  
 Walbaum, H. 162. 168.  
 Walter, J. 171.  
 Winogradsky, S. 170.

## Bericht über Patente.

|                                                                                                                                                                                                                                       | Seite |                                                                                                                                                                                            | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Lentz, E. A., in Berlin. Schnell-Infundirapparat. (D. P. 72072 1898) . . . . .                                                                                                                                                        | 171   | Elmore's German and Austro-Hungarian Metal Company Limited, in London und P. E. Preschlin in Schlader a. d. Sieg. Elektrolytische Herstellung von Ringröhren. (D. P. 71811 1898) . . . . . | 178   |
| Lowe, W. O. A., in Liverpool (England). Flammofen mit Generatorfeuerung. (D. P. 71281/1892)                                                                                                                                           | 171   | —, Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung schalenförmiger Gefässe (D. P. 71881/1898)                                                                                                 | 178   |
| Staffordshire Steel & Ingot Iron Company, Limited, in Bilston (Staffordshire). Vorbereitung des Roheisens für den Frischprocess. (D. P. 71704/1892) . . . . .                                                                         | 171   | —, Verfahren zur Erleichterung des Abziehens elektrolytisch erzeugter Röhren von dem Dorne mittels eines schmelzbaren Dornüberzugs. (D. P. 72195/1898) . . . . .                           | 174   |
| Tresidder, T. J., in Sheffield (Grafsch. York, England). Herstellung von eisernen, einseitig harten Panzerplatten durch Cementation. (D. P. 71980/1898)                                                                               | 172   | Deutsch-Oesterreichische Mannesmannröhren-Werke in Berlin. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Ueberzügen auf Aluminium. (D. P. 71884 1892) . . . . .                               | 174   |
| Grambow, L., in Rixdorf. Verfahren zum einseitigen Härten von Panzerplatten unter Benutzung des unter 68061 patentirten Verfahrens. (D. P. 71992/1898)                                                                                | 172   | Walter, K., in Mailand und E. Boeing in Bad Nauheim. Neuerung bei der Construction von Bleikammern für die Herstellung von Schwefelsäure. (D. P. 71908 1891) . . . . .                     | 175   |
| —, Verfahren zum einseitigen Härten von Panzerplatten unter Benutzung des unter 68061 patentirten Verfahrens. (D. P. 78998/1898)                                                                                                      | 172   | Grabowski, C. von, in Eieleben. Verfahren zur Wiedergewinnung reiner Schwefelsäure aus Sulfatlaugen. (D. P. 71917/1892) . . . . .                                                          | 175   |
| Conedera, R., in Massa Marittima bei Grosseto. Verfahren für die elektrolytische Kupferabscheidung mit Anwendung schwebender Stromleiter. (D. P. 71785/1898)                                                                          | 172   | Feldmann, A., in Bremen. Neuerung an Ammoniakdestillationsapparaten. (D. P. 71909/1891) . . . . .                                                                                          | 175   |
| Sanders, R. D., in Eastbourne (Sussex, England). Neuerung an Apparaten zur Herstellung von Metalldrähten oder Metallband auf elektrolytischem Wege. (D. P. 71888/1892) . . . . .                                                      | 172   | Sievert, P., in Döhlen b. Dresden. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung gläserner Röhren (D. P. 71568/1892) . . . . .                                                                 | 175   |
| Elmore's German and Austro-Hungarian Metal Company Limited, in London und P. E. Preschlin in Schlader a. d. Sieg. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von endlosem Blech auf elektrolytischem Wege (D. P. 71750/1898) . . . . . | 178   | Freystadt, A., in Hannover. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Cathedral-Glas. (D. P. 71658/1898) . . . . .                                                                         | 176   |

|                                                                                                                                                                                              | Seite |                                                                                                                                                                                                             | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Ricklefs, R., in Berlin. Controlvorrichtung zur Bestimmung des Brennprocesses in Ziegelöfen. (D. P. 71898/1892) . . . . .                                                                    | 176   | Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von reinem p-Xyldin. (D. P. 71962/1893) . . . . .                                                                             | 179   |
| Murmann, E., in Wien. Verfahren zur Behandlung des zur Herstellung akustischer Apparate und musikalischer Instrumente zu verwendenden Holzes. D. P. 71889 1892) . . . . .                    | 176   | Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Parafuchsin und dessen Homologen. (D. P. 72082/1893) . . . . .                                                       | 180   |
| Gebr. Schmitz, in Papierfabrik Merken bei Düren (Rheinland). Einrichtung zum Einprägen von Zeichen in Papier während dessen Herstellung auf der Papiermaschine. (D. P. 71762/1892) . . . . . | 177   | Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von amidirten Alizarinfarbstoffen durch Einwirkung von Ammoniak auf Polyoxyanthrachinonderivate. (D. P. 72204/1891) . . . . . | 180   |
| Hund, G., in Dieringhausen. Verfahren zum Schnellgerben. (D. P. 71769/1892) . . . . .                                                                                                        | 178   | Knoche, G., New-York. Vorrichtung zum Keimen und Trocknen von Getreide. (D. P. 71489 1892) . . . . .                                                                                                        | 181   |
| Pickles, R. Henry, in Marple (Chester, England). Anwendung von Zuckerverbindungen des Aluminiums, Eisens oder Chroms als Beizmittel beim Färben und Drucken. (D. E. 71677/1892) . . . . .    | 178   | Wucherer, W. F., in Würzburg. Verfahren zur Herstellung von Chocolate-Figuren. (D. P. 71867 1893) . . . . .                                                                                                 | 181   |
| Higgins, Ch. M., in Firma Ch. M. Higgins & Co., in Brooklyn (Staat New-York, V. St. A.). Verfahren zur Herstellung einer Druck- und Stempelfarbe. (D. P. 71912/1892) . . . . .               | 178   | Hotz, E., in Würzburg. Cigarre mit Vorrichtung, welche dem Raucher das Ansaugen eines flüssigen Desinfections- bzw. Genussmittels beim Rauchen gestattet. (D. P. 71344/1893) . . . . .                      | 181   |
| Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Dinitroanthrachryson. (D. P. 71964/1893) . . . . .                                                    | 179   | Glaser, F. C., in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines für blinde Patronen geeigneten Pulvers aus der plastischen Masse rauchlosen oderrauchschwachen Pulvers. (D. P. 71887/1892) . . . . .              | 181   |

**Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.**

|                                                                      |                       |                                                        |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| Bosing, E. 175.                                                      | Lucius & Brüning 179. | Murmann, E. 176.                                       |
| Conedera, R. 172.                                                    | 180.                  | Pickles, R. Henry 178.                                 |
| Deutsch-Oesterreichische Mannesmann-Röhrenwerke 174.                 | Feldmann, A. 175.     | Preschlin, P. E. 174. 178.                             |
| Elmore's German and Austro-Hungarian Metal Company Limited 173. 174. | Freystadtl, A. 176.   | Ricklefs, R. 176.                                      |
| Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. 179. 180.                     | Glaser, F. C. 181.    | Sanders, R. D. 172.                                    |
| Farbwerke vorm. Meister,                                             | Grabowski, C. 175.    | Sievert, P. 175.                                       |
|                                                                      | Grambow, L. 172.      | Schmitz, Gebr. 177.                                    |
|                                                                      | Higgins, Ch. M. 178.  | Staffordshire Steel & Ingot Iron Company, Limited 171. |
|                                                                      | Hotz, E. 181.         | Tresidder, T. J. 172.                                  |
|                                                                      | Hund, G. 178.         | Walter, K. 175.                                        |
|                                                                      | Knoche, G. 181.       | Wucherer, W. F. 181.                                   |
|                                                                      | Lentz, E. A. 171.     |                                                        |
|                                                                      | Lowe, W. O. A. 171.   |                                                        |

## Sitzung vom 5. März 1894.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. Prof. Dr. Pond aus Chicago, der der Sitzung als Gast beiwohnt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Walker, J. Wallace, Leipzig;  
Heidrich, H., { Heidelberg;  
Paweck, H., {  
Luxembourg, Dr. K., { Bonn;  
Pauly, Herm., {  
Base, D.,  
Bucher, J. E., } Baltimore;  
Chamberlin, W. E., }  
Hartmann, R. N., }  
Walker, M. S., }  
Robitssek, Alfred, } Bonn;  
Pfeiffer, Paul, }  
Ley, Heinr., { Würzburg;  
Hillkowitz, G., {  
Zeynek, Dr. R. Ritter von, Wien;  
Bamberger, Heinr., }  
Goecke, W., }  
Meyer, Hans, } München;  
Reindel, Hans, }  
Scheitz, Paul, }  
Simon, Leo, }  
Sommer, R., }  
Uebel, Max, }  
Towett, H. A. D., London;  
Schwarz, Ph., Marburg;  
Nold, Aug., München;  
Brochet, André, Paris;  
Blaskopf, Karl, Zürich;



Jeller, Rud., Leoben;  
 Klamt, E.,  
 Schander, A., } Berlin;  
 Heinecke, Albert, Director d. Königl. Porzellanmanufaktur  
 Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Diamant, Julius, Währing-  
 strasse 10, IX, } Wien (durch J. Herzig  
 Pollack, Fritz, Obere Donau- } und R. Wegscheider);  
 strasse 37, II,  
 Garner, James Bert, Crawfordsville, Indiana, U. S. A.  
 (durch A. Smith und N. A. Noyes);  
 Dimroth, Otto, Arcisstr. 1, München (durch J. Thiele  
 und W. Koenigs);  
 Rubner, Prof. Dr. Max, Director des hygienischen Instituts,  
 Lützowstr. 67, Berlin W. (durch E. Fischer und F. Tie-  
 mann);  
 Weber, C. O., Kersal, Manchester (durch E. Schunck und  
 L. Marchlewski).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

730. Christomanos, A., Pharmacopoea Germanica. Editio III. (In  
 griechischer Sprache.) Athen 1893.

Der Vorsitzende:  
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
 I. V.:  
 W. Will.

## Mittheilungen.

107. C. Willgerodt: Ueber Naphtyljodidchloride und Mono-  
 jodosonaphtaline.

(Eingegangen am 22. Februar).

Die Veröffentlichung des Hrn. A. Töhl<sup>1)</sup>: »Eine neue Bildungs-  
 weise der Jodidchloride« veranlasst mich zu einer vorläufigen Mit-  
 theilung über die Naphtyljodidchloride und die davon abgeleiteten  
 Jodosverbindungen, die ich zum Theil schon im Frühling, zum Theil  
 im Sommer 1892 dargestellt habe. — So interessant die Entdeckung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2949.

des Herrn Töhl, aromatische Jodidchloride mit Hilfe von Sulfurylchlorid zu erzeugen, auch sein mag, so berechtigt ihn dieselbe doch nicht zu verschweigen, dass das Sulfurylchlorid schon längst als Chlorierungsmittel für bestimmte organische<sup>1)</sup> und anorganische<sup>2)</sup> Körper verwendet worden ist, und dass ich mir die Darstellung und Umformung aromatischer Jodchloride vorbehalten habe<sup>3)</sup>. — Hr. Töhl hätte sich also wohl auf die Darstellung der von mir bereits bekannt gegebenen Jodidchloride beschränken können<sup>4)</sup>.

Die Naphtyljodidchloride wurden in der Weise dargestellt, dass Chlor in eine mit Eis gekühlte Chloroform- oder in eine mit Wasser gekühlte Eisessiglösung der Jodide eingeleitet wurde. — Das  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorid gewinnt man am besten, wenn man nur einige Gramm des flüssigen  $\alpha$ -Jodnaphtalins in ein kleines flaches Gefäss (Krystallisierschale oder Porzellanschale) eingiesst, das Oel in einer nicht zu grossen Menge Eisessig auflöst und alsdann so lange Chlor in die mit Wasser gekühlte Lösung unter Umrühren einleitet, bis das Jodid vollständig chlorirt ist. Um das  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorid vom Eisessig zu befreien, bringe man das ganze Reaktionsgemisch auf ein Filter, sauge die feste Substanz mit Hilfe eines Saugers ab und presse sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 567: F. Allihn chlorirte mit Sulfurylchlorid Ketone und den Acetessigäther.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1736: P. Köchlin und K. Heumann chlorirten mit Sulfurylchlorid Phosphor, Arsen und Antimon; sie sagen am Schlusse ihrer Abhandlung: »Die kräftig chlorirnde Wirkung des Sulfurylchlorids kann als Beweis für seine leichte Spaltbarkeit in schweflige Säure und Chlor angesehen werden.«

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3502.

<sup>4)</sup> Anmerkung: Auch das *o*-*m*-Xyllyljodidchlorid habe ich schon im vergangenen Sommer gewonnen und bis auf die Jodoverbindung verarbeitet; ich werde die Resultate dieser meiner Forschungen später bekannt geben. — Um einem ähnlichen Vorgehen, wie das des Hrn. Töhl ist, vorzubeugen, unterlasse ich nicht, darauf hinzuweisen, dass sich Jodidchloride mit jedem Chlorierungsmittel erzeugen lassen, wenn die Lösungsmittel der Jodide und der Chlorierungsmittel, sowie die bei der Chlorirung auftretenden Nebenproducte überhaupt nicht oder doch nicht zu rasch auf die entstehenden Jodidchloride einwirken. — Man gewinnt also die Jodidchloride nicht nur dadurch, dass man Chlor in oder über aromatische Jodide oder in die Lösungen derselben, erzeugt durch organische Lösungsmittel, leitet, sondern man gewinnt dieselben auch mit Hilfe von Chlorwasser, Königswasser, Chlorkalk und Salzsäure u. s. w., wenn das Wasser nicht sofort umsetzend auf das zu erzielende Jodidchlorid einwirkt. Schliesslich sei noch bemerkt, dass man mittels Phosphorpentachlorid und Antimonpentachlorid die Jodidchloride nicht darzustellen vermag, dass sich zu der Chlorirung aromatischer Jodide also nur solche Chlorverbindungen eignen, die das Chlor leicht an das Jod der Substanz abgeben, und hierher gehört, wie Herr Töhl bewiesen hat, das Sulfurylchlorid.



schliesslich zwischen Fliesspapier. Die so erhaltene Masse ist sehr unbeständig; beginnt die Umsetzung derselben durch irgend eine Veranlassung an einem Punkte, so verbreitet sie sich rasch über die ganze Substanz, die unter Aufschäumen zu einem Oele zerfliesst. Bei gedachter Reaction des  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorides, die fast ebenso stürmisch verläuft, als diejenige, die sich einstellt, wenn man Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure einwirken lässt, entwickelt sich keine Salzsäure; da auch kein Chlorgeruch dabei wahrgenommen wurde, so scheint es nicht unwahrscheinlich zu sein, dass das Chlor, das im Jodidchlorid mit dem Jod verknüpft ist, auf das Naphtyl addirend übertragen wird. Ich habe bereits einen grösseren Theil des Oeles gesammelt, um die Natur desselben festzustellen.

Das  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorid,  $C_{10}H_7 \cdot JCl_2$ , ist eine orangefarbige oder doch sattegelbe Masse, die, wenn sie während des Chlorirens durch Umrühren der Eisessiglösung des Jodides erhalten wird, amorph erscheint. Der Zersetzungspunkt dieser Substanz wurde einmal bei  $30^\circ$ , einmal bei  $40^\circ$  und zweimal bei  $45^\circ$  gefunden; schon kleine Verunreinigungen (Stäubchen) im Schmelzpunktröhrchen scheinen die Umsetzung des  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorides einleiten zu können. Die Labilität der Substanz dürfte auch wohl der Grund dafür sein, dass sie sich nicht vollständig mit unterschwefligsaurem Natron titriren lässt.

Das  $\beta$ -Naphtyljodidchlorid wurde von mir in grösseren Mengen dadurch gewonnen, dass  $\beta$ -Jodnaphtalin in Chloroformlösung chlorirt wurde. Bei gehöriger Kühlung des in nicht zu grosser Menge angewandten Chloroforms schied sich das  $\beta$ -Naphtyljodidchlorid in Form gelber Nadeln aus; der Umsetzungspunkt desselben wurde verschieden gefunden, nämlich bei  $56-57^\circ$  und auch bei  $60-61^\circ$ ; bei längerem Erwärmen des  $\beta$ -Naphtyljodidchlorides auf  $50^\circ$  setzte es sich ebenfalls um. Dieses Jodidchlorid lässt sich mit unterschwefligsaurem Natron nicht titriren; für 0.138 g der angewandten Substanz wurden nur 1.85 cem  $\frac{1}{10}$  Normallösung beim Titriren verbraucht, ein Beweis dafür, dass sich auch bei dieser Behandlung des vorliegenden Jodidchlorides eine Umsetzung desselben einstellt, und dass nach Verlauf derselben das Chlor kein Jod mehr aus dem Jodkalium zu deplaciren vermag.

Das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin,  $C_{10}H_7 \cdot JO$ , wird zunächst in Form weisser Flocken erhalten; nach dem Trocknen erscheint dasselbe röthlich grau oder auch gelblich; um es zu reinigen, wurde es mit Aether, Chloroform oder auch mit Alkohol ausgewaschen; nach dieser Operation erscheint die Substanz fast immer gelbgrau. In keinem Falle habe ich das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin vollständig rein erhalten, wie aus den Zersetzungspunkten und Titrationsresultaten, die erhalten wurden, zu ersehen ist. Die Umsetzung vollzog sich nämlich bei  $85$ ,  $92$  und bei  $125^\circ$ . Bei der Titration des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins wurden 1) 5.02, 2) 5.2, 3) 5.4 statt 5.92 pCt. Sauerstoff ge-



funden. — Das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin löst sich etwas in Aether, Chloroform und Benzol auf, aber keines dieser Lösungsmittel ist geeignet, die Verbindung daraus rein zu gewinnen. Wasser eignet sich ebenso wenig zu seiner Reinigung; bei längerem Kochen mit Wasser tritt Umsetzung ein: die feste Verbindung verwandelt sich in ein Oel; ob letzteres das Jodonaphtalin gelöst enthält, ist noch nicht nachgewiesen worden. — Der Geruch des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins ist dem des Jodosobenzols sehr ähnlich; derselbe wird ganz besonders wahrgenommen, wenn man mit der alkoholischen Lösung die Finger benetzt; aus einer kalten alkoholischen Lösung wird es unzerstört in amorphem Zustande ausgeschieden. — Für die Darstellung des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins eignet sich vorzüglich dasjenige  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorid, das mit Hilfe von Eisessig gewonnen wird. Nach der Chlorirung versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und entfernt die Essigsäure; ist dies geschehen, so übergiesse man den Rückstand, den man in eine Flasche gebracht hat, mit einem Ueberschuss von verdünnter Natronlauge und schüttele das Gemisch von Zeit zu Zeit und zwar so lange, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und die Flocken vollständig weiss erscheinen. War das  $\alpha$ -Jodonaphtalin nicht vollständig chlorirt, so gestattet das anhängende Oel den Zutritt der Lauge zu dem Jodidchlorid nicht und man erhält statt der Jodosoverbindung schon binnen kurzer Zeit eine ölige Flüssigkeit; denselben Misserfolg bei der Darstellung des  $o$ -Jodosonaphtalins hatte ich zu verzeichnen, wenn dem Jodidchlorid bei seiner Behandlung mit Lauge noch zuviel Chloroform anhaftete.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur eine recht beständige Verbindung ist; ein Theil desselben hat sich während des ganzen Sommers gehalten. Jodosobenzol war während dieser Zeit bei derselben Temperatur in Jodobenzol übergegangen.

$\beta$ -Jodosonaphtalin wird in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie die vorhergehende Verbindung. Bei der Titration der gereinigten und getrockneten Substanz wurden 5.81 statt 5.92 pCt. Sauerstoff gefunden. — Das  $\beta$ -Jodosonaphtalin ist dem Jodosobenzol sehr ähnlich, es repräsentirt eine amorphe, gelbgraue Masse, die bei 127—128° ohne Geräusch explodirt. Chloroform, Aether, Benzol und Wasser lösen nur Spuren dieser Jodosoverbindung auf; auch Alkohol ist ein schlechtes Lösungsmittel für dieselbe. Aus der alkoholischen Lösung schied sich eine feste krystallinische Masse ab; es ist indessen nicht constatirt worden, ob dieselbe  $\beta$ -Jod- oder Jodosonaphtalin ist. In Eisessig löst sich das  $\beta$ -Jodosonaphtalin mit Leichtigkeit auf und es bildet sich dabei ein nicht sehr beständiges Acetat.

Freiburg i. B., den 21. Februar 1894.

## 108. O. Šule: Eine Erörterung.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu dem in Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 687 veröffentlichten Referate über unsere Arbeit: »Ueber einige Anwendungen<sup>1)</sup> des Raoult'schen Gesetzes bei dem Siedepunkte von Lösungen« erlauben wir uns folgende Erörterung hinzuzufügen:

Es ist gefunden worden, dass sich alkoholische Lösungen von Rhamnose zum polarisirten Lichte ganz anders verhalten als die wässrigen Lösungen; letztere zeigen eine Rechtsdrehung, erstere eine Linksdrehung. Es war daher wünschenswerth, das Verhalten beider Klassen von den genannten Lösungen auch in ebullioskopischer Hinsicht zu prüfen. Es ergab sich dabei wirklich ein merkbarer Unterschied, nämlich der, dass die methyl- und äthylalkoholischen Lösungen einen entschieden grösseren Werth für das Moleculargewicht des gelösten Körpers zeigten, als der Rhamnose in Wasser und Isopropylalkohol zukommt. Bevor dieser Beobachtung Rechnung getragen werden dürfte, wurde das Verhalten von Wasser gegen Aethyl- und Isopropylalkohol studirt. Bis zu einem gewissen Verhältnis von Aethylalkohol, resp. Isopropylalkohol wurde eine Depression der Siedepunkte der niedriger siedenden Alkohole beobachtet. Da hier also eine Uebereinstimmung des Verhaltens der beiden Alkohole stattfindet, kann man, wo sich ebullioskopisch Verschiedenheiten der betreffenden Lösungen zeigten, auf eine reelle Ursache dieser Verschiedenheiten schliessen. Da trotz der gefundenen Depression von Siedepunkt durch Wasser bei dem Aethylalkohol höhere, bei dem Isopropylalkohol normale Werthe für das Moleculargewicht der Rhamnose gefunden sind, konnten wir auf einen verschiedenen Charakter der äthylalkoholischen und isopropylalkoholischen Lösung der Rhamnose schliessen, und unter der Voraussetzung, dass die oben angeführten Prämissen über das optische Verhalten von Lösungen derselben richtig sind, eine Rechtsdrehung für die isopropylalkoholische Lösung vorhersagen. Diese Voraussetzung wurde durch das Experiment bestätigt. Die isopropylalkoholische Lösung verhält sich polariskopisch der wässrigen Lösung gleich.

Es bleibt die Frage übrig nach der Ursache dieser Erscheinung. Die Entstehung von Rhamnosalkylaten war die wahrscheinlichste und einfachste Erklärung. Rhamnosalkylate sind in alkoholischen Lösungen beständig, sie werden durch Alkohol nicht dissociirt, während Rhamnosehydrat z. B. durch Amylalkohol dissociirt wird, indem Wasser abdestillirt. Für die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Verbindungen

<sup>1)</sup> Durch ein Versehen ist in dem Titel unserer Abhandlung »Anwendungen« statt »Abweichungen« geschrieben.



von Alkoholradicalen mit der Rhamnose und von der Linksdrehung derselben in alkoholischen Lösungen können endlich mehrere Belege angeführt werden. Zuerst erwähnen wir das von B. Rayman zuerst erhaltene, in Aether lösliche Rhamnosamylat (diese Berichte 21, 2546) und neuerdings die von E. Fischer (diese Berichte 26, 2400) dargestellten condensirten Verbindungen der Alkohole mit verschiedenen Zuckerarten. Wir haben uns überzeugt, dass das nach E. Fischer (l. c.) dargestellte Aethylrhamnosid in alkoholischer Lösung wirklich eine Linksdrehung besass. Auch Jacobi (Ann. d. Chem. 272, 41) gelangte bei seiner Untersuchung über Birotation von verschiedenen Zuckerlösungen zu der Annahme, dass die betreffenden Substanzen mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen, z. B. mit Wasser Hydrate bilden. Eine Analogie zwischen Hydraten und Alkoholaten ist hier offenbar kaum verkennbar. Später gelangte zu einer ähnlichen Schlussfolgerung P. Freundler (Compt. rend. 117, Ref. 556, diese Berichte 26, 751, 923) in seiner Arbeit: »Einfluss einiger Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen«. Auch er fand, dass »zur Bestimmung der normalen Werthe von  $[\alpha]_D$  nur solche Lösungen benutzt werden können, in welchen der kryoskopischen oder ebullioskopischen Prüfung zufolge das Molekül der betreffenden Substanz unverändert enthalten ist.

Was das Verhalten der Säuren der Fettreihe und ihrer Ester in siedender Benzollösung betrifft, sollte unsere Untersuchung nur als eine Ergänzung der schon früher kryoskopisch erhaltenen Resultate betrachtet werden, ohne alle Ansprüche auf irgend welche Priorität. Wir wollten nur erforschen, ob die isologen Glieder der Säurereihen  $C_nH_{2n}O_2$  und  $C_nH_{2n-2}O_2$  (welche letztere hohe Schmelzpunkte bei gleichen Siedepunkten aufweisen) kryoskopisch sich gleich oder verschieden verhalten, und dies hat vor uns unter diesem Gesichtspunkte niemand gethan.

Es soll endlich wegen der Meinung von G. Baroni (Gazz. chim. 23, 2, 249), als wenn die von uns beobachteten Anomalien auf eine Nichtberücksichtigung der Barometercorrection zurückzuführen seien, ausdrücklich bemerkt werden, dass bei jeder Versuchsreihe die Constanz des Barometerstandes controlirt wurde.

## 109. F. Herrmann: Ueber das Chloraurat des Silbers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]

(Eingeg. am 28. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu den wenigen gut charakterisirten und beständigen Verbindungen des Goldes gehört die Reihe von Salzen, welche die Goldchloridchlorwasserstoffsäure,  $\text{AuCl}_4\text{H}$ , bei Vertretung des Wasserstoffatoms durch positive Metallatome liefert. Diese Substanzen, welche mit einem wohl nicht untadelhaft gebildeten Namen als Chloraurate bezeichnet werden, sind als atomistische Verbindungen und nicht als Doppelsalze aufzufassen. Unter der Zahl der beschriebenen Chloraurate wird dasjenige des Silbers vermisst, obwohl die Existenz einer solchen Verbindung, die Vereinigung eines unlöslichen Chlorides mit einem zerfliesslichen, ein gewisses Interesse für sich beanspruchen dürfte. P. Schottländer<sup>1)</sup> versuchte vergeblich diese Verbindung darzustellen und zwar durch Einwirkung von Silbercarbonat auf die Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Dennoch gelingt es leicht, den gewünschten Körper nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren zu erhalten.

4 Gewichtstheile metallisches Gold werden in Königswasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer festen Masse von wasserhaltiger Goldchloridchlorwasserstoffsäure geseht. Alsdann fügt man eine Lösung von 1 Gewichtstheil Silber in verdünnter Salpetersäure hinzu. Hierbei scheidet sich das Chlorsilber in seiner gewöhnlichen Form in der gelben Flüssigkeit ab. Nach Hinzugabe von etwa 10 Gewichtstheilen concentrirtester Salpetersäure (spec. Gewicht = 1.5) wird die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt. Mit vorschreitender Verdampfung färbt sich das am Boden des Gefässes befindliche Chlorsilber allmählich lebhaft roth. Es wird bis zu fast völligem Aufhören der Entwicklung saurer Dämpfe eingeengt und darauf zu wiederholten Malen mit erneuten Mengen höchst concentrirter Salpetersäure auf ein ganz geringes Volumen eingedampft, wobei der Bodensatz häufig umgerührt werden muss. Zweckmässig setzt man der zur Verwendung kommenden Salpetersäure Sparen von concentrirter Salzsäure zu (um die Bildung von Goldchlorür zu vermeiden). Schliesslich ist die ganze Masse des Chlorsilbers in ein homogenes, schweres, krystallinisches Pulver umgewandelt. Dasselbe wird durch Absaugen über Asbest von der Mutterlauge getrennt, mit concentrirter Salpetersäure gewaschen und alsdann im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Die letzten Spuren von anhängender Salpetersäure können durch Erwärmen der Substanz im Luftbade auf 60—80° verjagt werden. Die Umwandlung des Chlorsilbers in ein krystallinisches Product kann wohl nur dadurch erklärt werden, dass sich dieses Chlorid zeitweilig

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 313.



in Lösung befindet. In der That ist eine Lösung von Goldchlorid, besonders im concentrirten Zustande, gleich den Lösungen anderer Metallchloride befähigt, nachweisbare, wenn auch nur sehr geringe Mengen von Chlorsilber aufzunehmen. Deshalb ist ein Ueberschuss von Gold bei der Darstellung des Körpers unbedingt nothwendig.

Das auf beschriebene Weise erhaltene Präparat ist das Chloraurat des Silbers,  $\text{AuCl}_4\text{Ag}$ . Es besteht aus feinen, discreten Nadeln von diamantartigem Glanz. Ihre Farbe ist ein sehr ins Rothe spielendes Orange. Unter dem Mikroskope erscheinen die Nadeln als ziemlich langgestreckte Prismen, welche durch pyramidale oder domatische Flächen begrenzt sind und im durchfallenden Licht eine fast rein gelbe Farbe besitzen. Ebenso erscheint das feine Pulver des Salzes gelb mit einem Stich ins Bräunliche. Das Salz ist in geschlossenen Gefässen und in trockener Luft vollkommen lichtbeständig. In feuchter Luft läuft es im directen Sonnenlicht oberflächlich mit dunkler Bronze-farbe an. Es kann, ohne merklichen Gewichtsverlust zu erleiden, längere Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung kann mit Genauigkeit nicht bestimmt werden. Bei ungefähr  $230^\circ$  verflüssigt sich das Salz zu einer dunkelbraunen Schmelze, welche nicht krystallinisch erstarrt und an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Es scheint also beim Schmelzen der Verbindung Zersetzung in ihre Componenten stattzufinden. Von Wasser wird das Salz langsam und auch beim Erhitzen nur schwierig vollständig in neutrales Goldchlorid,  $\text{AuCl}_3$ , und ungelöst bleibendes Chlorsilber zersetzt. Augenblicklich und vollständig erfolgt die Zersetzung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Regenerirung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Bei Einwirkung von Ammoniak wird umgekehrt Chlorsilber in Lösung gebracht, während das Gold in ungelöstem Zustande als Knallgold zurückbleibt.

Zum Zweck der Analyse wurde ein Theil des Salzes mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das Chlorsilber gewogen und im Filtrate das Gold mittels Ammoniumoxalat gefällt. Ein anderer Theil wurde mit Zinkstaub und einigen Tropfen Schwefelsäure erwärmt und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber gefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{AgCl}_4\text{Au}$ .

Procente: Au 44.0, Ag 24.2, Cl 31.8.

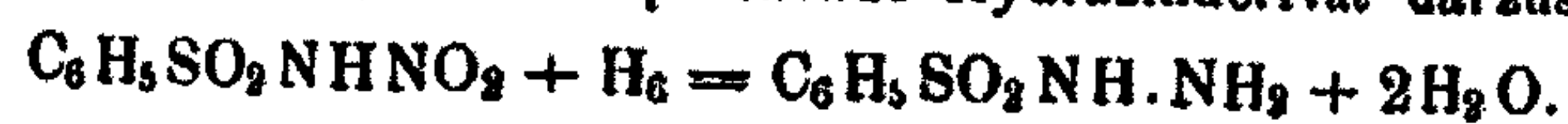
Gef. » » 42.1, 42.6, » 24.6, 25.0, » 31.5.

Aus diesen Zahlen geht wohl ohne Zweifel hervor, dass die Zusammensetzung des Salzes der aufgestellten Formel entspricht. Das nicht sehr scharf stimmende Resultat findet seine Erklärung in dem Umstande, dass beim Verdunsten der concentrirten Salpetersäure schliesslich eine wasserhaltigere Säure zurückbleibt, wodurch eine minimale Zersetzung hervorgebracht wird, die den Gold- und Chlor-gehalt herabmindernd, den Silbergehalt erhöhend beeinflusst.

## 110. O. Hinsberg: Einige Derivate des Benzolsulfamids und -Hydrazins.

(Eingegangen am 3. März.)

Vor einiger Zeit machte ich der Gesellschaft Mittheilung<sup>1)</sup> über das beim Eintragen von Benzolsulfamid in Salpeterschwefelsäure entstehende Benzolsulfonitramid  $C_6H_5SO_2NHNO_2$ . Im Anschluss an diese frühere Untersuchung ist in den vorliegenden Zeilen das Verhalten des Benzolsulfamids gegen salpetrige Säure und gegen Diazobenzolchlorid beschrieben. Ferner habe ich die Redaction des Benzolsulfonitramids einer nochmaligen Prüfung unterzogen, namentlich in der Absicht, das entsprechende Hydrazinderivat darzustellen:



Die üblichen Redactionsmittel, Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure führen, wie schon früher erwähnt, nicht zu diesem Ziele; dagegen gelingt es leicht das Benzolsulfohydrazin nach der Thiele'schen Arbeitsweise herzustellen und in Form der Benzaldehydverbindung zu isoliren. Bevor ich zur Darlegung des thatsächlichen Materials übergehe, erlaube ich mir noch auf einen Irrthum aufmerksam zu machen, der sich in meine oben erwähnte Abhandlung eingeschlichen hat; es wurde dort erwähnt, das Benzolsulfonitramid sei als erster Repräsentant der Nitramide mit freiem Imidwasserstoff zu betrachten. Diese Darstellung ist falsch, denn Herr Professor Franchimont hat bereits im Jahre 1889 im Laufe seiner schönen Untersuchungen über Nitramide, Substanzen von der Formel  $RNH.NO_2$  z. B. das Methylnitramid<sup>2)</sup> hergestellt und untersucht.

### Benzolsulfamid und salpetrige Säure.

Versuch bei 15°. 3.2 g Benzolsulfamid wurden in 200 ccm Wasser suspendirt mit der berechneten Menge Natriumnitrit (1 Mol. auf 1 Mol. Amid) und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es machte sich sofort eine Entwicklung farbloser Gase bemerkbar, welche ca. 24 Stunden lang anhielt; nach Ablauf dieser Zeit war alle salpetrige Säure verschwunden; die Flüssigkeit wurde nun erwärmt und filtrirt, wobei ein weisser krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Rückstand blieb, der aus Dibenzolsulfonhydroxylamin  $(C_6H_5SO_2)_2NOH$  (Dibenzsulfohydroxameäure von Königs) bestand. Ausbeute ca. 0.8 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1092. Das dort erwähnte Phenylnitramid ist seither von Bamberger näher untersucht worden. Die Erwartung, dass Acetamid in eine Nitroverbindung überführbar sei, hat sich nicht bestätigt.

<sup>2)</sup> Recueil d. trav. chim. 8, 295.



Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NS_2O_6$ .

Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.42.

Das Filtrat schied beim Eindampfen noch beträchtliche Mengen von unverändertem Benzolsulfamid aus (ca. 0.9 g) und enthielt ausserdem benzolsulfosaures Natrium.

Versuch bei  $35^{\circ}$ . Angewendete Gewichtsmengen wie oben; nach Verlauf einer Stunde war die Reaction beendet. Ausbeute an  $(C_6H_5SO_2)_2NOH$  0.5 g, unverändertes Benzolsulfamid 0.35 g. Der Rest des Benzolsulfamids wird in Benzolsulfosäure umgewandelt; anderweitige Stickstoffverbindungen ( $NH_2OH$ ) sind nicht vorhanden.

Durch Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure wird die Ausbeute an Dibenzolsulfohydroxylamin etwas erhöht; ebenso wenn man die salpetrige Säure im Ueberschuss anwendet. Aus dem Angeführten geht hervor, dass salpetrige Säure und Benzolsulfamid nach folgenden Gleichungen auf einander einwirken:



Das Mengenverhältniss der Reactionsproducte wird von der Temperatur und der Art der Säure, sowie von der Menge des zugesetzten Nitrits beeinflusst.

#### Benzolsulfamid und Diazobenzolchlorid.

Man löst Benzolsulfamid in der berechneten Menge Natronlauge (1 Mol. Benzolsulfamid auf 1 Mol.  $NaOH$ ) auf, setzt überschüssige Sodalösung hinzu und lässt nun unter Eiskühlung eine salzsaure Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) zufließen. Der sofort ausfallende, aus hellgelben Nadelchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen; er ist in diesem Zustande bereits analysenrein:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5SO_2NHN_2C_6H_5$ .

Procente: N 16.09.

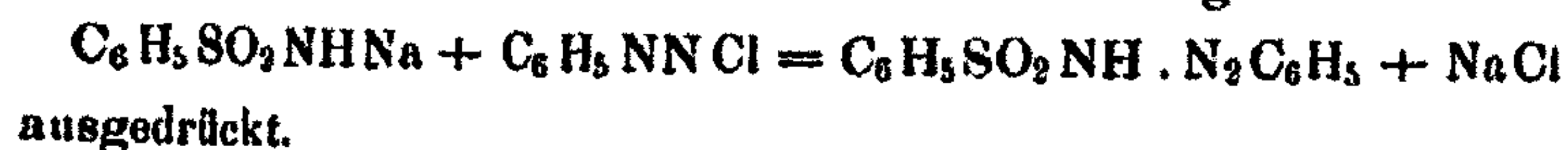
Gef. » » 15.63.

Benzolsulfodiazobenzolamid,  $C_6H_5SO_2NH.N:NC_6H_5$ , schmilzt bei ca.  $102^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Die Verbindung ist kaum löslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in verdünnter kalter Natronlauge. Beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln wird sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Von den Zerlegungen des Stoffes wurde diejenige, welche beim Kochen mit

<sup>1)</sup> Man wird finden, dass die Quantität des unverändert gebliebenen Benzolsulfamids bei Vers. 1 und 2 etwas grösser ist, als diese beiden Gleichungen verlangen. Ich behalte mir zur Aufklärung dieses Umstandes noch genauere quantitative Versuche vor.

verdünnter Essigsäure eintritt, näher untersucht; man erhielt als Spaltungsproducte Benzolsulfamid, Phenol, Stickstoff und kleine Mengen einer nicht näher untersuchten harzigen Substanz. Analog scheint die Zersetzung beim Kochen mit Mineralsäuren und Alkalien zu verlaufen.

Die Diazoamidverbindung giebt mit Brom ein beständiges Additionsproduct. Bei Versuchen, die Substanz zu hydriren, trat stets Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzolsulfamid ein. Ihre Entstehung wird wohl zweifelsohne durch die Gleichung:



#### Reduction von Benzolsulfonnitramid.

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür oder von Zinnstaub und Natronlauge auf Benzolsulfonnitramid wird die Reduction stets bis zur Abspaltung des einen Stickstoffatoms in Form von Ammoniak und Bildung von Benzolsulfamid fortgeführt.

Die Darstellung des Benzolsulfohydrazins gelingt aber leicht, wenn man wie folgt verfährt:

20 g des Kalisulzes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{K} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$  werden mit 20 g Zinkstaub verrieben und in ca. 200 ccm Wasser suspendirt; man fügt sodann im Verlauf etwa einer halben Stunde 10 ccm Eisessig in kleinen Portionen hinzu und sorgt durch Einwerfen von Eisstückchen in die Flüssigkeit für gute Kühlung, sowie durch Umschütteln für stete Mischung der Componenten. Nach Verlauf von weiteren 2 Stunden, während welcher man öfter umgeschüttelt hat, filtrirt man von dem zinkhaltigen Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction. Der nach einiger Zeit ausfallende, übrigens geringe Niederschlag besteht aus der Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{NOH}$ ; wie die Eigenschaften der Substanz sowie die folgende Analyse beweisen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_5$ .

Procents: N 4.47, C 46.01, H 3.51.

Gef. » » 4.54, » 45.76, » 4.17.

Schüttelt man das salzsaure Filtrat mit etwas Benzaldehyd, so entsteht alsbald ein krystallinischer, meistens etwas gelb gefärbter Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren in farblose Nadelchen vom Schmp.  $110^\circ$  verwandelt wird. Wie die Analyse ergibt, liegt die Benzalverbindung des Benzolsulfohydrazins:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$  vor:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$ .

Procente: C 60.0, H 4.62, N 10.77.

Gef. » » 60.05, » 5.06, » 10.8.



Die Benzaldehydverbindung des Benzolsulfonhydrazins ist leichtlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, kaum löslich in Wasser. Sie wird beim Kochen mit conc. Salzsäure und mässig verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung von Benzaldehyd zerlegt, gleichzeitig wirkt aber die Hydrazingruppe reducirend auf die  $\text{SO}_2$ -Gruppe des Benzolsulfonrestes ein, denn es entstehen reichliche Mengen von Phenylmercaptan, welche durch den Geruch und die üblichen Reagentien leicht nachweisbar sind. Alkalien wirken bei Temperaturen bis zu  $100^\circ$  nicht spaltend auf die Benzalverbindung ein, sondern geben nur zur Bildung von leichtlöslichen Salzen Veranlassung. Die Herstellung des freien Benzolsulfonhydrazins stösst demnach auf Schwierigkeiten und konnte bisher nicht verwirklicht werden.

Die Ausbeuten an Benzolsulfonhydrazin resp. dessen Benzaldehydverbindung sind nach dem vorliegenden Verfahren recht gering und betragen nur einige Procent vom Ausgangsproduct. Die Hauptmenge desselben wird bei der Reduction in Benzolsulfamid, Ammoniak und Benzolsulfinsäure umgewandelt. Die letztere Verbindung findet sich neben Benzolsulfamid in Form ihres Zinksalzes in reichlicher Menge in dem zinkhaltigen Niederschlage, welcher sich in der Reductionsflüssigkeit absetzt.<sup>1)</sup> Benzolsulfamid, benzolsulfinsaures Zink und Ammoniak lassen sich ferner in den Mutterlaugen, die nach dem Abfiltriren der Benzalverbindung verbleiben, leicht nachweisen.

#### Dibenzolsulfonhydrazin.

Es ist mir nicht gelungen, durch Schütteln der wässrigen Lösung des Benzolsulfonhydrazins, wie sie bei der Reduction des Benzolsulfonitramids erhalten wird, mit Kalilauge und Benzolsulfchlorid die dibenzolsulfonirte Verbindung herzustellen. Dieselbe entsteht aber leicht, wenn man vom käuflichen Hydrazinsulfat ausgeht. Man löst das Sulfat zu diesem Zwecke in möglichst wenig heissem Wasser, fügt unter Abkühlung concentrirte Kalilauge in Ueberschuss hinzu und giebt dann allmählich unter Abkühlung und Umschütteln etwas mehr wie die berechnete Menge Benzolsulfchlorid zu der Lösung. Die Reactionsmasse wird mit soviel Wasser übergossen, dass Alles in Lösung geht und dann vorsichtig mit Salzsäure gefällt. Das sich abscheidende Dibenzolsulfonhydrazin wird zur Reinigung aus Eisessig unkrytallisirt. Es bildet weisse Nadeln, die beim langsamen Erhitzen bei ca.  $245^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser kaum, in Alkohol nur schwer löslich; am leichtesten wird sie von heissem Eisessig aufgenommen.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich reagirt ein Theil der Benzolsulfinsäure mit salpetriger Säure, welche leicht bei der Reduction entstehen kann, und giebt so zur Bildung des oben erwähnten Dibenzolsulfhydroxylamins Veranlassung.

Analyse: Ber. für  $N_2H_2(C_6H_5SO_2)_2$ .

Procente: C 46.15, H 3.85, N 8.97.

Gef. \* » 46.24, » 4.25, » 9.0.

Mit Kalilauge bildet das dibenzolsulfonirte Hydrazin in der Kälte ein Salz, welches in überschüssiger Kalilauge schwer löslich ist und eine deutlich gelbe Farbe besitzt. Beim Erwärmen zersetzt sich dieses Salz in eigenthümlicher Weise unter Bildung von Benzolsulfinsäure und Stickstoff. Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird kein Nitramid gebildet; die Verbindung giebt vielmehr ihren Stickstoff als solchen ab; als zweites Reactionsproduct entsteht dabei ein schwerlöslicher stickstofffreier Körper, welcher sich in Alkalien unter Bildung von Benzolsulfinsäure auflöst.

Genf, Universitätslaboratorium.

### III. Joh. Pinnow und G. Pistor:

#### Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Nitrosokörper.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 5. März.)

In einer früheren kurzen Mittheilung (diese Berichte 26, 1313) haben wir gezeigt, dass Nitrosodimethylanilin von Formaldehyd reducirt wird zu Tetramethyldiamidoazoxybenzol und zu Amidodimethylanilin, welches Letzteres mit der bei dieser Reaction auftretenden Ameisensäure zu einem Formylderivat zusammentritt. Für die reducirende Eigenschaft der Aldehyde, die anorganischen Körpern gegenüber häufig beobachtet war, lassen sich aus dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen nur wenige Beispiele vorführen. Hierhin gehört die Reduction der organischen Säuren zu Aldehyden bei der Destillation ihrer Kalksalze mit ameisensaurem Calcium, die Darstellung zumal aromatischer Alkohole aus den zugehörigen Aldehyden auf Kosten der Hälfte der Substanz durch Einwirkung von Kali, die Entstehung von Trimethylamin- und Formodimethylaminsulfat aus Formaldehyd und Ammoniumsulfat, wie Plöchl<sup>1)</sup> gefunden, und die Bildung von Methylchlorid und Ameisensäure aus Trioxymethylen und Salzsäure bei 100° nach Tischtschenko<sup>2)</sup>.

Auch werden nur Nitrosokörper von Aldehyden reducirt. *p*-Nitrosodimethylanilin wird von Formaldehyd selbst bei 160° nicht verändert, wie Schmelzpunkt und Eigenschaften des wiedergewonnenen Productes

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2117.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 15, 321.



zeigten neben dem Umstande, dass Druck in der Röhre nicht vorhanden war. Bei 200° tritt Abspaltung von Dimethylamin und Verharzung ein.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Formylamido- dimethylanilin.

Wir hatten nun seiner Zeit, als die Constitution des Formylderivates noch nicht erschlossen war, zur Aufklärung desselben die Darstellung einiger Derivate versucht und zwar zunächst die Einwirkung von Jodmethyl studirt, da sich ja ein wohlcharakterisirtes Quecksilberdoppelsalz erhalten liess. Jodmethyl und Formylamidodimethylanilin wirken bereits beim Zusammengeben stark auf einander ein. Das Reactionsproduct ist aber kein einheitlicher Körper und auch durch wiederholte Einwirkung von Jodmethyl auf die von Neuem gepulverte Substanz liess sich ein solcher nicht gewinnen. Als in ätherischer Lösung gearbeitet wurde, um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen, resultirte nur unverändertes Ausgangsmaterial, wie die Stickstoffbestimmung zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O$ .

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.31.

Endlich wurde eine methylalkoholische Lösung des Formylkörpers mit Jodmethyl in einer Druckflasche 8 Stunden auf 100° erhitzt, und zwar wurde vom Jodmethyl ein Ueberschuss angewandt (10 g auf 3 g Base), da sich bei den ersten Versuchen gezeigt hatte, dass bei Anwendung äquimolecularer Mengen die Reaction nicht völlig durchgeführt wurde. Nur durch mehrfache fractionirte Krystallisation liess sich auch dieses Mal ein reiner Körper gewinnen. Derselbe war leicht löslich in Wasser, und färbte sich seine Lösung bald blau. Aus Alkohol wurde er in fast weissen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 265° schmolzen. Die Analyse gab auf die Formel  $C_{11}H_{19}N_2J$  stimmende Werthe.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_2J$ .

Procente: C 48.14, H 6.21, N 9.15, J 41.50.

Gef. » » 42.56, 42.92, » 6.58, 6.48, » 8.98, » 42.13.

Der Körper war somit das bereits von Wurster<sup>1)</sup> aus Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und Jodmethyl erhaltene Pentamethylphenylendiaminjodid. Das Jodmethyl hatte also ebenso wie Salzsäure die Formylgruppe abgespalten. Auch bei Anwendung äquimolecularer Mengen war das Ergebniss kein wesentlich anderes. Die bei 168° schmelzenden Nadeln erwiesen sich als Trimethylphenylendiaminjodid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 526.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}N_2J$ .

Procente: C 88.95, H 5.39, N 10.07.

Gef. » » 89.17, » 5.29, » 10.05.

Ein Jodmethyladditionsproduct ist somit nicht existenzfähig.

#### Salpetrige Säure und Formylamidodimethylanilin.

In die gut gekühlte Lösung von 1 Th. Formylamidodimethylanilin in etwa 20 Th. Essigsäure von 20 pCt. wurden allmählich 2 Theile Natriumnitrit eingetragen. Das nach einigem Stehen vollkommen abgesetzene rothe Pulver giebt beim Umkrystallisiren aus Wasser lange glänzende Nadeln vom Schmp.  $86^\circ$ . Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Chloroform, heissem Benzol, Aether und Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, Aether und Wasser. In Eisessig löst sich der Körper leicht, fällt jedoch auf Zusatz von Wasser wieder aus. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction wurde nicht erhalten, vielmehr war, wie schon des öfteren in ähnlichen Fällen <sup>1)</sup> beobachtet, eine Nitrogruppe eingetreten, wie die Analyse zeigt.

Analyse: Ber. für  $CHONHC_6H_4NO_2N(CH_3)_2$ .

Procente: C 51.67, H 5.27, N 20.10.

Gef. » » 51.74, » 5.56, » 20.51.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, konnte die Formylgruppe durch Kochen mit Salzsäure abgespalten und nach der Diazotirung durch Kochen mit absolutem Alkohol oder durch Eintragen einer Zinnoxidnatriumlösung *m*- oder *o*-Nitrodimethylanilin erhalten werden, von denen das erste bereits von A. Groll <sup>2)</sup> dargestellt ist. Der Versuch führte nicht zum Ziele, ebensowenig wie es neuerdings Gattermann <sup>3)</sup> gelingen wollte, aus dem Nitroamidobenzyltoluol die Amidogruppe auf diese Weise zu entfernen.

Da aber bei der Reduction unseres Nitroamidodimethylanilins nur zwei Dimethyltriamidobenzole mit den Stellungen ( $NH_2, NH_2, N$ ) (1.2.4) und (1.3.4) in Frage kommen konnten, von denen das eine bekannt war, so musste auf diese Weise die Stellung der Nitrogruppe aufzuklären sein. Es haben nämlich Wurster und Sendtner <sup>4)</sup> durch Reduction des Nitrodimethyl-*p*-phenyldiaminoxamäthans mit Zinn und Salzsäure eine Base vom Sdp.  $298^\circ$  erhalten, die sie auch aus dem Mertens'schen Dinitrodimethylanilin darstellten. Nun weist freilich Mertens <sup>5)</sup> den Substituenten seines Dinitrodimethylanilins die Stellungen ( $NO_2, NO_2, N[CH_3]_2$ ) (1.3.4) zu, da selbiges durch

<sup>1)</sup> Wurster und Sendtner, diese Berichte 12, 1805; Wurster und Schobig, diese Berichte 12, 1811; Niementowski, diese Berichte 20, 1888. M. Uibrig, Inauguraldissert. 1892, 17. Ed. Koch, diese Berichte 20, 2459.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 198.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1855.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 1806.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 2123.



Kali in Dimethylamin und  $\alpha$ -Dinitrophenol gespalten wird, wonach im Reductionsproducte die Amidgruppen in *m*-Stellung zu einander sich befinden müssen. Wurster und Sendtner geben hingegen ihrer Base die Constitution  $\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  1.2.4. Dieselben haben ferner durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Monacetyl-derivat bekommen, welches in seinem Krystallwasser bei  $82^\circ$  schmilzt, bei  $120^\circ$  fest wird und wieder wasserfrei bei  $153^\circ$  schmilzt.

Durch Reduction des Nitroformylamidodimethylanilins mit Zinn und Salzsäure erhielten wir unter gleichzeitiger Abspaltung der Formylgruppe ebenfalls eine Base der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ :

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3$ .

Procente: C 63.57, H 8.61, N 27.82.

Gef. » » 63.79, » 8.95, » 27.96.

Dieselbe wich zwar in ihrem Siedepunkte ( $289^\circ$ ) von den Angaben Wurster und Sendtner's ab, stimmte jedoch in ihrer leichten Oxydirbarkeit, ihrer Löslichkeit in Wasser und den Schmelzpunkten ihres Acetylderivates mit jenen überein. Zur Controle wurde sie auch aus dem Merten'schen Dinitrodimethylanilin dargestellt und daraufhin mit der Wurster-Sendtner'schen Base identisch befunden. Die Nitrogruppe ist demgemäss in die *o*-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe eingetreten.

#### Methyläthylacetylamidophenylamidin.

Das Acetylderivat des Dimethyltriamidobenzols entsteht bereits beim Zusammengeben von Base und Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Wenn man jedoch nach Wurster und Sendtner's Vorgang einige Zeit am Rückflusskühler kocht und zwar unter Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid (4 Th. auf 1 Th. Base), so lässt sich nach dem Verdünnen der Reductionsmasse durch Kali ein Körper abscheiden, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser Blättchen bildet vom Schmp.  $238.5^\circ$ . Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, mässig in heissem Wasser, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Chloroform, Aether und Ligroin. Der Körper enthält 1 Molekül Krystallwasser, das er erst beim Trocknen bei  $110$ — $120^\circ$  abgibt. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung ergaben die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + \text{aq}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 65.02, — H 6.40, — N 20.69, —

Gef. » » 64.75, 65.03, » 6.44, 6.58, » 20.66, 20.69.

Wasserbestimmung: Ber. Proo.:  $\text{H}_2\text{O}$  8.14; Gef. 8.09.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig:

Ber. 203; Gef. 187.

Nach Untersuchung des bei  $226^\circ$  schmelzenden Pikrates lag eine einsäurige Base vor:





der Methylamino-Gruppe und der zu ihr in *o*-Stellung befindlichen Amidogruppe ein.

Aus dem oben beschriebenen Methyläthylacetylamidophenylamidin lässt sich durch Kochen mit alkoholischem Kali die Acetylgruppe nicht abspalten, leicht dagegen durch Salzsäure von 1.19 spec. Gew. Die freie Base, durch Kali abgeschieden und durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform der wässrigen Lösung entzogen, hinterbleibt beim Verdunsten desselben in weissen, im Gegensatz zu anderen aromatischen Diaminen an der Luft recht beständigen Blättern. Dieselben sind leicht löslich in Essigäther, Chloroform, Alkohol und heissem Wasser, mässig in kaltem Wasser und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und Aether. Der Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisirten Substanz liegt bei 76°. Unter gewöhnlichem Druck ist die Base nicht unzersetzt destillirbar; Ammoniak tritt hierbei in reichlicher Menge auf. Obschon dem *p*-Amidodimethylanilin analog constituirt, giebt dieselbe nicht die Methylenblaureaction. Das Studium der Base, die sich durch Einführung einer Amidogruppe von den Ladenburg'schen Aldehyd-basen ableitet, wird fortgesetzt.

#### Einwirkung von Paraformaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

Um festzustellen, welche Rolle das Wasser der 40 pCt. Formaldehydlösung bei der Reaction mit Nitrosodimethylanilin spielt, wurde ein inniges Gemenge von 7 g Paraformaldehyd und 10 g Nitrosodimethylanilin auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction verlief gleichfalls in stürmischer Weise und in der dunkelbraun gefärbten Masse liessen sich gelbe Kryställchen erkennen. Da aber auf Wasserzusatz völlige Verharzung eintrat, wurde unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse des Azoxykörpers Alkohol zugefügt. Die nunmehr gut abgeschiedenen gelben Krystalle erwiesen sich, in üblicher Weise gereinigt, als Tetramethyldiamidoazoxybenzol. Aus der alkoholischen Lösung wurde, wenschon der beträchtlichen Harzmengen wegen schwierig, auch das andere Reactionsproduct, das Formylamidodimethylanilin isolirt, welches durch Schmelzpunkt, Verhalten zu Lösungsmitteln und sein Quecksilberdoppelsalz charakterisirt wurde. Das Wasser übt demnach nur durch die Verdünnung einen Einfluss aus, indem dadurch die Heftigkeit der Reaction gemässigt und die Schmierbildung vermindert wird.

#### Einwirkung von Acetaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

Es war zu ermitteln, ob die Aldehydgruppe allgemein der Nitrosogruppe gegenüber eine reducirende Wirkung ausübt, und daher wurde auch die Einwirkung sowohl von gewöhnlichem Acetaldehyd

als auch von Paraldehyd auf Nitrosodimethylanilin unter den mannigfaltigsten Bedingungen studirt. Die Temperatur, das Mischungsverhältniss, das Verdünnungsmaterial wurde abgeändert, aber im Grunde ohne wesentlichen Erfolg. Die Reaction verläuft viel träger, es tritt leichter Verschmierung ein, und wenn sich schon bedeutende Harzmengen gebildet hatten, konnte neben Aldehyd noch unverändertes Nitrosodimethylanilin nachgewiesen werden. Zwar wurde immer der Azoxykörper erhalten, zumal beim Arbeiten in alkoholischer Lösung, und dieser wurde auch durch seinen Schmelzpunkt, allgemeines Verhalten und eine Analyse charakterisirt.

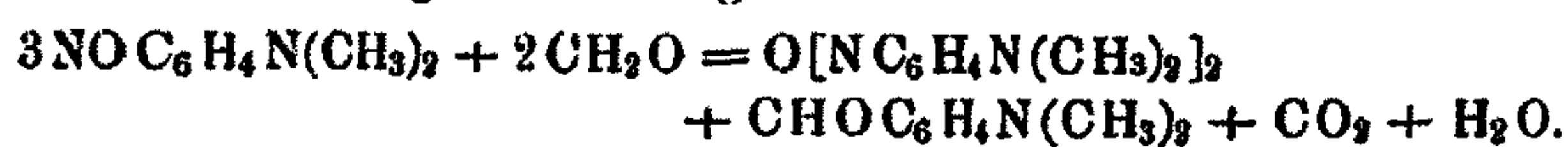
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O$

Proc. C 67.60, H 7.04

Gef. » » 68.07, » 7.20.

Das erwartete Acetylamidodimethylanilin war weder selbst noch mittels seiner Spaltungsproducte mit Sicherheit nachzuweisen.

Danach kommt allein dem Formaldehyd die Eigenschaft zu, die Nitrosogruppe zur Amidogruppe zu reduciren, und üben die anderen Aldehyde, die nur ein oxydirbares Wasserstoffatom enthalten, eine wässrigere Wirkung aus. Dann rührt wohl auch die Ameisensäure bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin von der Bildung des Azoxykörpers her und wären die seiner Zeit angegebenen Gleichungen in die folgende zusammenzufassen:



Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich ein wenig mehr Azoxykörper und demgemäss Ameisensäure bildet, als dieser zusammengezogenen Gleichung entspricht, musste doch stets der Rest der Base nach dem Fällen mit Kochsalz durch Alkali in Freiheit gesetzt werden.

#### Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylamin.

Für das Nitrosodimethylanilin war noch ein Körper zu substituiren, der die bei der Reaction in Betracht kommende Gruppe an Stickstoff gebunden enthielt, z. B. das Nitrosodimethylamin. Während 16 Stunden wurde Nitrosodimethylamin (10 g), 40 pCt. Formaldehydlösung (20 g) und Methylalkohol (15 g) — letzterer Zusatz diente nur zur Mischung der Substanzen — auf  $160^\circ$  erhitzt; beim Erhitzen auf  $130^\circ$  war keine Einwirkung wahrzunehmen.

Der beträchtliche, im Rohre vorhandene Druck rührte nur von Kohlensäure her; Stickstoff oder, wie bei der Reduction von Nitrosaminen mit Zinn und Salzsäure, Stickoxyd war nicht vorhanden. Dies ging aus der völligen Absorption des gasförmigen Röhreninhaltes durch Kalilauge hervor, wenn vor dem Zuschmelzen die Luft durch Kohlensäure verdrängt war. Eine Reduction der Nitrosogruppe auf Kosten des Formaldehyds hatte somit auch bei diesem Versuche statt-



gefunden. Die Allgemeinheit der Reaction war dargethan. Aber ausser unveränderter Substanz konnte aus dem flüssigen Antheile kein wohl charakterisirter Körper gewonnen werden. Auch Spaltungsproducte, wie Ammoniak, asymmetrisches Dimethylhydrazin und Ameisensäure waren durch Behandlung der Masse mit Kali oder verdünnter Schwefelsäure nicht zu isoliren.

**112. Martin Krüger: Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten nach der Kjeldahl'schen Methode.**

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach F. W. Dafert<sup>1)</sup> lassen sich die stickstoffhaltigen Körper hinsichtlich einer allgemeinen Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode in zwei Gruppen theilen:

1) in solche, welche ohne Vorbereitung (Reduction) nach der Methode untersucht werden können; hierzu gehören die Amine, Ammoniumverbindungen, die Pyridin- und Chinolin-Körper, die Alkaloide und Bitterstoffe, die Eiweisskörper und verwandte Substanzen.

2) in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen, wie Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Amidoazoverbindungen, Hydrazine, ferner die Verbindungen der Salpeter- und salpetrigen Säure; d. h. alle jene Verbindungen, in deren Molekül Stickstoff mit Sauerstoff oder mit einem zweiten Stickstoffatome verbunden ist.

Eine allgemeine anwendbare Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den Körpern der 2. Gruppe fehlt bisher gänzlich; und da die Vorbereitung, welcher dieselben zu unterwerfen sind, voraussichtlich nur in einer Reduction, d. h. in einer Ueberführung in die Körper der ersten Gruppe bestehen wird, so ist klar, dass vor allem eine bequeme und in allen Fällen sichere Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den zur letzteren Gruppe gehörigen Verbindungen gefunden werden muss, ehe man an eine Ermittlung des Stickstoffgehaltes von Körpern der 2. Gruppe nach der Kjeldahl'schen Methode denken kann.

Die einzige der zahlreichen, bisher veröffentlichten Modificationen der Kjeldahl'schen Methode, welche selbst bei den schwer zerstörbaren Derivaten der Pyridin- und Chinolinreihe gute Resultate liefert, ist nach den mitgetheilten Beleganalysen die von C. Arnold und

<sup>1)</sup> Landwirthschaftl. Versuchstationen 34, 311.

K. Wedemeyer<sup>1)</sup> angegebene. Sie ist eine Combination des Verfahrens von Arnold und von Gemming<sup>2)</sup> und besteht darin, dass man die zu analysirende Substanz mit 40 g Schwefelsäure, 20 g Kaliumsulfat, 1 g Kupfersulfat und 1 g Quecksilberoxyd zerstört.

Bei der ursprünglichen Kjeldahl'schen Methode sowohl, wie bei allen ihren Modificationen fällt die Hauptarbeit bei der Zerstörung der organischen Substanzen der Schwefelsäure selbst zu, deren Wirkung nach Dafert<sup>3)</sup> auf ihrer wasserentziehenden Kraft, auf ihrem Oxydationsvermögen und auf dem Reduktionsvermögen der aus ihr entstehenden schwefligen Säure beruht.

Die Zusatzmittel bei den einzelnen Modificationen haben nur den Zweck einen der genannten Factoren zu vergrößern.

Der Hauptübelstand bei der Kjeldahl'schen Methode, der wohl allen Chemikern, die sich längere Zeit mit dieser Methode beschäftigt haben, aufgefallen sein dürfte, ist der, dass man kein sicheres Zeichen für die Vollendung der Zerstörung der organischen Substanzen hat. Denn es trifft durchaus nicht immer ein, dass durch fortgesetztes Erhitzen bis zur Entfärbung der Schwefelsäure, oder bis dieselbe die Farbe des zugesetzten Metalloxydes angenommen hat, auch der ganze Stickstoff in Ammoniak übergeführt ist; man findet häufig in solchen Fällen je nach der Natur der vorliegenden Substanzen ein Minus von mehreren Procenten.

Die im Folgenden beschriebene Methode gleicht insofern der Kjeldahl'schen, als die Zerstörung der organischen Substanz gleichfalls in schwefelsaurer Lösung geschieht, unterscheidet sich aber dadurch von ihr, dass die Oxydation nicht auf Kosten der Schwefelsäure, sondern allein durch starke Oxydationsmittel ausgeführt wird. Setzt man zur Lösung eines organischen Körpers in concentrirter Schwefelsäure so viel Chromsäure oder Kaliumbichromat, dass die Menge derselben hinreichend ist, um allen Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren, und erwärmt, so muss zweifellos der ganze Stickstoff abgespalten werden. Es bleibt nur die Frage zu entscheiden, ob er als elementarer Stickstoff oder in Verbindung mit Sauerstoff, oder aber ob er vollständig als Ammoniak bei der Oxydation auftritt.

Die bisher angestellten Versuche haben nur ergeben, dass in allen Körpern der ersten Gruppe bei der Oxydation mit den genannten Mitteln in schwefelsaurer Lösung der Stickstoff quantitativ als Ammoniak abgespalten wird. Weiteren Versuchen muss es vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob auch die Körper der 2. Gruppe

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 31, 525.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 188.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 455.



nach derselben Methode behandelt werden können; einige Vorversuche nach dieser Richtung angestellt, führten jedoch zu einem negativen Resultat.

Permanganat als Oxydationsmittel anzuwenden gelang nicht. Wurde dasselbe auch noch so vorsichtig und in kleinen Portionen in schwefelsaure Lösung eingetragen, dass keine Verpuffungen stattfanden, so wurden dennoch Zahlen für den Stickstoff gefunden, welche um 0.2—0.6 pCt. hinter den verlangten zurückblieben.

Kaliumbichromat ist der Chromsäure vorzuziehen, da letztere nicht immer stickstofffrei im Handel zu haben ist.

Die Entstehung von Ammoniak bei der Oxydation mit Kaliumbichromat ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff durch Aufnahme der Elemente des Wassers gelöst wird.

#### Ausführung der Oxydation.

0.2—0.8 g der zu analysirenden Substanz werden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, wenn nöthig durch gelindes Erwärmen derselben. Als Gefässe dienten Randkolben aus Kaliglas (150 cm Inhalt) mit weitem Halse. Nach dem Erkalten der Lösung trägt man in dieselbe etwa 0.5 g feingepulverten Kaliumbichromats mehr ein, als für die vollständige Oxydation der Substanz berechnet ist, und zwar zunächst in Portionen von 0.5 g. Findet Entwicklung von Kohlensäure schon in der Kälte statt, so wartet man mit dem Zusatz weiterer Mengen Bichromates, bis dieselbe nachlässt. Andernfalls kann man die ganze Menge desselben auf einmal hinzusetzen. Alsdann legt man den Kolben in ein kaltes Wasserbad und erhitzt dasselbe. Hat beim Sieden des Wassers die Gasentwicklung aufgehört und ist alles Bichromat in Lösung gegangen, so erwärmt man den Kolben unter öfterem Umschütteln noch 10 Minuten auf einem Drahtnetz über kleiner Flamme, welche das Drahtnetz nur zu berühren braucht.

In den meisten Fällen findet schon beim Erwärmen im Wasserbade eine lebhafte Gasentwicklung statt; beim Oxydiren des Pyridin-beta-Inchlorhydrats aber trat eine solche erst beim Erwärmen über freiem Feuer ein. Die ganze Oxydation nimmt nur einen Zeitraum von 15—30 Minuten ein. Das Ende der Operation ist an dem Aufhören der Gasentwicklung und an der rein grünen Farbe des Gemisches zu erkennen. Häufig scheidet sich zum Schlusse der Reaction Chromsalz aus, in Folge dessen die Flüssigkeit zu stossen beginnt. Es ist daher zweckmässig, den Kolben während des Erhitzens über freiem Feuer sorgfältig zu beobachten.

Nach Vollendung der Oxydation verarbeitet man die Lösung in bekannter Weise; ich habe bei den Titrationsen  $\frac{1}{10}$  N.-Oxalsäure und

$\frac{1}{10}$  N.-Natronlauge, als Indicator Rosolsäure angewendet. Die zur Bindung der Schwefelsäure nöthige Menge Natronlauge wurde in 2 Portionen zu der in einen Stehkolben von  $\frac{1}{2}$  L Inhalt hinübergespülten Flüssigkeit hinzugesetzt; vor dem Zusatz der 2. Hälfte wurde die Mischung stets wieder erkalten gelassen. Es ist bemerkenswerth, dass beim Ueberdestilliren des Ammoniaks trotz des starken Niederschlages von Chromhydroxyd die Flüssigkeit sehr gleichmässig und ruhig siedet. Zur Verhinderung etwaigen Stossens wurde Talkum angewendet, welches von Argutinsky <sup>1)</sup> empfohlen ist und sich in allen Fällen vorzüglich bewährt hat.

Die folgenden Resultate mögen einen Beweis für die Brauchbarkeit der Methode liefern. Hr. cand. chem. A. Gillmeister hatte die Güte, eine Reihe von Bestimmungen zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche; die von ihm ausgeführten Analysen sind mit einem \* bezeichnet. Ich bemerke noch, dass nicht etwa eine Auswahl unter den Resultaten getroffen ist; vielmehr sind sämtliche, sowohl von Hrn. Gillmeister, als von mir ausgeführte Analysen mitgetheilt.

| Name der Substanz                             | Menge<br>g | Gefunden<br>Proc. | Berechnet<br>Proc. | Chromsäure<br>g |
|-----------------------------------------------|------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| Acetanilid . . . . .                          | 0.1747     | 10.34             | 10.37              | 2               |
| Acetanilid . . . . .                          | 0.2102     | 10.35             | 10.37              | 2.5             |
| Sulfanilsäure . . . . .                       | 0.2039     | 8.33              | 8.09               | 1.5             |
| Sulfanilsäure . . . . .                       | 0.2139     | 8.27              | 8.09               | 2               |
| Isatin . . . . .                              | 0.2288     | 9.70              | 9.52               | 2.5             |
| <i>o</i> -Phenylendiaminchlorhydrat . . . . . | 0.1870     | 15.23             | 15.47              | 1.5             |
| Tolylendiamin . . . . .                       | 0.1973     | 22.79             | 22.95              | 2.5             |
| Piperin . . . . .                             | 0.2170     | 4.86              | 4.91               | 2.5             |
| Cocainchlorhydrat . . . . .                   | 0.1716     | 4.27              | 4.13               | 2               |
| Morphin . . . . .                             | 0.1915     | 4.93              | 4.91               | 2.5             |
| Brucin . . . . .                              | 0.1777     | 7.01              | 7.11               | 2               |
| Chininsulfat . . . . .                        | 0.2048     | 7.43              | 7.51               | 2.5             |

#### Oxydation mit Kaliumbichromat.

| Name der Substanz                       | Menge<br>g | Gefunden<br>Proc. | Verlangt<br>Proc. | Kalium-<br>bichromat in g |
|-----------------------------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| *Acetanilid . . . . .                   | 0.3621     | 10.23             | 10.37             | 5                         |
| Acetanilid . . . . .                    | 0.2168     | 10.43             | 10.37             | 3.5                       |
| Phenacetin . . . . .                    | 0.2507     | 7.76              | 7.82              | 4                         |
| *Phenacetin . . . . .                   | 0.3334     | 7.90              | 7.82              | 5                         |
| Sulfanilsäure . . . . .                 | 0.2277     | 7.99              | 8.09              | 2.5                       |
| Naphtylamin . . . . .                   | 0.2309     | 9.80              | 9.79              | 4.5                       |
| Pyridinbetaïnchlorhydrat . . . . .      | 0.2532     | 7.90              | 8.07              | 3                         |
| *Pyridinbetaïnchlorhydrat . . . . .     | 0.2230     | 8.07              | 8.07              | 2.5                       |
| bes. Pyridinbetaïnchlorhydrat . . . . . | 0.2309     | 8.31              | 8.52              | 3                         |
| Acridin . . . . .                       | 0.2370     | 8.02              | 7.82              | 4.5                       |

<sup>1)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 46, 581.

| Name der Substanz            | Menge<br>g | Gefunden<br>Proc. | Verlangt<br>Proc. | Kalium-<br>bichromat in g: |
|------------------------------|------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| *Piperin . . . . .           | 0.1924     | 5.06              | 4.91              | 5                          |
| *Cocainchlorhydrat . . . . . | 0.2331     | 3.99              | 4.13              | 3                          |
| Cocainchlorhydrat . . . . .  | 0.1891     | 4.11              | 4.13              | 4                          |
| Chininsulfat . . . . .       | 0.2442     | 7.58              | 7.51              | 3                          |
| Atropinsulfat . . . . .      | 0.2070     | 4.27              | 4.14              | 3                          |

Die Procentzahlen beziehen sich stets auf wasserfreie Substanzen.

Die oben beschriebene Methode verdient in sofern den Vorzug vor den früher beschriebenen Modificationen der Kjeldahl'schen Methode, als: 1. die Zerstörung der organischen Substanzen die kürzeste Zeit in Anspruch nimmt und 2. ein sicheres Merkmal für die Beendigung der Oxydation gegeben ist.

Chem. Abtheil. des physiol. Instituts zu Berlin.

### 118. G. Pulvermacher: Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbasids und Umsetzungsproducte derselben.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Wie vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, gelangt man durch Wechselwirkung zwischen Senfölen und Hydrazinhydrat in der Kälte

zu monoalkylirten Thiosemicarbaziden von der Formel  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHR} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Diese Körperklasse hat sich als sehr reactionsfähig erwiesen; in der folgenden Abhandlung ist eine grosse Anzahl von Umsetzungsproducten beschrieben.

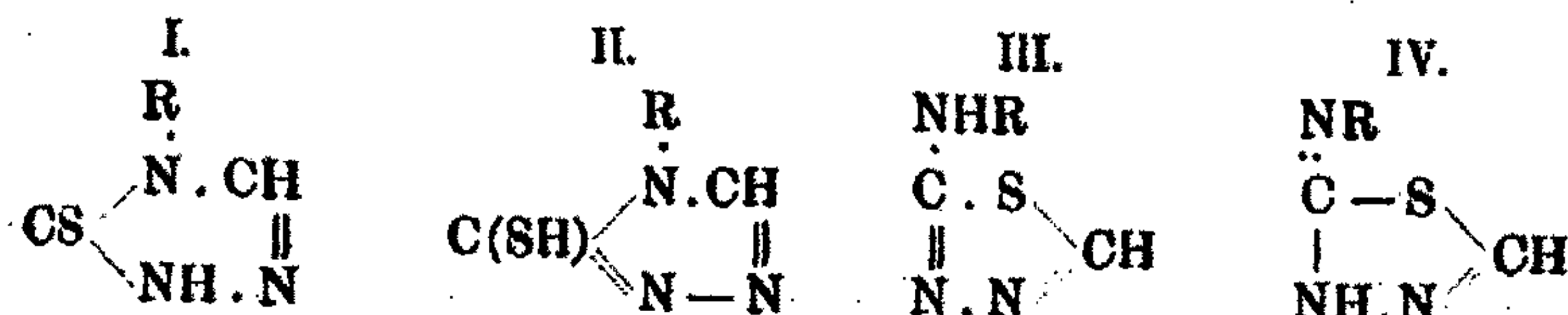
Einer besonderen Erörterung müssen diejenigen Verbindungen unterzogen werden, welche durch Einwirkung von Ameisensäure und von Acetylchlorid auf die 4. Alkylthiosemicarbazide entstehen. Es ist schon in der vorläufigen Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass in der Phenylreihe die Ameisensäure mit dem Thiosemicarbazid unter Austritt von zwei Molekülen Wasser in der Weise in Reaction tritt, dass eine ringförmig constituirte Base sich bildet, während in der Methyl- und Allylreihe zunächst die entsprechenden Formylverbindungen  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHR} \\ \text{NH} \cdot \text{NHCHO} \end{matrix}$  (R = Methyl resp. Allyl) erhalten werden; diesen wird jedoch leicht ein zweites Molekül Wasser durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid entzogen, unter Bildung des salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2812.



sauren Salzes der entsprechenden Base. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die drei bisher untersuchten Thiosemicarbazide wurden in keinem Falle Acetylderivate derselben, sondern sofort die salzsauren Salze homologer Basen gebildet.

Bei der erfolgenden Ringschliessung ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, welche durch die folgenden Formelbilder veranschaulicht werden:



In den beiden ersten Fällen wäre die alkylirte Amidogruppe, in den beiden letzten die Hydrosulfürgruppe des in der tautomeren Form reagirenden Thiosemicarbazids bei der Wasserabspaltung theilhaftig.

Die Formel II ist schon aus dem Grunde auszuschliessen, weil die erhaltenen Verbindungen wohlcharakterisirte Basen darstellen, während der durch diese Formel wiedergegebene Körper saure Eigenschaften besitzen müsste. Ausserdem hat das Experiment gezeigt, dass durch die Einwirkung von Jodmethyl die jodwasserstoffsauren Salze methylirter Basen gebildet werden, aus denen durch Spaltung Methylamin und nicht Methylmercaptan erhalten wurde. Hierdurch, sowie durch die Bildung von Mononitroso- und Monoacetylderivaten ist die Gegenwart einer Imidgruppe erwiesen, mithin auch die Formel III auszuschliessen, da in diesem Falle durch Methylierung und nachherige Spaltung nicht Anilin (wenn R = Phenyl) und Methylamin auftreten dürften, wie es in der That der Fall war, sondern Methylanilin. Es bleibt somit nur noch übrig, zwischen Formel I und Formel IV zu entscheiden und wenn es auch nicht gelungen ist, positive Beweise für die letztere zu erbringen, so sprechen doch verschiedene Reactionen gegen Annahme der Formel I. Zunächst ist zu erwähnen, dass durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösungen der Basen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd keine Spur von Schwefelquecksilber gebildet wird; ferner bleiben die Basen bei längerem Kochen mit Alkali resp. mit Salzsäure im Wesentlichen unverändert. Auch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure<sup>1)</sup>, nehmen den Schwefel nicht heraus und schliesslich zeigte sich auch die mehrstündige Einwirkung von Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung ohne Einfluss, während bei Annahme von Formel I die leichte Bildung von Monophenylsulfoharstoff — die eben besprochenen Reactionen wurden mit den in grösseren Mengen zugänglichen Basen der Phenylreihe ausgeführt — zu erwarten war.

<sup>1)</sup> Wohl und Marckwald, diese Berichte 22, 568 und 1553.

Es ist demnach am wahrscheinlichsten, dass der Schwefel an der Ringbildung beteiligt ist. Die Basen würden sich somit an die Thiobiazolderivate von M. Freund<sup>1)</sup> und seinen Schülern anschliessen.

Dem Thiobiazol kommt das Schema  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$  zu; von diesem

leitet sich ab das Thiobiazolin  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$ ; durch Ersetzung der

beiden Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch die zweiwertige Gruppe NR gelangt man zu der durch die Formel IV veranschaulichten

Verbindung  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \text{CH} \quad \text{C} = \text{NR} \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$ , welche demnach als Alkylimido-thio-

biazolin zu bezeichnen ist. Die durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende, am Stickstoff methylierte Base ist im experimentellen Theil als Alkylimido-*n*-methyl-thiobiazolin, die durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltene isomere Base, in der das Wasserstoffatom der CH-Gruppe durch Methyl ersetzt ist, als Alkylimido-*c*-methyl-thiobiazolin bezeichnet worden.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass sich bei den 4-Alkylthiosemicarbaziden Stereoisomerie im Sinne der Marckwald'schen<sup>2)</sup> Auffassung nicht hat beobachten lassen.

#### Experimenteller Theil.

##### I. Phenylsenföl und Hydrazinhydrat.

Lässt man zu einer durch Eiswasser gekühlten Lösung von reinem Hydrazinhydrat (1 Molekül) in Alkohol eine alkoholische Lösung von Phenylsenföl (etwas weniger als 1 Molekül) allmählich und unter stetigem Umschütteln des Gefässes hinzufliessen, so scheiden sich alsbald Krystallblättchen aus. Sobald die Flüssigkeit erstarrt ist, saugt man ab und wäscht mit kaltem Alkohol. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist die neue Verbindung völlig rein. Sie schmilzt bei 140° unter Gasentwicklung, löst sich in kochendem Chloroform, aus welchem sie beim Erkalten in prismatischen Stäbchen krystallisirt, ferner in heissem Wasser und in Alkohol. Sie ist unlöslich in Aether und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol. Durch

<sup>1)</sup> M. Freund und F. Kuh, diese Berichte 23, 2821; M. Freund, diese Berichte 24, 4178; M. Freund und E. König, diese Berichte 26, 2869.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3098.



langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung ist der Körper in messbaren sechsseitigen Säulen von der Durchsichtigkeit des Glases erhalten worden.

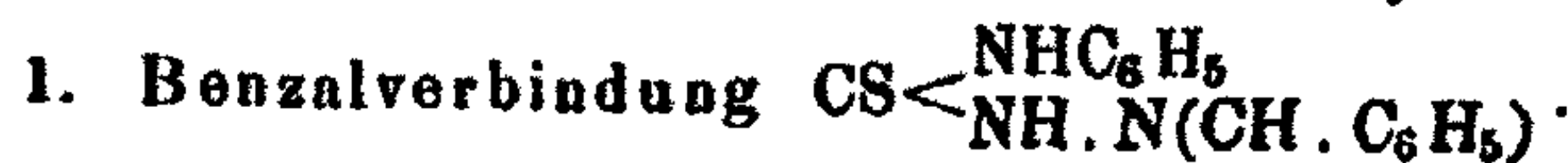
Nach den in der vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> gegebenen Analysen liegt das



vor. Die Ausbeute an nicht umkrystallisirtem Product ist nahezu quantitativ.

Das Thiosemicarbazid wird in der Kälte weder von Salzsäure noch von Natronlauge aufgenommen; Kochen mit Salzsäure bewirkt die Abspaltung von Phenylsenföhl, während Erhitzen mit Natronlauge zur Bildung von Isocyanbenzol führt. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd wird augenblicklich Quecksilbersulfid gebildet, gleichzeitig tritt Zersetzung ein, welche sich durch intensiven Isonitrilgeruch kennzeichnet. Ammoniakalische Silberlösung bewirkt dieselbe Zersetzung schon in der Kälte. Beim Kochen mit Essigsäure bildet sich unter Schwefelwasserstoffabspaltung die von M. Freund und W. Wischewiansky<sup>2)</sup> beschriebene Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ , wie durch den Schmelzpunkt ( $240^\circ$ ) und eine Stickstoffbestimmung (Berechnet. N 20.89 pCt., gefunden 20.58 pCt.) festgestellt wurde.

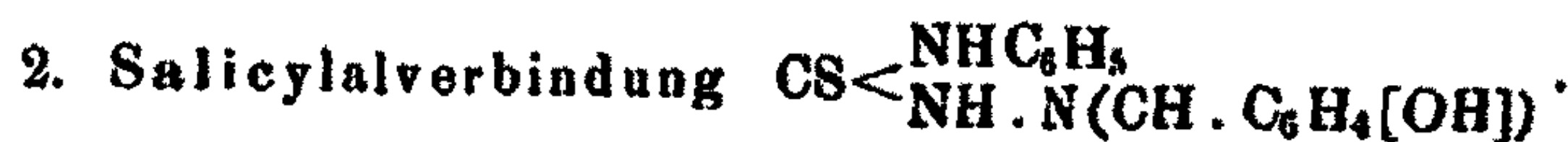
#### 4. Phenylthiosemicarbazid und Aldehyde.



Erhitzt man äquimoleculare Mengen des Thiosemicarbazids und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit schon in der Wärme. Die nach dem Erkalten abgesogenen und mit Alkohol gewaschenen Krystalle stellen Stäbchen dar, welche bei  $191^\circ$  zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, löslich in heissem Benzol und Chloroform. Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol.

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ .

|            |          |         |          |          |
|------------|----------|---------|----------|----------|
| Procente:  | C 65.88, | H 5.09, | N 16.47, | S 12.54, |
| Gef.     " | 65.54,   | 5.20,   | 16.25,   | 12.43,   |



Darstellung wie bei der Benzalverbindung. Stäbchen (aus Alkohol) vom Schmp.  $183^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Ligroin; Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform nehmen die Verbindung in der Siedehitze auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2812.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2880.



Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3SO$ .

Procente: N 15.49.

Gef. » » 15.13.

3. Cinnamylidenverbindung,  $CS \begin{matrix} \text{NH} C_6H_5 \\ \text{NH} \cdot N(CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) \end{matrix}$

Darstellung wie oben. Aus Alkohol atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 175—176°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, siedendem Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3S$ .

Procente: N 14.94.

Gef. » » 14.73.

4. *m*-Nitrobenzalverbindung,  $CS \begin{matrix} \text{NH} C_6H_5 \\ \text{NH} \cdot N(CHC_6H_4NO_2) \end{matrix}$

Bildung analog. Aus Aceton: gelbe rhombische Prismen. Schmp. 193—194°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol und Chloroform, leicht in siedendem Aceton.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4SO_2$ .

Procente: N 18.67.

Gef. » » 18.59.

Aus allen diesen Condensationsproducten wird durch Salzsäure schon in gelinder Wärme der entsprechende Aldehyd regenerirt.



Man erhitzt das Thiosemicarbazid mit krystallisirbarer Ameisensäure möglichst schnell über freiem Feuer bis zur erfolgten Lösung, lässt dann erkalten und wäscht die erstarrte Masse zur Entfernung der überschüssigen Ameisensäure mit kaltem Wasser. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol erhält man atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 173°, welche in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, in Methyl- und Aethylalkohol leicht sich lösen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_3S$ .

Proc.: C 54.24, H 3.95, N 23.73, S 18.08.

Gef. » » 54.60, » 4.29, » 23.68, » 17.85.

Die Verbindung löst sich in kalter concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder ausgefällt, indem gleichzeitig eine Grünfärbung der Flüssigkeit eintritt.

Das salzsaure Salz bildet Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_3S \cdot HCl$ .

Procente: N 19.67.

Gef. » » 19.72.

Mit Platinchlorid giebt die Lösung des salzsauren Salzes einen gelbbraunen amorphen Niederschlag.

Die Base zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd wird kein Schwefelquecksilber gebildet. Beim längeren Sieden mit Natronlauge sowie mit 15-procentiger Salzsäure bleibt die Base im Wesentlichen unverändert. Auch Zinn und Salzsäure üben auf die alkoholische Lösung der Base keine Einwirkung aus.

Aus der Mutterlauge dieser bei 173° schmelzenden Base wurden kleine Mengen einer zweiten Verbindung isolirt, welche sich in warmem Wasser und in Aether leicht löst, und, aus letzterem Lösungsmittel mehrfach umkrystallisirt, vierseitige Blättchen vom Schmp. 169° bildet. Sie löst sich in warmer Natronlauge und wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung abgeschieden. Der Körper ist nicht näher untersucht worden.

Nitroso-phenylimido-thiobiazolin, 
$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N}(\text{NO}) \\ \text{CH.S.C} = \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$$

1 g der Base wurde in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung allmählich mit einer wässrigen Lösung von 0.5 g Kaliumnitrit versetzt, der sich ausscheidende gelblich-weiße Niederschlag abgesogen, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin erhält man die Nitrosoverbindung in gehäuften Nadeln, welche bei 80—81° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Giebt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{SO}$ .

|             |        |   |       |   |        |
|-------------|--------|---|-------|---|--------|
| Procente: C | 46.60, | H | 2.91, | N | 27.18. |
| Gef. » »    | 46.69, | » | 3.25, | » | 26.88. |

#### Acetyl-phenylimido-thiobiazolin.

Während Acetylchlorid die Base unter Abspaltung von Essigsäure in das salzsaure Salz überführt, gelingt die Einführung von Acetyl für das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Man kocht die Base etwa 10 Minuten mit Essigsäureanhydrid, verdampft die klare Lösung auf dem Wasserbade und versetzt den rückständigen Syrup mit Wasser, wodurch derselbe zu einer festen Masse erstarrt. Nach dem Waschen mit Wasser wird dieselbe auf Thon getrocknet. Aus der benzolischen Lösung der Verbindung werden durch Ligroin concentrisch gruppirte Stäbchen vom Schmp. 142° gefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}$ .

|             |        |
|-------------|--------|
| Procente: N | 19.18. |
| Gef. » »    | 18.82. |

Phenylimido-*n*.methyl-thiobiazolin,  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NCH}_3 \\ \text{CH.S.C} = \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$

Durch mehrstündiges Digeriren des Phenylimidothiobiazolins mit Jodmethyl im Rohr bei 100° wird das Jodhydrat der am Stickstoff methylylirten Base gebildet.

Der Rohrinhalt wurde nach dem Zerreiben mit kaltem Methylalkohol gewaschen und aus kochendem Methylalkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gereinigt, stellt das Jodhydrat der neuen Base citronengelbe Nadeln dar, welche bei 203–204° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, sich in heissem Wasser, nicht aber in Aether lösen.

Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HJ}$ .

Procente: N 13.16, J 39.81.

Gef. » » 13.10, » 39.56.

Durch Alkali wird das Jodhydrat leicht zersetzt; die Base scheidet sich zunächst ölförmig aus, wird jedoch beim Reiben fest. Nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie in gelben, bei 258° schmelzenden Platten erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ .

Procente: C 56.54, H 4.71, N 21.99.

Gef. » » 56.53, » 4.81, » 22.21.

Dass in der That die eingetretene Methylgruppe am Stickstoff haftet, erwies die Spaltung mittels rauchender Salzsäure. 3 g des Jodhydrates wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure ca. 6 Stunden auf 180° erbitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen grosse Mengen von Schwefelwasserstoff. Der Rohrinhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser von etwas harziger Substanz abfiltrirt, die Lösung eingedampft und der krystallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde nach Uebersättigung durch Natronlauge unter starker Kühlung Anilin ausgeäthert, dann die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Die sich entwickelnden, ammoniakalisch riechenden Gase fing man in concentrirter Salzsäure auf und verdampfte die salzsaure Lösung zur Trockne. Der hinterbleibende Rückstand ist ein Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Methylamin, welches letztere durch oftmalige Extraction des Salzgemenges mit kaltem absolutem Alkohol rein erhalten und in das Platindoppelsalz übergeführt wurde.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 41.26.

Gef. » » 41.67.

Phenylimido-*c*.methyl-thiobiazolin,  $\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} \\ \text{CH}_3\text{C.S.C} = \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$

Durch Behandlung des Thiosemicarbazids mit Acetylchlorid wird nicht ein Acetylderivat erhalten, sondern es entsteht unter Ab-



Spaltung eines Moleküls Wasser das salzsaure Salz einer wohl charakterisirten, am Kohlenstoff methylieren Base, welche mit der vorher beschriebenen, am Stickstoff methylieren isomer ist.

3 g des Thiosemicarbazids wurden unter Eiskühlung in einem Kölbchen mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid übergossen. Nachdem die eintretende heftige Reaction vorüber war, erwärmte man auf dem Wasserbade bis zur völligen Verflüchtigung des überschüssigen Acetylchlorids und zersetzte das resultirende krystallinische Chlorhydrat durch Sodalösung. Der sich ausscheidende weisse Niederschlag wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Ausbeute quantitativ.

Die Base ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Alkohol. Aus Benzol krystallisirt sie in concentrisch gruppirten Stäbchen vom Schmelzpunkt 193—194°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3S$ .

Procente: C 56.54, H 4.71, N 21.99, S 16.75.

Gef. » » 56.37, » 5.18, » 21.64, » 17.14.

Das Platindoppelsalz ist ein gelber amorpher Niederschlag.

Das Phenylimido - c. methyl - thiobiazolin löst sich in concentrirter Salzsäure. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt das Chlorhydrat als Krystallmasse, welche sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Aether löst und aus der alkoholischen Lösung durch diese beiden Solventien in mikroskopischen, bei 190—191° schmelzenden Nadelchen oder Stäbchen gefällt wird. Die Analysen zeigten, dass dem Chlorhydrat die Zusammensetzung  $(C_9H_9N_3S)_2 \cdot HCl$  zukommt.

Analyse: Ber. für 1)  $C_9H_9N_3S \cdot HCl$ . Procente: N 18.46, Cl 15.60.

» » 2)  $(C_9H_9N_3S)_2 \cdot HCl$ . » » 20.07, » 8.49.

Gef. » » 20.20, » 8.18.

Aus dem salzsauren Salz wurde durch Sodalösung die Base unverändert regenerirt.

Auch bei dieser Base wurde die grosse Beständigkeit in ähnlicher Weise wie beim Phenylimido-thiobiazolin constatirt.

Nitrosoderivat. Die Einführung der Nitrosogruppe für das Wasserstoffatom der Imidgruppe wurde in der üblichen Weise vorgenommen und die Nitrosoverbindung als ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, welcher nach dem Trocknen im Vacuum durch Lösen in Benzol und Fällen mittels Ligroin sich reinigen liess. Gelbe concentrisch gruppirte Nadelchen. Schmp. 114—115°. Die Verbindung darf nicht bei höherer Temperatur getrocknet werden. Sie löst sich leicht in Alkohol und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_4SO$ .

Procente: N 25.45, S 14.54.

Gef. » » 24.98, » 15.07.

**Acetylderivat.** Während Acetylchlorid das salzsaure Salz der Base erzeugt, wird durch Essigsäureanhydrid die Acetylgruppe eingeführt. Reinigung wie oben angegeben. Nadeln vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_3SO$ .

Procente: N 18.02.

Gef. » » 17.90.

**Phenylimido-*o*.methyl-*n*.methyl-thiohiazolin,**



Jodmethyl wirkt bei 100° leicht auf das Phenylimido-*o*.methyl-thiohiazolin ein unter Bildung des Jodhydrates der am Stickstoff methylirten Base. Der Rohrinhalt wurde mit kaltem Methylalkohol behandelt, um überschüssiges Jodmethyl zu entfernen, und aus heissem Methylalkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Gelblich weisse Stäbchen vom Schmp. 198°. Löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3S \cdot HJ$ .

Procente: N 12.61, J 38.13.

Gef. » » 12.52, » 38.27.

Beim Uebergiessen des Jodhydrates mit concentrirter Natronlauge scheidet sich die Base als grügelbe krystallinische Masse aus. Sie wurde durch Glaswolle filtrirt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Zur völligen Reinigung wurde das Rohproduct in das salzsaure Salz umgewandelt, letzteres durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen Nadeln erhalten und durch Sodälösung zersetzt. Die in Freiheit gesetzte Base wird nach dem Auswaschen und Trocknen erst mit Ligroin angerieben, dann aus verdünntem Alkohol, schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Weisse, grünstichige, zuweilen abgestumpfte Säulen vom Schmp. 193--194°. Es verdient bemerkt zu werden, dass der Schmelzpunkt durch den Eintritt der Methylgruppe nicht im Geringsten verändert worden ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3S$ .

Procente N 20.48, S 15.61.

Gef. » » 20.55, » 15.62.

Das salzsaure Salz der Base giebt ein in gelben Stäbchen krystallisirendes Platindoppelsalz. Durch rauchende Salzsäure bei 180° wurde ebenfalls die Abspaltung von Methylamin beobachtet.

**Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4. Phenylthiosemicarbazid.**

Diese bereits in der vorläufigen Mittheilung erwähnte Reaction ist bisher nicht weiter verfolgt worden. Es mag hier nur darauf



hingewiesen werden, dass dieselbe zu zwei Verbindungen von verschiedenem Schmelzpunkte, aber anscheinend derselben Zusammensetzung führte. Keine von beiden hat basische Eigenschaften, hingegen ist der höher schmelzenden eine gewisse saure Natur nicht abzuspüren. Welcher Art die Isomerie ist, muss unentschieden bleiben. Es scheint wohl am Platze, den Weg zu zeigen, auf welchem man zu beiden Verbindungen gelangte.

Zu dem in einem gut gekühlten Kölbchen befindlichen Thiosemicarbazid lässt man allmählich Benzoylchlorid hinzufliessen. Ist die erste heftige, unter Salzsäureentwicklung und Gelbfärbung des Reactionproductes stattfindende Reaction vorüber, so erhitzt man auf dem Wasserbade, bis die zunächst entstehende Lösung erstarrt ist. Der Kolbeninhalt wird dann mit einem Gemenge von Chloroform und Aether behandelt, wodurch die halbfeste Masse körnig wird. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aether wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es fallen weisse, fuzartig vereinigte Nadeln aus, welche bei 281° schmelzen und in warmer Natronlauge sich lösen. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten eine wohl krystallisirende, wasserlösliche Natriumverbindung aus, welche durch Zusatz von Salzsäure wieder den bei 281° schmelzenden Körper liefert.

Die Analysen zeigten, dass das Thiosemicarbazid mit dem Benzoylchlorid unter Austritt eines Moleküls Wasser und eines Moleküls Salzsäure reagirt hatte.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_3S$ .

Procente: C 66.40, H 4.35, N 16.60, S 12.64.

Gef. » » 66.64, » 4.84, » 16.49, » 12.22.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol; die Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten Krystalle, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren in constant bei 200° schmelzenden gelblich-weissen Nadeln erhalten wurden. Kochen mit Natronlauge bewirkt ausser intensiver Gelbfärbung keine Veränderung, und auch Salzsäure scheint nach den bisher gemachten Beobachtungen nicht einzuwirken.

Analysen der bei 200° schmelzenden Verbindung:

Gefunden: Procente: C 65.84, H 4.93, N 16.64, S 12.06.

## II. Methylsenföl und Hydrazinhydrat.

### 4. Methylthiosemicarbazid, $CS \begin{matrix} \text{NH CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Die Reaction wurde unter analogen Bedingungen ausgeführt wie in der Phenylreihe. Das sich ausscheidende Product krystallisirt aus heissem Alkohol in balkenähnlichen Krystallen vom Schmp. 137 bis 138°. Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Verhalten gegen Säuren und Alkalien wie das der Phenylverbindung.



Analyse: Ber. für  $C_2H_7N_3S$ .

Procente: C 22.86, H 6.67, N 40.00, S 30.47.

Gef. » » 23.29, » 7.04, » 39.64, » 30.79.

**Benzalverbindung.** Durch halbstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung der Componenten erhalten, bildet die Verbindung nach dem Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol verfilzte Nadeln vom Schmp.  $160^\circ$ . Dieselben sind, ausgenommen in Wasser und Ligroin, leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N_3S$ .

Procente: N 21.76.

Gef. » » 21.52.

Formylverbindung,  $CS \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{NH.NHCHO} \end{matrix}$

Man erhitzt das Thiosemicarbazid mit krystallisirbarer Ameisensäure ca. 1 Stunde im Oelbad auf  $115-120^\circ$  unter Rückfluss. Der Kolbeninhalt, eine klare Lösung, erstarrt beim Erkalten zu langfaserigen, asbestähnlichen Krystallen, welche mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Atlasglänzende Stäbchen vom Schmp.  $167-168^\circ$ . Löslich in warmem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Analyse: Berechnet für  $C_2H_7N_3SO$ .

Procente: C. 27.06, H. 5.26, N. 31.58, S. 24.06.

Gef. » » 27.29, » 5.66, » 31.25, » 24.54.

Durch Kochen der Verbindung mit Natronlauge wird die Formylgruppe als ameisensaures Natron abgespalten. Die Ameisensäure wurde nach Destillation der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit im Destillat durch ihre reducirende Wirkung und in Form ihres Amylesters nachgewiesen.

Es gelingt leicht, die Formylverbindung durch Abspaltung eines Moleküls Wasser in das

Methylimido-thiobiazolin,  $\begin{matrix} \text{N} & \text{---} & \text{NH} \\ \text{CH.S.C} & : & \text{NCH}_3 \end{matrix}$

überzuführen, wenn man jene kurze Zeit mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Acetylchlorids bleibende Rückstand wurde mit Benzol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden rhombischen Blättchen vom Schmp.  $245^\circ$  stellen das salzsaure Salz der genannten Base dar. Sie sind löslich in Wasser und viel heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für  $C_3H_5N_3S.HCl$ .

Procente: N 27.72, Cl. 23.43.

Gef. » » 27.45, » 23.36.

Aus dem salzsauren Salz wird die freie Base durch Natronlauge als farbloses Oel abgeschieden, welches man sofort ausäthern muss.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten wiederum ein Oel; dasselbe wird jedoch im evacuirten Exsiccator fest und ist dann nicht mehr so leicht in Aether löslich. Nach dem Waschen mit Ligroin und Trocknen im Vacuum bildet die Base eine strahlig-krystallinische, sich fettig anfühlende Masse vom Schmp. 65—66°. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Von Ligroin wird sie nicht aufgenommen.

Analysen: Ber. für  $C_3H_5N_3S$ .

Procente: N 36.52, S 27.82.  
Gef. » » 36.47, » 27.44.

Die Base liefert unter den üblichen Versuchsbedingungen eine flüssige ätherlösliche Nitrosoverbindung, welche auch bei längerem Stehen im Vacuum nicht fest wurde.



Die Reaction zwischen der vorigen Base und Jodmethyl vollzieht sich durch zweistündige Digestion bei 100°. Der Rohrinhalt wurde zerrieben und mit kaltem Methylalkohol gewaschen. Aus der warmen methylalkoholischen Lösung wird durch Zusatz von Aether das Jodhydrat der neuen Base in farblosen, bei 232—233° schmelzenden Stäbchen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_4H_7N_3S \cdot HJ$ .

Procente; N 16.34, S 12.45, J 49.41.  
Gef. » » 16.24, » 12.17, » 49.42.

Das Salz ist in warmem Wasser leicht löslich; aus dieser Lösung wird die Base durch concentrirte Natronlauge als röthliches, nur schwierig erstarrendes und sehr leicht lösliches Oel gefällt, auf dessen Reindarstellung verzichtet werden musste.



Beim Kochen des Thiosemicarbazids mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade entsteht eine syrupöse Flüssigkeit, welche nach Abdampfen des überschüssigen Säurechlorids zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man löst in Wasser, engt zur Krystallisation ein und erhält so das salzsaure Salz der Base in rhombischen, zuweilen abgestumpften Krystallen, welche in Aether und kaltem Alkohol unlöslich sind, von Wasser leicht aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211—212°.

Analyse: Ber. für  $C_4H_7N_3S \cdot HCl$ .

Procente: C 29.00, H 4.83, N 25.37, Cl 21.45.  
Gef. » » 28.99, » 5.39, » 25.06, » 21.69.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes wird die Base durch Natronlauge als ein bald erstarrendes Oel gefällt, wel-

ches auf Glaswolle abgesogen und durch Pressen möglichst vom anhaftenden Alkali getrennt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol gewinnt man die Base in kleinen sechseckigen Krystallen vom Schmelzpunkt 112°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin und Chloroform.

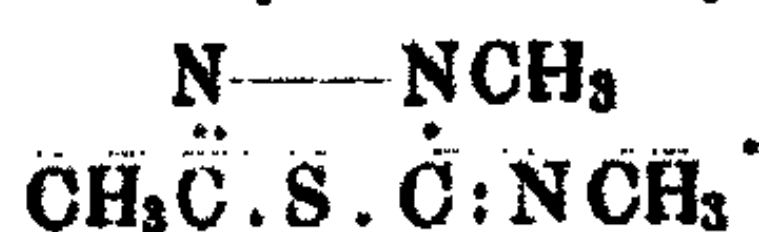
Analyse: Ber. für  $C_4H_7N_3S$ .

Procente: N 32.56, S 24.80.

Gef. \* \* 32.79, \* 24.59.

Die Nitroso-Verbindung ist in Aether löslich und erstarrt nach Verdunsten des Aethers im Vacuum zu vierseitigen, bei 56° schmelzenden Krystallblättchen.

Methylimido-*o*.methyl-*n*.methyl-thio**biazolin**,



Durch vierstündige Digestion der vorher beschriebenen Base mit Jodmethyl bei 100° wird das Jodhydrat der vollständig methylyrten Base erhalten. Dasselbe wird durch Waschen mit Aether vom überschüssigen Jodmethyl befreit, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Stäbchen vom Schmelzpunkt 150—151°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_3S \cdot HJ$ .

Procente: C 22.14, H 3.69, N 15.49.

Gef. \* \* 22.50, \* 3.87, \* 15.20.

Zusatz von Natronlauge zur concentrirten Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes bewirkt sofort die Ausscheidung der freien Base in Form eines momentan erstarrenden Oeles. Die Krystalle wurden nach dem Absaugen auf Glaswolle und Abpressen zwischen Fliesspapier mehrmals aus heissem Chloroform umkrystallisirt. So gereinigt erscheint die Base in farblosen, bei 248—249° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_3S$ .

Procente: N 29.37.

Gef. \* \* 29.49.

### III. Allylsenfö<sup>l</sup> und Hydrazinhydrat

von H. Hempel<sup>1)</sup>.

#### 4. Allylthiosemicarbazid, $CS \begin{array}{l} \text{NHC}_3\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$

Unter den beim Phenyl- und Methylsenfö<sup>l</sup> eingehaltenen Versuchsbedingungen erhält man das 4. Allylthiosemicarbazid in guter Aus-

<sup>1)</sup> Hr. Hempel wird die von ihm erhaltenen Resultate im nächsten Semester in seiner Dissertation ausführlich beschreiben.



beute als eine in reinem Zustande bei 98—99° schmelzende Verbindung. Es krystallisirt in starken Nadeln, welche in warmem Wasser, kaltem Alkohol und siedendem Chloroform sich lösen, in Aether unlöslich sind. Wegen der Alkohollöslichkeit muss das Rohproduct zur Entfernung von unverändertem Allylsenöl mit kaltem Aether gewaschen werden.

Analyse: Ber. für  $C_4H_9N_3S$ .

Procente: C 36.64, H 6.87, N 32.06, S 24.43.

Gef. » » 36.99, » 7.15, » 32.27, » 23.97.

Das Verhalten des Thiosemicarbazids gegen Salzsäure und Natronlauge entspricht den in der Phenyl- und Methylreihe gemachten Beobachtungen.

#### 4. Allylthiosemicarbazid und Aldehyde.

##### 1. Benzalverbindung, $CS \begin{matrix} \text{NH} C_3H_5 \\ \text{NH} \cdot N(CH \cdot C_6H_5) \end{matrix}$

Die Verbindung wird durch halbstündiges Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung erhalten. Seideglänzende verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 124—125°. Löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Aether. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol analysenrein dargestellt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3S$ .

Procente: C 60.27, H 5.94, N 19.18, S 14.61.

Gef. » » 60.19, » 6.04, » 19.19, » 14.04.

##### 2. Salicylalverbindung, $CS \begin{matrix} \text{NH} C_3H_5 \\ \text{NH} \cdot N(CH \cdot C_6H_4OH) \end{matrix}$

Darstellung analog. Nadeln (aus Benzol). Schmp. 149—150°. Löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3SO$ .

Procente: N 17.87.

Gef. » » 17.84.

##### 3. Cinnamylidenverbindung, $CS \begin{matrix} \text{NH} C_3H_5 \\ \text{NH} \cdot N(CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) \end{matrix}$

Bildung wie oben. Aus Methylalkohol umkrystallisirt. Seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166°, welche sich an der Luft leicht gelblich färben. Löslich in Benzol und warmem Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N_3S$ .

Procente: N 17.14.

Gef. » » 16.99.

##### 4. *m*-Nitrobenzalverbindung, $CS \begin{matrix} \text{NH} C_3H_5 \\ \text{NH} \cdot N(CH \cdot C_6H_4NO_2) \end{matrix}$

Verfilzte Nadeln (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 163°. Sehr schwer löslich in den üblichen Solventien.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_4SO_3$ .

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.10.

Formylverbindung,  $CS \begin{matrix} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.NHCHO} \end{matrix}$ .

Erhitzt man das Thiosemicarbazid mit krystallisirbarer Ameisensäure kurze Zeit im Kölbchen auf  $100^\circ$ , so tritt Wasserabspaltung ein. Die klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Waschen mit Aether aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Derbe sechsseitige Tafeln vom Schmp.  $128-129^\circ$ . Löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_3SO$ .

Procente: C 37.74, H 5.66, N 26.42, S 20.18.

Gef. » » 38.08, » 5.80, » 26.47, » 20.06.

Nachweis der Formylgruppe wie in der Methylreihe.

Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade geht die Formylverbindung unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das salzsaure Salz des

Allylimido-thiobiazolins,  $\begin{matrix} \text{N} \cdots \cdots \text{NH} \\ \text{CH.S.C:N C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ,

über. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser aufgenommen, eingedampft und durch mehrmaliges Fällen der alkoholischen Lösung mittels Aether gereinigt. Nadeln vom Schmp.  $128-130^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für  $C_5H_7N_3S.HCl$ .

Procente: Cl 20.00, S 18.03.

Gef. » » 20.03, » 17.85.

Aus dem Chlorhydrat wird die Base durch concentrirte Natronlauge zunächst als Oel abgeschieden, welches man ausäthern kann. Beim Verdunsten des Aethers im Vacuum erhält man sie als feste Krystallmasse, welche in gleicher Weise wie die entsprechende Base der Methylreihe nicht mehr leicht in Aether löslich ist. Aus heissem Aether wurde sie in Kryställchen vom Schmp.  $73^\circ$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_5H_7N_3S$ .

Procente: C 42.55, H 4.97, N 29.79.

Gef. » » 42.83, » 5.21, » 29.71.

Die Base ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie bildet ein schön krystallisirendes Pikrat. Ihre Nitrosoverbindung ist eine in Aether lösliche Flüssigkeit, welche selbst nach mehrwöchentlichem Aufenthalt im Vacuum nicht in den festen Zustand überging.

Das Acetylderivat, mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhalten, bildet Blättchen vom Schmp.  $57^\circ$ . Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die Reindarstellung ist

wegen des verhältnismässig niedrigen Schmelzpunktes mit Schwierigkeiten verknüpft. Am zweckmässigsten erwies sich Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroin unter Vermeidung von Erwärmung.

Ber. für  $C_7H_9N_3SO$ .

Procente: C 22.95.  
Gef. » » 23.13.

Allylimido-*n*.methyl-thiobiazolin,  $\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{NCH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NC}_3\text{H}_5 \end{array}$

Nach dreistündigem Erhitzen des Allylimido-thiobiazolins mit Jodmethyl auf  $100^\circ$  wird der Rohrinhalt, eine röthlich gefärbte feste Masse, zerkleinert und zur Entfernung unveränderten Jodmethyls mit Aether gewaschen. Das auf dem Filter verbleibende Krystallpulver wird durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Aether gereinigt. Prismatische Stäbchen, welche bei  $176-177^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Löslich in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3S \cdot HJ$ .

Procente: N 14.84, J 44.88.  
Gef. » » 15.03, » 45.09.

Durch Natronlauge wird die zugehörige Base als Oel abgeschieden, welches bisher nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte.

Nach Spaltung des Jodhydrats durch rauchende Salzsäure bei  $180^\circ$  wurde in ähnlicher Weise, wie es in der Phenylreihe beschrieben ist, Methylamin als Platindoppelsalz identificirt.

Allylimido-*c*.methyl-thiobiazolin,  $\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{NH} \\ \text{CH}_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{NC}_3\text{H}_5 \end{array}$

Das Thiosemicarbazid geht durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade in das salzsaure Salz obiger Base über. Das Reactionsproduct wird zur Zerstörung des Acetylchlorids mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

Schmp.  $172-173^\circ$ . Ziemlich leicht in Wasser löslich.

Ber. für  $C_8H_9N_3S \cdot HCl$ .

Procente: N 21.93.  
Gef. » » 21.90.

Durch Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates wird die Base in kleinen Blättchen erhalten, welche sich aus Wasser umkrystallisiren lassen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3S$ .

Procente: C 46.45, H 5.81, N 27.10.  
Gef. » » 46.25, » 5.73, » 27.17.

Die Nitrosoverbindung konnte ebenfalls nicht im festen Zustand gewonnen werden.



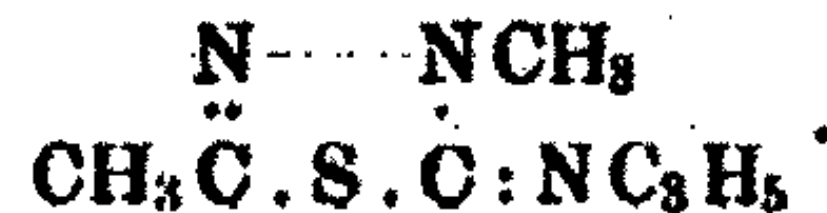
Das Acetylderivat, wie das vorher beschriebene dargestellt und gereinigt, schmilzt bei 77—78°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_3SO$ .

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.62.

Allylimido-*c*.methyl-*n*.methyl-thiobiazolin,



Das Jodhydrat dieser vollständig methylirten Base wird durch mehrstündige Digestion des Allylimido-*c*.methyl-thiobiazolins mit Jodmethyl bei 100° erhalten. Es löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, aus welchem letzterem es beim Erkalten krystallisirt, ist unlöslich in Aether. Vierseitige Stäbchen vom Schmp. 115—116°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}N_3S \cdot HJ$ .

Procente: C 28.28, H 4.04, N 14.14.

Gef. » » 28.54, » 4.24, » 14.41.

Die aus dem Jodhydrat ölförmig abgeschiedene Base wird nur sehr schwer fest; auf ihre Reindarstellung musste verzichtet werden.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4-Allylthiosemicarbazid.

Versetzt man eine Lösung des Thiosemicarbazids in Chloroform mit Benzoylchlorid, so bildet sich unter Salzsäureentwicklung in guter Ausbeute das



Nach dem Waschen mit Chloroform wurde die Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmp. 171°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3SO$ .

Procente: C 56.17, H 5.58, N 17.87, S 13.62.

Gef. » » 56.47, » 5.93, » 18.01, » 13.54.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht das Benzoylderivat unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das salzsaure Salz des



über, welches aus heissem Wasser in büschelförmig angeordneten Stäbchen vom Schmp. 113° krystallisirt. Zur Gewinnung der freien Base zersetzt man das Chlorhydrat durch Natronlauge und äthert aus. Nach Verdunsten des Aethers löst man in Alkohol und fällt mit Wasser. Stäbchen. Schmp. 115°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N_3S$ .

Procente: C 60.83, H 5.07, N 19.35.

Gef. » » 60.77, » 5.38, » 19.49.

Acetylderivat. Darstellung und Reinigung wie bei den oben beschriebenen. Säulen vom Schmp. 123—124°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_3SO$ .

Procente: N 16.22.

Gef. » » 16.23.

Nitrosoderivat. Das salzsaure Salz der Base wird in kalter wässriger Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, die sich ausscheidende Nitrosoverbindung durch Ausäthern isolirt. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol hexagonale Krystalle vom Schmp. 95°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_4SO$ .

Procente: N 22.76.

Gef. » » 22.60.

#### 114. F. Mylius und O. Fromm: Ueber die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen.

[Mittheilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 10. Februar.)

Während die Schwermetalle aus ihren concentrirten Lösungen durch den Strom gewöhnlich im krystallisirten oder im dichten Zustande niedergeschlagen werden, erhält man sie aus verdünnten Lösungen, wie bekannt, in der Form lockerer, tief schwarzer Massen, deren Aeusseres die metallische Natur nicht erkennen lässt. Andererseits weiss man, dass derartige schwarze Niederschläge auch gebildet werden, wenn Zink oder ähnliche positive Metalle auf die verdünnten Lösungen der Schwermetalle einwirken.

Von vielen Physikern und Chemikern, welche an diesen Erscheinungen nur flüchtig vorübergehen, werden die beiden Gruppen schwarzer Substanzen für identisch gehalten. Bestimmte Angaben darüber sind namentlich für das Silber vorhanden<sup>1)</sup>. In Betreff der Natur dieser Niederschläge drückt man sich gewöhnlich zurückhaltend aus. Die Einen sind der Meinung, dass hier Metalle in feiner Vertheilung vorliegen<sup>2)</sup>, Andere halten sie für wasserstoffhaltig<sup>3)</sup>, Manche sogar für Verbindungen der Metalle mit Wasser<sup>4)</sup>.

Angesichts dieses Mangels an Uebereinstimmung halten wir es für nützlich, einige Versuche mitzuthemen, welche wir über den

<sup>1)</sup> Vergl. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität, 2, 515, und H. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1862, 289.

<sup>2)</sup> Poggendorff, Ann. d. Chem. 75, 337.

<sup>3)</sup> Braun, Wiedemann's Ann. 1891, 42, 460.

<sup>4)</sup> v. d. Pforten. diese Berichte 21, 2288.

fraglichen Gegenstand angestellt haben. Als Ergebniss derselben sei sogleich erwähnt, dass keineswegs eine Identität der beiden Gruppen schwarzer Substanz besteht.

### I. Bildung von Metalllegirungen auf nassem Wege.

#### A. Fällung mit Zink.

##### Silberzink.

Ein Zinkstab, in eine sehr verdünnte Silberlösung getaucht, umkleidet sich mit einem flockigen, schwarzen Ueberzuge, dessen Menge solange zunimmt, bis das Silber fast ganz aus der Lösung gefällt ist. Eine Wasserstoffentwicklung ist bei diesem Vorgange nicht zu bemerken. Bei der Abscheidung der Substanz ist jedoch einige Vorsicht unerlässlich. Ist die Silberlösung zu concentrirt, so entstehen an Stelle des schwarzen Niederschlages weisse Silberkrystalle. Bei unseren Versuchen befand sich die Zinkplatte anfänglich in Wasser, zu dem man allmählich, in dem Maasse als sich der Niederschlag abschied, soviel Silbersulfatlösung tropfen liess, dass in einem Liter der Mischung nicht mehr als 0.03 g Silber enthalten war. Auch in dieser starken Verdünnung findet bisweilen ein Uebergang zu den weissen Krystallen statt, namentlich dann, wenn die sich abscheidende Masse den Boden des Gefässes berührt. Bei einem Versuch auf dem Uhrglase kann man sich von diesem Wechsel der Niederschläge leicht überzeugen.

Bei der Bildung der schwarzen Substanz ist der Luftgehalt der Flüssigkeit störend; man kann die oxydirende Wirkung aber unschädlich machen, indem man die Flüssigkeit mit einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure ansäuert.

Nachdem der schwarze Niederschlag einmal abgeschieden worden ist, lässt er sich leicht isoliren und durch Auswaschen mit Wasser reinigen. Die Substanz erscheint nicht krystallisirt, sie ist eine innige Mischung von Silber mit Zink, in welcher man die beiderseitigen Bestandtheile auch mit dem bewaffneten Auge nicht gesondert wahrnehmen kann.

Bei einer wiederholten Bereitung des Materials unter jedesmal etwas veränderten Bedingungen ergab die Analyse folgende, in Procenten ausgedrückte Werthe. Es wurde angenommen, dass ausser den Metallen in der Substanz kein Element vorhanden ist.

|        | I.   | II.  | III. | IV.  | V.   | VI.  | VII. | VIII. | IX.  | X.        |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-----------|
| Silber | 75.3 | 73.2 | 67.8 | 67.7 | 62.2 | 61.2 | 55.1 | 54    | 53.5 | 48.2 pCt. |
| Zink   | 24.7 | 26.8 | 32.2 | 32.3 | 37.8 | 38.8 | 44.9 | 46    | 46.5 | 51.8 »    |

Die Frage, ob in der schwarzen Substanz ein chemisches Individuum vorliegt, muss angesichts der grossen Unterschiede in der Zusammensetzung verneint werden. Wollte man dieselbe in der atomistischen Weise ausdrücken, so würden gemäss den angeführten



Zahlen auf 1 Atom Silber 0.6 bis 1.8 Atome Zink kommen. Der maximale Zinkgehalt geht also weit über eine Verbindung  $\text{AgZn}$  hinaus.

Die schwarze Substanz zeigt bei dem Drücken mit einem Achatstempel weissen Metallglanz, sie gehört offenbar in die Classe der Legirungen. Wird Silber mit Zink in den Verhältnissen der obigen Zahlen zusammengeschmolzen, so erhält man gut krystallisirte Legirungen von grosser Sprödigkeit.

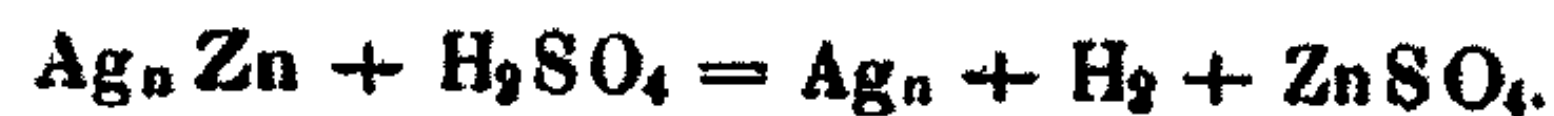
Das fein vertheilte Silberzink zeigt zwei sehr bemerkenswerthe Reactionen:

Mit concentrirter Silberlösung übergossen geht es leicht in weisses krystallisirtes Silber über, indem das im Präparat enthaltene Zink durch Silber ersetzt wird.



Diese Umsetzung macht es erklärlich, warum in den concentrirten Silberlösungen durch metallisches Zink der schwarze Körper nicht gefällt wird.

Eine weitere Umsetzung findet durch stärkere Säuren statt, indem unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls krystallisirtes Silber gebildet wird.



Bei der Analyse konnte von dieser Umsetzung Gebrauch gemacht werden. Dank dem fein vertheilten Zustande der Legirung verläuft dieselbe nahezu vollständig. Aus einem Gramm der Substanz gewinnt man oft mehr als 100 ccm Wasserstoff. Die oben erwähnten Werthe für den Zinkgehalt sind aus dem gewonnenen Wasserstoff abgeleitet worden.

Wie die Substanz aus Silberlösungen Silber reducirt, schlägt sie auch andere negative Metalle, z. B. Kupfer oder Gold, aus ihren Lösungen nieder.

Oxydationsmitteln gegenüber zeigt sie folgendes Verhalten.

Die Luft und andere neutrale Oxydationsmittel wirken träge ein, weil das entstehende Zinkoxyd die weitere Oxydation hindert. Schwach saure Wasserstoffsperoxydlösung lässt weisses Silber entstehen.

Bromwasser bewirkt den Uebergang in weisses Silber, welches zum Theil in Bromid übergeht. Chromsäure führt die Substanz in leicht lösliches Zink- und schwer lösliches Silberchromat über.

#### Kupferzink.

Eine verdünnte Kupfersulfatlösung verhält sich dem Zink gegenüber wie eine Silberlösung. Neben der Bildung des schwarzen Niederschlages ist hier aber eine deutliche, wenn auch geringe Wasserstoffentwicklung zu bemerken. Dementsprechend findet fort-

dauernd eine Oxydbildung statt. Da der Niederschlag leicht etwas basisches Zinksulfat enthält, welches beseitigt werden muss, so ist seine Analyse mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, zumal bei der Behandlung mit starker Salzsäure ausser Zink unter Wasserstoffentwicklung auch noch Kupfer als Chlorür in Lösung geht.

In Portionen verschiedener Darstellung, aus welchen die Oxyde absichtlich nicht entfernt waren, fanden sich die Metalle in folgendem Verhältniss vor.

|        | I.   | II. | III. |      |
|--------|------|-----|------|------|
| Kupfer | 59.4 | 57  | 50   | pCt. |
| Zink   | 40.6 | 43  | 50   | »    |

Hier liegt also ebensowenig eine einheitliche Substanz vor wie in dem Falle des Silbers, wir wollen aber die Möglichkeit nicht in Abrede stellen, dass bei sehr sorgfältiger Arbeit Producte erhalten werden können, welche weniger grosse Differenzen aufweisen.

Die fein verzweigten Massen nehmen unter dem Druck des Polirstempels gelben Metallglanz an, und es ist wohl nicht zweifelhaft, dass wir es in dem Material mit Messing zu thun haben. Für die gegenseitige Durchdringung spricht der Umstand, dass es nicht möglich ist, einzelne Krystalle von Kupfer oder von Zink aufzufinden. Auch verdünnten Säuren gegenüber verhält sich die Substanz wie Messing, in sofern sie nicht so schnell und so vollständig das Zink abgibt, als man es von einer mechanischen Mischung der beiden Metalle erwarten könnte. Das „Kupferzinkpaar“ ist von Gladstone und Tribe<sup>1)</sup> häufig auf ähnliche Weise hergestellt worden wie hier der dunkle Niederschlag; den genannten Forschern war es aber darum zu thun, die Legirung der Metalle möglichst zu verhindern, sie wandten daher etwas concentrirtere Kupferlösungen an. In diesem Falle findet die normale Reaction  $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$  statt, indem sich Kupfer abscheidet.<sup>2)</sup> Die chemischen Eigenschaften des Messings sind ähnlich denjenigen des Silberzinks; mit concentrirter Kupferlösung geschieht ein doppelter Austausch, indem Zink in Lösung geht und krystallisirtes Kupfer gebildet wird.



Aus concentrirten Gold- oder Silberlösungen werden in demselben Sinne die negativen Metalle gefällt. Aehnlich verläuft die Reaction mit Säuren; der unter Wasserstoffentwicklung gebildete Rückstand ist roth und besteht aus krystallisirtem Kupfer.

<sup>1)</sup> Gladstone und Tribe, diese Berichte 6, 270, 975; 10, 909.

<sup>2)</sup> Gleichwohl enthält der Niederschlag von Gladstone und Tribe vermuthlich immer viel Messing.



## Goldzink.

Aus Goldchloridlösungen gewinnt man mit Zink unter fort-dauernder geringer Wasserstoffentwicklung schwarze, lockere Flocken von Goldzink; in unseren Präparaten wurden etwa gleiche Gewichtsmengen Gold und Zink gefunden; an dem durch Zersetzen mit Salzsäure erhaltenen Volumen des Wasserstoffs konnte man aber erkennen, dass die Präparate einen Theil des Zinks im Zustande des Oxyds enthielten.

## Weitere Zinklegirungen.

Die Wirkung des Zinks auf andere Metalllösungen ist von uns bis jetzt nur qualitativ untersucht worden. Es hat sich gezeigt, dass diejenigen Metalle, denen man eine grosse Verwandtschaft zum Zink zuschreibt, wie Platin, Iridium, Palladium etc., aus ihren verdünnten Lösungen stets in Form schwarzer, stark zinkhaltiger Niederschläge gefällt werden. Der Fall liegt also bei diesen ganz ähnlich wie bei dem Silber und Kupfer.

Dass die mit Hilfe von Zink gefällten Platinmetalle stets mit diesem Metall verunreinigt sind, ist übrigens eine bekannte Thatsache, welche bei der Technologie der Platinerze berücksichtigt wird; Villiers und Borg<sup>1)</sup> haben die Erscheinung etwas weiter verfolgt und theilen interessante Einzelheiten darüber mit.

Anders verhalten sich diejenigen Metalle, zu welchen das Zink wenig Verwandtschaft besitzt. Als Beispiel eines solchen verdient das Blei hervorgehoben zu werden. Die Verwandtschaft dieser Metalle zu einander ist, wie wir aus den Untersuchungen von Matthiessen wissen, so gering, dass sie sich im geschmolzenen Zustande nicht einmal mit einander vermischen lassen. Das Blei vermag dabei kaum 2 pCt. Zink, das Zink etwa nur 2 pCt. Blei zu lösen.

Fällt man eine stark verdünnte Lösung von Bleichlorid oder Acetat durch Zink, so erhält man keinen schwarzen, sondern einen grauen Niederschlag, welcher im Wesentlichen aus Blei besteht. Es wurde darin nur ein kleiner Gehalt von Zink, nämlich 3 bis 5 pCt. gefunden, von dem vielleicht ein Theil auch noch als Oxyd vorhanden gewesen ist; eine Wasserstoffentwicklung bei dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure war nicht bemerkbar.

Wie Bleilösungen verhalten sich dem Zink gegenüber die Lösungen von Zinn und Cadmium; auch hier war es nicht möglich, Legirungen von höherem Zinkgehalt zu erhalten; stets schieden sich die Metalle in fast reinem Zustande ab.

Die Anwendung des Zinks als Fällungsmittel erscheint für derartige Versuche besonders zweckmässig, weil es eine grosse Anzahl von Metallen niederzuschlagen erlaubt; die Untersuchung wird hier

<sup>1)</sup> Villiers und Borg, Compt. rend. 116, 1524.



aber häufig durch die nebenbei verlaufende Zersetzung des Wassers erschwert.

#### B. Fällung mit Cadmium.

Wie das Zink, besitzt auch das Cadmium zu den elektronegativen Metallen eine starke Verwandtschaft, welche sich bei dem Ausfällen dieser Metalle aus verdünnter Lösung unzweideutig zu erkennen giebt.

#### Silbercadmium.

Die Versuchsbedingungen waren hier so wie bei der Anwendung des Zinks als Reductionsmittel; eine gesättigte Silbersulfatlösung tropfte allmählich in ein Gefäss von 2 Liter Inhalt, welches Wasser nebst einer Cadmiumplatte enthielt. Die Abscheidung von einem Gramm des Niederschlages an einer Cadmiumfläche von 100 qcm nahm oft 24 Stunden in Anspruch. Auch hier wurde die Lösung bisweilen schwach angesäuert.

Der Niederschlag ist locker und schwarz. Werden die bei dem Silberzink angeführten Vorsichtsmaassregeln ausser Acht gelassen, so kommt es hier, ebenso wie dort, sehr leicht zur Abscheidung von Silberkrystallen, welche frei von Cadmium sind. 7 Portionen verschiedener Darstellung ergaben bei der Analyse folgende Zahlenwerthe.

|         | I.   | II.  | III. | IV.  | V.   | VI.  | VII.      |
|---------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| Silber  | 54.4 | 53.6 | 51.8 | 48.1 | 46.1 | 35.7 | 35.2 pCt. |
| Cadmium | 45.6 | 46.4 | 48.2 | 51.9 | 53.9 | 64.3 | 64.8 »    |

Hier ist zu bemerken, dass die Werthe VI und VII mit reicheren Cadmiumgehalt in ungesäuertem Lösung gewonnen wurden; von einer Wasserstoffentwicklung war bei der Abscheidung des Niederschlages nichts zu bemerken.

Auch diese Substanz ist offenbar nicht einheitlich; es würden nach dem Ausfall der Analyse auf 1 Atom Silber 1 bis 1,7 Atome Cadmium kommen müssen. Man wird die Substanz als Legirung, die Bestandtheile also als ineinander gelöst betrachten müssen, da man nicht im Stande ist, sie gesondert zu unterscheiden. Unter Druck nimmt die Substanz weissen Metallglanz an.

Die Reactionen des Silbercadmiums sind denjenigen des Silberzinks analog, aber sie verlaufen entsprechend dem Charakter des Cadmiums wesentlich träger als diese. In Berührung mit concentrirter Silberlösung geht sogleich die Umsetzung in krystallisirtes Silber und Cadmiumlösung vor sich; aus Kupferlösungen wird Kupfer gefällt, aus Säuren Wasserstoff in Freiheit gesetzt; es bedarf hierzu aber schon concentrirter Säuren und höherer Temperatur. Auch gegenüber den Oxydationsmitteln zeigt sich der Niederschlag dem Zinkniederschlag entsprechend.

Das schwarze Silbercadmium ist bisweilen mit farblosen Krystallen basischen Cadmiumsulfats durchsetzt, welches unter dem oxydirenden Einfluss der Luft oder durch Zersetzung von Wasser entstanden war. Für die Analysen war man bemüht, diese Verunreinigung durch Auswaschen mit Ammoniak oder mit sehr verdünnter Säure zu entfernen.

#### Kupfercadmium.

Die Abscheidung des Kupfercadmiums wurde mit einer Cadmiumplatte und einer einprocentigen Kupfersulfatlösung vorgenommen. Der Niederschlag ist grauschwarz und krystallisch; er bildet sich ohne Wasserstoffentwicklung. 4 Portionen verschiedener Darstellung ergaben bei der Analyse:

|         | I.   | II.  | III. | IV.       |
|---------|------|------|------|-----------|
| Kupfer  | 54.9 | 52.5 | 59.4 | 53.4 pCt. |
| Cadmium | 45.1 | 47.5 | 40.6 | 46.6 »    |

Die Zusammensetzung der verschiedenen Präparate zeigt, wie man sieht, eine erheblich bessere Uebereinstimmung als in den bisher erwähnten Fällen. Wir glauben, dass hier im Wesentlichen eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  vorliegt, welche 53.1 pCt. Kupfer und 45.9 pCt. Cadmium erfordert.

Mit concentrirter Salzsäure übergossen, bewirkt die Substanz eine stürmische Wasserstoffentwicklung; in der Wärme geht neben Cadmium auch etwas Kupfer als Chlorür in Lösung; der kupferrothe Rückstand enthält aber noch eine Spur Cadmium. In Betreff der sonstigen Reactionen muss auf die erwähnten analogen Fälle verwiesen werden.

Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Cadmium in dem oben erwähnten Verhältnisse erhält man eine zinnweisse, sehr spröde Legirung von krystallischer Structur, deren Dichte erheblich grösser ist als die ihrer Bestandtheile; es findet bei der Vereinigung von Kupfer und Cadmium also starke Contraction statt.

#### Goldcadmium.

Mit keinem anderen Metall scheint sich das Cadmium so leicht zu vereinigen als mit dem Golde. Es ist sehr überraschend zu sehen, wie dasselbe aus seiner Lösung durch einen Cadmiumstab in bleigrauen Kryställchen gefällt wird. Eine Wasserstoffentwicklung tritt auch für den Fall nicht ein, dass die Lösung erheblich sauer ist. Ein Liter der Lösung enthielt bei den Versuchen I, II und III 1 g Goldchlorid ( $\text{HAuCl}_4 + 4\text{aq.}$ ) bei Versuch IV ausserdem noch 0.1 g Chlorwasserstoff, bei Versuch V 1 g Chlorwasserstoff, während der Versuch VI mit einer Lösung von 0.5 g Goldchlorid im Liter angestellt wurde. Die erhaltenen Niederschläge zeigten folgende Zusammensetzung:



|         | I.   | II.  | III.  | IV.  | V.   | VI.       |
|---------|------|------|-------|------|------|-----------|
| Gold    | 37.6 | 37.3 | 37.15 | 37.0 | 37.1 | 36.9 pCt. |
| Cadmium | 62.4 | 62.7 | 62,85 | 63.0 | 62.9 | 63.1 »    |

Es kann nicht zweifelhaft sein, dass wir es hier mit einer echten chemischen Verbindung, dem bisher noch unbekanntem Goldtriacadmium von der Formel  $\text{AuCd}_3$  zu thun haben; dasselbe verlangt theoretisch die Werthe 37.04 pCt. Gold und 62.96 pCt. Cadmium. Die Bildung der Verbindung lässt sich ausdrücken durch die Gleichung



Das Goldtriacadmium erscheint in grauen, fiederförmig ausgebildeten Krystalleketten, welche sich ohne Veränderung an der Luft aufbewahren lassen. Die Substanz zersetzt die Lösungen der edlen Metalle. Während sie gegen verdünnte Säure ziemlich beständig ist, tritt sie mit concentrirter Salzsäure leicht in Reaction, wobei unter Wasserstoffentwicklung das Cadmium beinahe vollständig in Lösung geht. Salpetersäure zersetzt die Substanz sogleich unter Abscheidung von gelbbraunem Golde.

Die neue Legirung ist noch nicht vollständig untersucht worden, es lässt sich aber mit einiger Sicherheit voraussagen, dass sie bei starkem Erwärmen Cadmium abgeben und in das Goldmonocadmium  $\text{AuCd}$  übergehen wird, dessen Existenz Heycock und Neville<sup>1)</sup> vor Kurzem auf ähnliche Weise festgestellt haben.

#### Weitere Cadmiumlegirungen.

Durch metallisches Cadmium werden die Platinmetalle in lockerer Form mit einem starken Cadmiumgehalt gefällt; Platincadmium giebt schon mit verdünnter Salzsäure stürmische Wasserstoffentwicklung.

Wie sich das Cadmium zu verdünnten Bleilösungen verhält, bedarf noch der näheren Untersuchung. Man erhält hier leicht krystallisirte Abscheidungen, welche aus reinem Blei bestehen. Andererseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, dass es Bedingungen giebt, unter denen cadmiumhaltiges Blei abgeschieden wird. Weitere Versuche mit dem Cadmium sind von uns bisher nicht vorgenommen worden.

#### C. Fällung mit Zinn.

##### Kupferzinn.

Eine Zinnplatte beschlägt sich in Berührung mit neutraler oder angesäuerter Kupfersalzlösung von grosser Verdünnung mit einer lockeren, grauen Schicht, welche aus einzelnen metallglänzenden Kryställchen gebildet ist. Die Flüssigkeit erfährt zugleich eine reich-

<sup>1)</sup> Heycock und Neville, Journ. chem. Soc. 1892, S. 906.



liche Trübung durch die Bildung basischer Zinnsalze. Für die Isolierung des krystallisirten Niederschlages ist dies jedoch ohne Bedeutung, da sich die Zinnoxyde durch Abspülen leicht beseitigen lassen. Für den Zweck der Analyse wurden 5 Präparate unter verschiedenen Bedingungen hergestellt; I aus neutraler, II und III aus angesäuertem Kupferchloridlösung, IV und V aus angesäuertem 1 procentiger Kupfersulfatlösung.

|        | I.   | II.  | III. | IV.  | V.        |
|--------|------|------|------|------|-----------|
| Kupfer | 63.4 | 62.5 | 61.9 | 62.6 | 61.3 pCt. |
| Zinn   | 36.6 | 37.5 | 38.1 | 37.4 | 38.7 »    |

Berücksichtigt man die Wahrscheinlichkeit einer kleinen Verunreinigung, so muss man der Ansicht sein, dass in den Krystallen das Trikupferzinn vorliegt von der Formel  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , welches 61.7 pCt. Kupfer und 38.3 pCt. Zinn enthalten müsste. Die Bildung der Substanz wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:  $3\text{CuCl}_2 + 4\text{Sn} = \text{Cu}_3\text{Sn} + 3\text{SnCl}_2$ . Es ist nun sehr bemerkenswerth, dass unter den durch Zusammenschmelzen hergestellten Kupferzinnlegierungen die Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  durch ihr physikalisches Verhalten scharf hervortritt. So konnte Laurie<sup>1)</sup> die Existenz dieser Verbindung bei seinen Untersuchungen über die elektromotorische Wirkung der Legierungen nachweisen. Nach Riche<sup>2)</sup> ist die Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  von allen Kupferzinnlegierungen durch die grösste Dichte und nach Mallet<sup>3)</sup> durch die geringste Festigkeit ausgezeichnet; sie besitzt die beste Leitfähigkeit für die Elektrizität<sup>4)</sup> und die Wärme<sup>5)</sup>, und sie erfährt in geschmolzenem Zustande keine Saigerung. Das Trikupferzinn ist den Säuren gegenüber ziemlich beständig, concentrirte Salzsäure zersetzt es aber in der Wärme unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei rothes, noch etwas zinnhaltiges Kupfer zurückbleibt.

#### Andere Zinnlegierungen.

Silberzinn ist auf unserem Wege schwierig herstellbar, da es an geeigneten Silberlösungen fehlt. Man erhält in verdünnten Silber-sulfatlösungen auf Zinn schwarze Niederschläge, welche reichliche Mengen metallisches Zinn enthalten; die Substanz ist aber leicht zersetzbar; daneben bilden sich stets Zinnoxyde, welche die weitere Ausfällung erschweren, sodass von quantitativen Versuchen zunächst Abstand genommen wurde.

Bei der Ausfällung mit Zinn tritt gewöhnlich nach und nach eine Blaufärbung der Silberlösung auf; dieselbe ist bedingt durch fein suspendirte Silbertheilchen, welche unserer Ansicht nach durch die reducirende Wirkung des gelösten Zinnoxidsalzes auf die Silber-

<sup>1)</sup> Laurie, Chem. Soc. 1888, 104.

<sup>4)</sup> Lodge, Phil. Transact. 1879.

<sup>2)</sup> Riche, Compt. rend. 55, (1862.)

<sup>5)</sup> Calvert und Johnson, Phil.

<sup>3)</sup> Fehling's Handwörterb. 3, 1227.

Transact. 1858.

lösung entstanden sind. Dieselbe Erscheinung wird wahrgenommen, wenn man an Stelle von Zinn Eisen anwendet, bisweilen auch bei Anwendung von Blei.

Goldzinn erhält man durch Zersetzen einer verdünnten Goldchloridlösung durch einen Zinnstab als dunklen Niederschlag, welcher bei dem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure kräftig Wasserstoff entwickelt. Da aber nebenbei immer etwas Goldpurpur entsteht, in welchem das Zinn im oxydirten Zustande vorhanden ist, so haben wir den Vorgang nicht weiter verfolgt.

In verdünnten Platinlösungen lässt Zinn neben schwarzer Substanz auch gelbbraune Niederschläge entstehen, welche noch der Untersuchung bedürfen.

#### *D. Fällung mit Blei.*

Von diesem Metall ist schon bei dem Zink und dem Cadmium flüchtig die Rede gewesen. Dient das Blei zum Ausfällen anderer Metalle, so kommen hier vor allen Dingen Kupfer und die Edelmetalle in Frage.

Das durch Blei aus verdünnter Lösung gefällte Kupfer ist rothbraun und stark bleihaltig, es entwickelt mit Salzsäure und sogar mit Essigsäure sogleich Wasserstoff.

Silberblei ist schwer zu isoliren, da ein Bleistab in verdünnter Silberlösung sich zwar Anfangs mit einem dunklen, offenbar bleihaltigen Beschlage umgiebt, sehr bald aber krystallisirtes Silber entsteht, welches nun seinerseits sich vermehrt.

Goldblei entsteht dagegen sehr leicht auf nassem Wege als tief schwarzer Niederschlag, welcher mit Säuren kräftig Wasserstoff entwickelt und dabei Gold hinterlässt.

Platinblei bildet sich in verdünnter Platinchloridlösung an Bleiplatten als ein krystallischer Niederschlag von hohem Bleigehalt; über seine Zusammensetzung soll später berichtet werden; durch Salzsäure ist nur ein Theil des Bleies extrahirbar.

Auch Iridiumblei ist auf ähnlichem Wege zu erhalten; dies ist darum bemerkenswerth, weil, wie aus den Untersuchungen von Deville und Debray bekannt ist, das Iridium zum Blei bei hoher Temperatur gar keine Verwandtschaft zeigt.

#### *E. Fällung mit Kupfer und anderen Metallen.*

Mit einem Kupferblech erhält man in verdünnten Silberlösungen anfangs einen dunklen Niederschlag; derselbe ist aber sehr leicht zersetzbar; es bildet sich bald vorwiegend krystallisirtes Silber; eine Legirung beider Metalle ist nicht isolirbar.

In Goldchloridlösungen erhält man eine schwarze, lockere Fällung von kupferhaltigem Gold, dasselbe giebt mit concentrirter Salzsäure



starke Wasserstoffentwicklung und verliert das Kupfer noch leichter mit Salpetersäure, ohne dass Gold in Lösung geht. Verdünnte Platinchloridlösung wird vom Kupfer leicht zersetzt; das gefällte Platin ist reich an Kupfer, welches durch Salpetersäure gelöst wird.

Das Quecksilber nimmt als Fällungsmittel sowohl wie als gefälltes Metall insofern eine besondere Stellung ein, als es flüchtig und daher zur Bildung von Legierungen besonders befähigt ist. Ein Tröpfchen Quecksilber wächst in ganz verdünnter Silberlösung mit der Zeit zu einem schön verzweigten Bäumchen krytallisirten Silberamalgams aus, dessen chemische Zusammensetzung nicht immer die gleiche ist.

Von den übrigen Schwermetallen haben wir bis jetzt noch das Eisen flüchtig auf seine Wirkung als Fällungsmittel geprüft; dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass es auch in verdünnten Lösungen neutraler Salze besonders leicht Wasserstoffentwicklung herbeiführt, es verhält sich in dieser Hinsicht den Leichtmetallen sehr ähnlich. Bei der Wirkung auf Kupfer-, Silber- und Goldlösungen konnten keine Legierungen isolirt werden; aus Platinlösungen wird dagegen ein stark eisenhaltiger Niederschlag erhalten, welcher bei dem Uebergiessen mit Salzsäure reichlich Wasserstoff entwickelt.

#### F. Erläuterungen.

Die vorstehenden Versuche haben ergeben, dass bei der Einwirkung positiver Metalle auf verdünnte Lösungen der negativen Metalle nicht nur die letzteren gefällt, sondern auch Legierungen beider Metalle, nicht selten von einfacher Zusammensetzung gebildet werden. Wie man sich diesen Vorgang zu denken hat, wird am besten an der Hand eines Beispiels erläutert. Wir wählen dazu die Einwirkung von Kupfer auf Zinklösung und stellen uns vor, der gebildete Niederschlag habe die Zusammensetzung  $Cu_nZn$ .

Entsprechend den gewöhnlichen chemischen Vorstellungen über die gegenseitige Ausfällung der Metalle wird man zunächst geneigt sein, die Reaction in zwei Phasen zu zerlegen.



Es sollte zunächst Kupfer niedergeschlagen werden, welches sich dann mit dem ungelösten Zink zu Messing vereinigt. Diese Reaction erfolgt in der That bei Anwendung concentrirter alkalischer Kupferlösungen. Hier erhält man auf Zinkplatten einen festhaftenden kupferrothen Niederschlag, dessen an das Zink grenzender Theil sich mit diesem legiren kann<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Destrem (Compt. rend. 106, S. 489) glaubt die Thatsache der Legirung aus der Gewichtsvermehrung schliessen zu können, welche eine, in eine Kupferlösung eingetauchte Zinkplatte in den ersten Secunden erfährt; wir



Bei der Anwendung verdünnter neutraler oder saurer Kupferlösungen kann jedoch eine derartige Vereinigung des gefällten Kupfers mit dem Zink nicht in merklichem Betrage vor sich gehen, weil die ausgefällte Substanz gemäss ihrer flockigen Beschaffenheit die Zinkplatte nur in wenigen Punkten berührt. Der gebildete dunkle Niederschlag haftet so wenig der Zinkplatte an, dass man ihn leicht mit einem Wasserstrahl abspülen kann.

Wenn trotzdem eine Kupfer-Zinklegirung entstanden ist, so muss das im Niederschlage vorhandene Zink aus der Platte herübergewandert sein. Bei einem flüssigen Metall, wie Quecksilber, würde man sich eine solche Wanderung wohl auf dem Wege durch das niedergeschlagene Metall denken können, bei dem festen Zink erscheint dies aber ausgeschlossen. Es bleibt daher nur noch die Möglichkeit übrig, dass das in der Legirung befindliche Zink seinen Weg durch die Flüssigkeit genommen hat.

Die in den beiden Gleichungen ausgedrückte Vorstellung von der Bildung der Legirung ist daher nachweislich unrichtig. Bei der Einwirkung von Zink auf verdünnte Kupferlösung ist das von der Platte aufgelöste Zink nicht dem niedergeschlagenen Kupfer sondern der entstandenen Legirung äquivalent; für  $n$  Atome niedergeschlagenes Kupfer müssen in unserem Falle  $n + 1$  Atome Zink in Lösung gehen; das in der Legirung vorhandene Zink entstammt der bereits gebildeten Lösung. Wenn auch für die Bildung der Substanz die einfache chemische Gleichung



zweifelloos richtig ist, so genügt sie nicht, die Natur des Vorganges zu erkennen, und wir stehen vor der Nothwendigkeit, eine elektrolytische Erklärung dafür suchen zu müssen.

Zum Zeichen dafür, dass unsere Vorstellung durchaus nicht neu ist, möchten wir hier eine Stelle aus N. W. Fischer's 1815 ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> über die gegenseitige Ausfällung der Metalle citiren. Fischer erwähnt bereits einige Fälle, in denen, bei Anwendung concentrirter Lösungen, das gefällte Metall grössere Mengen des zur Fällung dienenden Metalls enthielt und sagt darüber: »Die Erklärung über das Entstehen dieser festen Legirungen ist

verstehen diese Schlussfolgerung nicht, da die Platte unter allen Umständen eine kleine Gewichtsverminderung erfahren müsste, wenn das Zink darin durch Kupfer ersetzt wird. Da aber Destrom's Beobachtung gewiss richtig ist, so vermuthen wir, dass bei dem Eintauchen der Platte Oxydbildung, also Aufnahme von Sauerstoff stattfindet, welche die Gewichtsvermehrung herbeiführt.

<sup>1)</sup> Fischer, Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektrizität Berlin 1830.

folgende: Nachdem ein Theil des aufgelösten Metalls reducirt und an Stelle desselben das reducirende aufgelöst worden ist, wirkt das Metall ferner auf die Auflösung dergestalt ein, dass es beide Metalle ausscheidet, die dann als Legirung sich darstellen; daher erfolgen auch diese Verbindungen nur dann, wenn die Verwandtschaft der beiden Metalle sehr stark, die Legirung daher eine innige, chemische ist. e

Besser als in diesem einfachen Satze können die von uns beobachteten Thatsachen gar nicht wiedergegeben werden. Die Beobachtungen von Fischer sind seitdem im Einzelnen vielfach bestätigt worden, sie haben aber unseres Wissens bisher nicht zu einer systematischen Untersuchung des Gegenstandes geführt.

Indem wir nun versuchen, für diese Beobachtungen eine Erklärung zu finden, welche sich an bekannte galvanische Vorgänge anschließt, werden wir an einige Versuche von Raoult<sup>1)</sup> erinnert. Derselbe fand, dass Gold- oder Kupferblätter im Contact mit Zink- oder Cadmiumdraht sich in concentrirten Sulfatlösungen dieser Metalle mit einem Niederschlage bedecken, welcher eine Legirung der beiden Metalle darstellt. Diese Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 100° wesentlich schneller vor sich. Raoult unterlässt nicht hervorzuheben, dass seine Beobachtungen den Vorgängen entsprechen, welche die Technik schon längst, z. B. bei dem Verzinnen der Stecknadeln, mit Vortheil verwerthet.

Das Resultat der Versuche von Raoult ist für den Beobachter äusserst überraschend. Zum Verständniss dieser Erscheinung genügt die Annahme, dass in der Combination Zink | Zinksulfat | Kupfer, entsprechend dem allmählichen Schwinden der Potentialdifferenz, auf dem Kupfer Zink in unwägbarer Menge gefällt wird, welches am Zinkpol in Lösung geht. Hat das Kupfer dadurch an der Oberfläche die elektromotorische Beschaffenheit des Zinks erlangt, so sollte ein weiterer Niederschlag nicht erfolgen. Sind die beiden Metalle aber der Legirung fähig, so kann das Zink vom Kupfer verschluckt werden; letzteres kann jetzt wieder seine elektromotorische Wirkung bethätigen und sich mit neuen Zinktheilen umkleiden, welche wiederum aufgenommen werden. So kommt ein dauernder galvanischer Strom zu Stande, welcher durch die Flüssigkeit vom Zink zum Kupfer geht wie in der Volta'schen Säule; der Zinkpol wird dabei natürlich verbraucht.

Genau so wie hier liegen die Verhältnisse bei unseren Versuchen mit verdünnten Lösungen. Das im Sinne der gewöhnlichen Vorstellung galvanisch niedergeschlagene Kupfertheilchen befindet sich im Contact mit Zink, es ist umgeben von einer sehr concentrirten Zinksulfatlösung, während das Kupfer aus der unmittelbaren Umge-

<sup>1)</sup> Raoult, Compt. rend. 76, 156.



bung entfernt ist. Das Kupfertheilchen wird sich daher mit einer Schicht Zink umgeben, welches sich damit legirt; es wird sich mit Zink völlig sättigen, sodass es endlich die elektromotorische Kraft des Zinks erlangt. Jetzt hört die Fällung des Zinks auf. Inzwischen ist die Umgebung durch Diffusion kupferreich geworden, das Messing umgiebt sich daher wieder mit Kupfer, welches sich seinerseits wieder mit Zink legirt. Das Spiel setzt sich in dieser Weise fort, sodass endlich der ganze Niederschlag aus Messing besteht. Die Auffassung, welche wir uns für die Entstehung des Kupferzinks gebildet haben, ist nun leicht auf die übrigen von uns erwähnten Fälle zu übertragen. Besitzt das negative Metall im Sinne der elektromotorischen Wirkung ein bestimmtes Sättigungs- oder Lösungsvermögen für das positive Metall, so muss die entstandene Legirung die Zusammensetzung zeigen, welches diesem Sättigungsvermögen entspricht. Es leuchtet nun ein, dass diese Sättigungsstufen häufig mit Verbindungen nach atomistischen Verhältnissen zusammenfallen werden. So erklärt sich bei unseren Versuchen die Entstehung der Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ,  $\text{AuCd}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Das Sättigungsvermögen der Metalle kann in anderen Fällen aber unter verschiedenen Versuchsbedingungen veränderlich und namentlich vom Zustand des gefällten Metalls abhängig sein; die schwankenden Werthe, welche wir mit den schwarzen Niederschlägen erhalten haben, sind wohl zum Theil darauf zurückzuführen; unsere Silberzink- und Silbercadmiumniederschläge haben sicherlich wechselnde Mengen krystallisirten Silbers enthalten, welches, wie es scheint, keine positiven Metalle aufnehmen kann.

Unsere Vorstellung über die Bildung der Metallegirungen auf unserem Wege steht im Einklang mit den Versuchen von Laurie<sup>1)</sup>, welcher thatsächlich fand, dass manche Legirungen, z. B. Kupferzinn und Kupferzink, von einem bestimmten Gehalt an sich elektromotorisch wie das positive Metall verhalten. (Vergl. hierüber auch Ostwald<sup>2)</sup>). Im Einzelnen muss nun ein Anschluss an diese Arbeiten gesucht werden. Es liegt ferner auf der Hand, dass die von uns besprochenen Erscheinungen im engsten Zusammenhange stehen mit der Bildung der Legirungen an der Kathode eines elektrolytischen Bades. Wir wollen hier auf diesen Gegenstand nicht näher eingehen.

Für die Trennungen der Metalle bei der elektrolytischen Analyse spielen die Legirungen eine wesentliche Rolle, ihre Bildung macht häufig scharfe Trennungen unmöglich. Die Zusätze, welche man für die Ausführung der elektrolytischen Trennungen als zweckmässig erkannt hat, wie z. B. Salpetersäure, sind so beschaffen, dass sie einmal gebildete Legirungen zerstören würden, sodass ihre Bildung von

<sup>1)</sup> Laurie, Journ. chem. Soc. 1888, 104.

<sup>2)</sup> Ostwald, Lehrbuch II. (2te Aufl.) 907.



vorneherein verhindert ist. Unser Gegenstand steht ferner im engsten Zusammenhange mit den Untersuchungen von Le Blanc<sup>1)</sup> und von Freudenberg<sup>2)</sup>, welcher fand, dass zur Trennung eines Metalls von einem anderen auf elektrolytischem Wege immer eine grössere elektromotorische Kraft nothwendig ist als zur Fällung des Metalls aus seiner reinen Lösung. Die Metalle scheinen also auch in den Lösungen mit merklicher Kraft an einander zu haften.

Zur Darstellung der Legirungen auf nassem Wege wird man sich nicht immer der Metallplatten bedienen, welche für den besonderen Zweck unserer Arbeit gewählt werden mussten; viel einfacher ist es, die positiven Metalle in pulverförmigem Zustande mit den Lösungen der negativen Metalle in Berührung zu bringen. Dies Verfahren schliesst sich mehr den Operationen an, welche man sonst bei der Synthese chemischer Verbindungen vorzunehmen pflegt. Man könnte hier z. B. an die Einwirkung von pulverförmigem Jod auf Ammoniaklösung erinnern. Wie hier das Jod zum Theil in einen unlöslichen Körper, Jodstickstoff, übergeht, während ein anderer Theil sich als Jodwasserstoff löst, so ist man z. B. im Stande, aus Cadmiumpulver und Goldlösung Goldcadmium zu bilden, während ein Theil des Cadmiums dabei in Lösung geht. Aus bestimmten Mengen von Zinkstaub erhält man durch Schütteln mit verdünnten Kupfersulfatlösungen in wenigen Minuten beliebig grosse Mengen von Messing als schwarzen Niederschlag, welcher sich leicht auswaschen und unter einer Boraxdecke zusammenschmelzen lässt.

Dadurch, dass man im Stande ist, die Legirungen auf nassem Wege in der Form lockerer Niederschläge zu gewinnen, rücken sie dem Interesse des Chemikers wesentlich näher. Es zeigt sich bei unbefangener Betrachtung, dass diese Substanzen sich in ihrem Wesen nicht besonders von anderen chemischen Verbindungen unterscheiden; sie verdanken ihre Entstehung offenbar denselben Kräften, welche sich auch bei der Entstehung anderer Niederschläge bethätigen; ihre Bildung lässt sich durch bestimmte Gleichungen ausdrücken, und man wird die Wärmeeffecte messen können, welche dabei zu Tage treten. Endlich sind die Legirungen auch, wie andere chemische Verbindungen, der Umbildung auf nassem Wege fähig. Gerade so wie gefälltes Schwefelzink durch die Berührung mit Cadmiumlösung in Schwefelcadmium übergeführt wird, entsteht durch Schütteln von gefälltem Goldzink mit Cadmiumlösung Goldcadmium. Man vermag sogar auf diesem Umwege Legirungen zu erzeugen, für welche keine Analoga bekannt sind. Lässt man Zinkstaub auf Kupfersulfatlösung nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 299.

<sup>2)</sup> Freudenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 97.

einwirken, so entspricht der erhaltene Niederschlag in seiner Zusammensetzung der hypothetischen Legirung  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ , und man vermag durch Umsetzung mit Zinnchlorürlösung Trikupferzinn zu erzeugen.



Die Umbildung geht in der That recht leicht von Statten; das Product hat krytallisches Gefüge und ist frei von Zink.

Wir hoffen, dass der durch unsere Versuche angedeutete Weg geeignet ist, die Kenntniss der Legirungen wesentlich zu fördern, und werden die Untersuchung in diesem Sinne fortsetzen. Kennt man erst eine grosse Zahl definirter gesättigter Legirungen, so wird es voraussichtlich möglich sein, daraus werthvolle Schlussfolgerungen auf die Natur der Metalle ableiten zu können.

## II. Elektrolytische Niederschläge der Metalle aus verdünnten Lösungen.

Im Anfange unserer Mittheilung ist gesagt worden, dass die mit Zink aus verdünnter Lösung gefällten schwarzen Niederschläge der Metalle nicht identisch sind mit den an der Kathode einer elektrolytischen Zelle erhaltenen Substanzen. Dies schliesst aber nicht aus, dass die beiderseitigen Stoffe sich mit einander vergleichen lassen. Wir wollen sehen, ob z. B. für das Silber ein solcher Vergleich sich durchführen lässt. Eine Prüfung durch den Augenschein ergiebt zunächst keine Verschiedenheit; beide Niederschläge erscheinen schwarz und formlos. Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens zeigen sie eine sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung: Sie gehen beide leicht in weisses, krystallisirtes Silber über. Dieser Uebergang erfolgt bei dem durch Elektrolyse erzeugten Niederschlage durch dieselben Ursachen, welche bei dem Zinksilber den Uebergang veranlassen. Die gleiche Wirkung führen nämlich herbei 1. concentr. Silberlösungen, 2. verdünnte Säuren, 3. Oxydationsmittel<sup>1)</sup>. Lügen hier in chemischem Sinne analoge Verbindungen vor, so könnte man dem Silberzink  $\text{Ag}_n\text{Zn}$  nur den hypothetischen Silberwasserstoff  $\text{Ag}_n\text{H}_2$  an die Seite stellen. Bereits durch sehr sorgfältige Versuche von Poggendorf<sup>2)</sup> ist aber der Nachweis geführt worden, dass von der Existenz einer derartigen Verbindung keine Rede sein kann, da sich das elektrolytisch gefüllte schwarze Silber ohne merkbare Wasserstoffentwicklung in Quecksilber löst.

Wenn aber auch Verbindungen von Silber und Wasserstoff in einfachen atomistischen Verhältnissen nicht existiren, so kann doch das schwarze Silber kleine Mengen von Wasserstoff occludiren<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> An der Luft geht z. B. das schwarze elektrolytische Silber sehr leicht in weisses Silber über.

<sup>2)</sup> Poggendorf, Ann. 75, 337.

<sup>3)</sup> Dies entspricht der Auffassung von Braun (a. a. O.)



Der Nachweis dafür ist durch den Augenschein leicht genug zu führen.

Schlägt man das Silber an<sup>2</sup> einem Kathodendraht mit grosser Stromdichte aus sehr verdünnter, schwach angesäuertter Silberulfatlösung nieder und schiebt die entstandene schwarze Flocke vorsichtig vom Drahte ab, so sinkt sie langsam dem Boden des Gefässes zu. Plötzlich wird sie weiss, indem sie in den krystallisirten Zustand übergeht. Ist dies geschehen, so kehrt sie ihren Weg um; sie steigt nun, indem sich in der Masse Wasserstoffblasen entwickeln, schnell an die Oberfläche. Durch den Austritt von Wasserstoff, der in der Flocke haften blieb, hat eine Volumenvermehrung stattgefunden, welche den Auftrieb veranlasst hat. Werden die Gasblasen an der Oberfläche der Lösung abgegeben, so erfolgt wiederum ein Untersinken.

Diese Erscheinung, welche man auch bei dem Kupfer bemerken kann, wird jedoch nur an solchen Flocken beobachtet, welche bereits mit einigen Wasserstoffblasen beladen sind und deren Volumgewicht daher im Ganzen wenig grösser ist als 1.

Hebt man den Kathodendraht, an dessen Spitze sich eine in ammoniakalischer Lösung gebildete schwarze Silberflocke befindet, aus der Flüssigkeit heraus (wodurch sie ihr Volumen erheblich verringert) und senkt sie schnell wieder in Wasser oder eine andere Flüssigkeit, so bemerkt man zugleich mit dem Weisswerden des Silbers eine kräftige Wasserstoffentwicklung. Dieselbe kann in diesem Fall freilich auch aus absorbirtem Ammonium stammen.

In jedem Falle sehen wir aus diesen Beobachtungen, dass mit dem Uebergange des schwarzen Silbers in die krystallisirte Form ein Austritt von Wasserstoff erfolgt ist, gerade so wie die Bildung von krystallisirtem Silber aus Silberzink von einem Austritt des Zinks begleitet sein muss. Qualitativ sind die beiden Niederschläge auch in diesem Sinne vergleichbar; in beiden Fällen wirkte die Gegenwart des fremden Elementes störend für die Krystallisation des Silbers.

Das aus neutralen Lösungen gefällte schwarze Silber enthält jedoch, wenn überhaupt, so wenig Wasserstoff occludirt, dass man ihn nicht wohl als die Ursache für die besondere Beschaffenheit der Substanz betrachten kann. Das eine Moment für die Vergleichbarkeit der Niederschläge geht daher hier verloren. Es bleibt nur die Vorstellung übrig, dass der schwarze elektrolytische Niederschlag eine besondere Modification des Silbers darstellt, welche einen ähnlichen Zustand besitzt wie das Silber in der Zinklegirung, insofern es wie dieses durch Anwendung bestimmter Mittel in den Zustand des weissen krystallisirten Silbers überführbar ist.

Das schwarze Silber besitzt aber, unähnlich dem Silberzink, auch die Fähigkeit, den krystallisirten Zustand freiwillig anzunehmen. Vermuthlich ist dieser Vorgang, welcher hier bei gewöhnlicher Tempe-



ratur erfolgt, wie andere Krystallisationsprocesse mit einem Verlust von Wärme verbunden.

Bei anderen Metallen, z. B. bei dem Platin, ist die schwarze amorphe Form auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Der Platinmohr kann isolirt und getrocknet werden; der Uebergang in die krystallisirte Form geschieht erst bei höherer Temperatur; dabei tritt aber eine solche Wärmeabgabe ein, dass das Platin in das Glühen kommt.

Bei dem Blei ist es andererseits schwierig, die schwarze Form zu beobachten. Aehnlich dem Silber verhält sich das Cadmium, an welchem man leicht einen plötzlichen Uebergang der schwarzen in die weisse Form beobachten kann.

Auch das Zink gehört zu denjenigen Metallen, welche aus verdünnten Lösungen durch den Strom im schwarzen porösen Zustande gefällt werden. Auch hier tritt schon bei dem Auswaschen mit Wasser ein freiwilliger Uebergang in den krystallisirten Zustand ein. Ein schwarzes, frisch hergestelltes Präparat, in welchem kaum erst eine Andeutung von Zinkkrystallen sichtbar war, ergab bei der Behandlung mit Salzsäure auf 0.065 g Zink 21.2 ccm Wasserstoff, also etwa die theoretische Menge; dies ist ein Beweis dafür, dass in dem schwarzen Zinkmaterial keine Wasserstoffverbindung des Zinkes vorliegt.

#### Der Kupferwasserstoff.

Die Kupferniederschläge verdienen eine besondere Besprechung, weil hier noch mehrfache Missverständnisse zu berichtigen sind.

Das Kupfer gehört zu denjenigen Schwermetallen, welche wie das Palladium die Fähigkeit haben, sich mit grösseren Mengen Wasserstoff zu verbinden. Der Kupferwasserstoff wurde zuerst von Wurtz<sup>1)</sup> durch Reduction von Kupfersulfatlösungen mit Hilfe von unterphosphoriger Säure gewonnen. Später zeigte Schützenberger<sup>2)</sup>, dass man die Reduction auch mit hydroschwefliger Säure vornehmen kann. Der Kupferwasserstoff stellt eine echte chemische Verbindung dar; Wurtz schlug dafür die Formel  $Cu_2H_2$  vor, welche trotz der Einwände von Berthelot<sup>3)</sup> von den meisten Chemikern angenommen worden ist. Die Präparate, welche man nach dem Wurtz'schen Verfahren gewinnt, stellen aber nicht immer die reine Verbindung dar; bei unseren Versuchen waren dem Kupferwasserstoff bisweilen 50 pCt. rothen Kupfers beigemischt. Der Kupferwasserstoff stellt nach Wurtz ein kermesfarbenes Pulver dar, welches durch Salzsäure leicht in Kupferchlorid und Wasserstoff zersetzt wird.

<sup>1)</sup> Wurtz, Ann. Chim. Phys. (3) 11, 250.

<sup>2)</sup> Schützenberger, Compt. rend. 69, 196.

<sup>3)</sup> Berthelot, Compt. rend. 89, 105 u. 1097.



Zur Orientirung über die eigenartige Verbindung haben wir noch einige andere Reactionen ausgeführt. Die Substanz löst sich unter stürmischer Gasentwicklung leicht in Cyankalium.



Kupfersulfat wird unter Bildung von krystallisirtem Kupfer und freier Schwefelsäure langsam zersetzt.



Eisenchlorid löst die Substanz unter Gasentwicklung auf; mit Goldchlorid erhält man unter starker Wasserstoffentwicklung einen schwarzen Niederschlag, welcher vermuthlich aus Goldkupfer besteht.

Kupferwasserstoff zersetzt sich nach Wurtz bei 65° unter schwacher Verpuffung in seine Bestandtheile; wir haben uns aber überzeugt, dass die Präparate bei sehr vorsichtigem Erhitzen auf 140° noch viel Kupferwasserstoff enthalten. Der Kupferwasserstoff von Wurtz ist also eine ziemlich beständige Substanz.

Poggendorff<sup>1)</sup> fand nun andererseits, dass sich das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer stark mit Wasserstoff beladen lässt; er neigte der Ansicht zu, dass hier der von Wurtz entdeckte Kupferwasserstoff entstehe.

Nach Schoor<sup>2)</sup> kann man den Kupferwasserstoff auch durch Einwirkung von metallischem Zink auf eine angesäuerte Kupfersulfatlösung darstellen; hier liegt aber ein Irrthum vor; die Wasserstoffentwicklung, welche Schoor bei der Einwirkung von Säuren beobachtet hat, stammt aus dem Zinkgehalt des Niederschlages. Ein von uns hergestelltes derartiges Präparat (aus einer Lösung von 10 g Kupfersulfat und 35 g concentrirter Schwefelsäure im Liter) ergab bei der Analyse neben 0.8 g Kupfer 0.054 g Zink, welche zu einer Wasserstoffentwicklung von ca. 20 ccm Veranlassung gaben; ein anderes Präparat (aus einer Lösung, welche im Liter 5 g Kupfersulfat und 170 g Schwefelsäure enthielt) ergab neben 0.78 g Kupfer 0.12 g Zink; man erhielt mit Salzsäure gegen 45 ccm Wasserstoff; wenn die Menge Wasserstoff ein wenig grösser war als dem Zinkgehalt entsprach, rührte dies von der Mitauflösung des Kupfers her. Die so gebildeten dunklen Niederschläge enthalten das Zink offenbar in Form der im ersten Abschnitt beschriebenen Legirungen.

Der schwarze Niederschlag, welcher sich im Daniell'schen Elemente so leicht am Zinkpol bildet, ist ebenfalls Kupferzink. Ist das Element erschöpft, so kann sich auch, wie wir gefunden haben, Kupferzink am Kupferpol niederschlagen. Auch in diesen Fällen hat man oft von der Bildung des Kupferwasserstoffs gesprochen.

<sup>1)</sup> Poggendorf, a. a. O.

<sup>2)</sup> Schoor, Arch. néerland. 12, 96.



Wir haben uns ferner überzeugt, dass auch die Annahme von Poggendorff, dass der Kupferwasserstoff auf elektrolytischem Wege erhalten werden könne, unzutreffend ist. Während eine Substanz von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{H}_2$  auf 1 Vol. Kupfer gegen 1500 Vol. Wasserstoff erfordert, enthält das elektrolytische Kupfer, aus welcher Lösung und mit welcher Stromdichte es auch abgeschieden sei, immer nur wenige Volumina Wasserstoff occludirt. Dass aber eine solche Occlusion leicht stattfindet, kann man auf dem bei dem Silber beschriebenen Wege sichtbar machen. Auch hier giebt das während der Elektrolyse mit Wasserstoff übersättigte Metall, unähnlich dem Kupferwasserstoff, den Ueberschuss des Gases nach der Stromunterbrechung freiwillig ab; die geringe Menge, welche noch darin enthalten bleibt, entspricht den Absorptionsverhältnissen des Kupfers.

Am auffälligsten erscheint der Widerspruch, welcher in der Identificirung der beiden Substanzen liegt, angesichts ihrer verschiedenen Färbung. Während der Kupferwasserstoff, welcher sich bei der Wurtz'schen Reaction in sehr feiner Vertheilung abscheidet, stets kermesroth erscheint, ist das aus verdünnter Lösung elektrolytisch gefällte, mit Wasserstoff beladene Kupfer schwarz.

Indem das schwarze Kupfer in die rothe Modification übergeht, verliert es den grössten Theil des occludirten Wasserstoffs; der Uebergang selbst erfolgt freiwillig, wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit suspendirt ist, jedoch wesentlich langsamer als der entsprechende Vorgang bei dem Silber; er kann andererseits durch die dort angegebenen Mittel beschleunigt werden.

Wenn wir hier von verschiedenen Modificationen der Metalle sprechen, so meinen wir damit Substanzen von verschiedenem Energieinhalt; bei dem Kupfer denken wir uns den Unterschied etwa so wie zwischen dem schwarzen Quecksilbersulfid und dem Zinnober oder zwischen gefälltem schwarzen und krystallisirtem gelben Schwefeleisen.

Der vorstehende zweite Abschnitt unserer Untersuchung hat ergeben, dass die Metalle aus ihren verdünnten Lösungen durch grössere Stromdichten im flockigen, anscheinend amorphen Zustande gefällt werden; nur auf derartige Fälle haben unsere Versuche Bezug. Andererseits giebt es aber Fälle genug, in welchen die Abscheidung des Metalls zu einer homogenen compacten Schicht, zu dem sogenannten regulinischen Metall, führt. Diese Form der Abscheidung tritt bekanntlich namentlich in Lösungen auf, welche, mit Hülfe von Cyankalium, Oxalaten, Phosphaten oder ähnlichen Salzen hergestellt sind, und in denen das Metall durch Alkali nicht fällbar ist; solche Lösungen finden mit Vorliebe in der galvanischen Praxis Verwendung. Warum die Niederschläge in dem einen Falle porös, in dem anderen compact auftreten, scheint uns trotz mancher vorhandenen Hypothesen noch immer der Erklärung bedürftig zu sein.

## Ergebnisse der Untersuchung.

## Abschnitt I.

1. Die Metalle haben die Fähigkeit, sich im Momente der Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur mit einander zu vereinigen.
2. Bei der Einwirkung positiver Metalle auf die verdünnten Lösungen der negativen Metalle entstehen Legirungen, deren Bildung nur elektrolytisch erklärt werden kann.
3. Die Zusammensetzung der Legirungen entspricht dem Lösungsvermögen des negativen für das positive Metall unter den Versuchsbedingungen.
4. Die auftretenden Legirungen sind gewöhnlich porös; sie können entweder schwarz und anscheinend amorph oder krystallisirt sein; im letzteren Falle entsprechen sie meist einfachen atomistischen Verbindungen.
5. Von krystallisirten Verbindungen wurden auf nassem Wege erhalten  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ,  $\text{AuCd}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , Platinblei.
6. Die Metalllegirungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bildungs- und Zersetzungsweise nicht wesentlich von anderen in Wasser unlöslichen Substanzen.
7. Die Legirungen werden durch Lösungen negativer Metalle unter Abscheidung des Metalls zersetzt; dabei entstehen häufig neue Legirungen.
8. Durch Säuren werden die Legirungen unter Austritt von Wasserstoff zersetzt, indem das negative Metall blossgelegt wird; sie verhalten sich daher während der Zersetzung wie Elemente von geringer elektromotorischer Kraft. Die Zersetzung bleibt meist unvollständig, da ihr die Verwandtschaft der Metalle zu einander entgegenwirkt.
9. Die Wirkung von Oxydationsmitteln erstreckt sich zuerst auf das positive Metall der Legirung; es können hierdurch oft scharfe Trennungen erzielt werden.

## Abschnitt II.

10. Die Schwermetalle können aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch den Strom mehr oder weniger leicht im schwarzen porösen, anscheinend amorphen Zustande gefällt werden.
11. Die Silber- und Kupferniederschläge können während des Stromdurchganges Wasserstoff occludirt enthalten, welcher nach der Stromöffnung zum grössten Theil entweicht.
12. Bei den genannten Metallniederschlägen ist ein freiwilliger Uebergang in die krystallische Form wahrnehmbar, oft von Wasserstoffabgabe begleitet.
13. Der Uebergang von der schwarzen in die krystallische Modification wird durch die Wirkung von Metallsalzen, Säuren und



Oxydationsmitteln beschleunigt; die schwarzen Metalle sind darin den Legirungen vergleichbar.

14. Das schwarze wasserstoffhaltige Kupfer ist wesentlich verschieden von dem Wurtz'schen Kupferwasserstoff.

15. Eine elektrolytische Bildungsweise vom Kupferwasserstoff existirt ebensowenig wie eine solche mit Hilfe von Zink.

16. Die in Daniell'schen Elementen häufig am Zinkpol beobachteten schwarzen Niederschläge bestehen aus Kupferzink. Wenn das Element erschöpft ist, wird der gleiche Niederschlag auch bisweilen am Kupferpol abgeschieden.

Charlottenburg, den 19. Februar 1894.

115. **H. v. Pechmann und Ludwig Frobenius: Zur Kenntniss der aromatischen Diazoverbindungen und Nitrosamine.**

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

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

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkalische Lösungen aromatischer Diazoverbindungen entstehen, wie vor einiger Zeit kurz angedeutet wurde<sup>1)</sup>, am Stickstoff benzoylirte Nitrosamine. In den folgenden Zeilen bringen wir das experimentelle Detail unserer Versuche. Die Reaction ist, wie wir vorausschicken, am einfachsten durch die Annahme zu deuten, dass in den Alkalisalzen der Diazoverbindungen das Metall an Stickstoff gebunden ist, was in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:



Wir haben uns überzeugt, dass Essigsäureanhydrid sich wie Benzoylchlorid verhält und acetylirte Nitrosamine liefert, z. B.:



Da die so entstehenden acetylirten Nitrosamine identisch mit den Verbindungen sind, welche O. Fischer<sup>2)</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Säureanilide dargestellt hat, so ist dadurch die Constitution der acylirten Diazoverbindungen festgestellt.

Die von uns dargestellten Nitrosoanilide gleichen in ihren allgemeinen Eigenschaften natürlich den von O. Fischer beschriebenen Verbindungen. Sie sind krystallisationsfähige, in den organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, ziemlich unbeständige Körper. Charakte-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3505.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 464; 10, 959.

ristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher die Nitrosogruppe auch beim Aufbewahren der Körper für sich oder in Lösung und selbst ohne äusseren Eingriff, sich auflöst, wobei Säureanilide entstehen. Diese Unbeständigkeit ist wohl auch der Grund, warum man bei der Reduction keine Hydrazine, sondern unter Abspaltung der Nitrosogruppe die entsprechenden Säureanilide erhält — eine Reaction, aus welcher schon in der vorläufigen Mittheilung die Constitution dieser Verbindungen abgeleitet wurde.

**Benzoyl-*p*-tolylnitrosamin,  $C_7H_7N(COC_6H_5) \cdot NO$ .**

Da *p*-Diazotoluol beständiger als Diazobenzol ist, haben wir zuerst obige Verbindung dargestellt. Eine aus 10.7 g *p*-Toluidin, 23 g conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.19), ebensoviel Wasser und der erforderlichen Menge Nitrit dargestellte Diazotoluollösung wird mit überschüssiger concentrirter Natriumacetatlösung versetzt<sup>1)</sup>, das Gemenge bei 0° in ca. 100 g 20procentiger Natronlauge gegossen und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (14 g) unter Kühlung geschüttelt, bis sich nach einigen Minuten die neue Verbindung als gelbliche, krystallinische Masse abscheidet. Abgesaugt, auf Thon gestrichen und aus der Lösung in eiskaltem Aceton durch Wasser ausgespritzt, erhält man blassgelbe Nadelchen, deren Menge der theoretischen nahe kommt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation sind sie analysenrein und verpuffen im Schmelzröhrchen bei 74—75°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_2O_2$ .

Procente: C 70.0, H 5.0, N 11.7.

Gef. » » 69.3, 70.1; » 5.2, 5.4; » 11.5.

Zersetzt sich beim Liegen an der Luft nach 2—3 Tagen, schneller in geschlossenen Gefässen. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, Eisessig (in ca. 40 Th.), leichter in Aether, Aceton, Chloroform und Essigester. Die Lösungen enthalten nach kurzer Zeit Benzotoluid und salpetrige Säure.

Reduction. Unsere Erfahrungen bei der Reduction stimmen mit den Beobachtungen O. Fischer's<sup>2)</sup> über die von ihm dargestellten Anilide und Wohl's<sup>3)</sup> über das Nitrosobenzanilid überein. Obwohl die Bildung eines Hydrazins zu erwarten war, gelang es unter keinen Bedingungen, etwas Anderes als Benzotoluid zu erhalten. Wir lösten u. A. den Nitrokörper in Alkohol, fügten Zinkstaub hinzu und liessen nicht mehr verdünnte Essigsäure, als nöthig, langsam hinzutropfen. Das Resultat war dasselbe, auch als wir einmal bei —10° reducirten. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend rosa, wird dann wieder farb-

<sup>1)</sup> Durch den Zusatz von Natriumacetat, welcher nicht durchaus nöthig ist, erhält man ein reineres Product.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 463; 10, 960. <sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3631.



lus und enthält dann *p*-Benztoluid, welches mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 157—158° schmilzt.

**Benzoylphenylnitrosamin**  $C_6H_5 \cdot N(CO C_6H_5) \cdot NO$ .

Es wurde durch Behandlung einer alkalischen Diazobenzollösung unter Einhaltung der oben gegebenen Vorschrift dargestellt und zur Reinigung aus der Lösung in kaltem Aceton durch Wasser ausgespritzt. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Verfahrens schmolzen resp. verpufften die gelblichen Nadeln bei 75—76°, während Wohl<sup>1)</sup> 67° angiebt. In Lösungsverhältnissen und Eigenschaften der Tolylverbindung ähnlich, was auch mit den Angaben Wohl's übereinstimmt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: N 12.4.

Gef. » » 12.6.

**Acetyl-*p*-tolynitrosamin**  $C_7H_7 \cdot N(CO CH_3) \cdot NO$ .

Diese Verbindung wird am besten nach O. Fischer<sup>2)</sup> durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Acetoluid in Eisessig dargestellt. Aus Diazotoluol konnte sie folgendermaassen erhalten werden. Eine aus 10.7 g *p*-Toluidin bereitete und in die zehnfache Menge 10prozentiger Natronlauge gegossene Diazotoluollösung wurde auf —5° abgekühlt und in Portionen von je 10—15 ccm in Reagenzröhren mit etwas Essigsäureanhydrid geschüttelt. Das sofort ausfallende, farblose krystallinische Product muss unmittelbar darauf abgesaugt werden. Wir erhielten so einige Gramm des Nitrosotoluides, welches durch Auflösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser gereinigt wurde. Schmelzpunkt (80°) und Eigenschaften sind die von O. Fischer<sup>4)</sup> angeführten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_2$ .

Procente: N 15.7.

Gef. » » 16.0.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass aromatische Aminbasen bei successiver Behandlung mit salpetriger Säure und Essigsäureanhydrid identische Reactionsproducte liefern, unabhängig von der Reihenfolge, in welcher die Einführung der beiden genannten Reagenzien vorgenommen wird. Dies deutet darauf hin, dass die durch Einzelwirkung dieser Reagentien entstehenden Zwischenproducte, z. B. Diazobenzol und Acetanilid, analog constituirt sind, d. h. dass das freie Diazobenzol als das Anilid der salpetrigen Säure zu betrachten ist. Für diese auch von anderer Seite vorgeschlagene Auffassung spricht neben später anzuführenden Beobachtungen, dass beim Kochen einer alkalischen Diazolösung neben der anter Stickstoffentwicklung

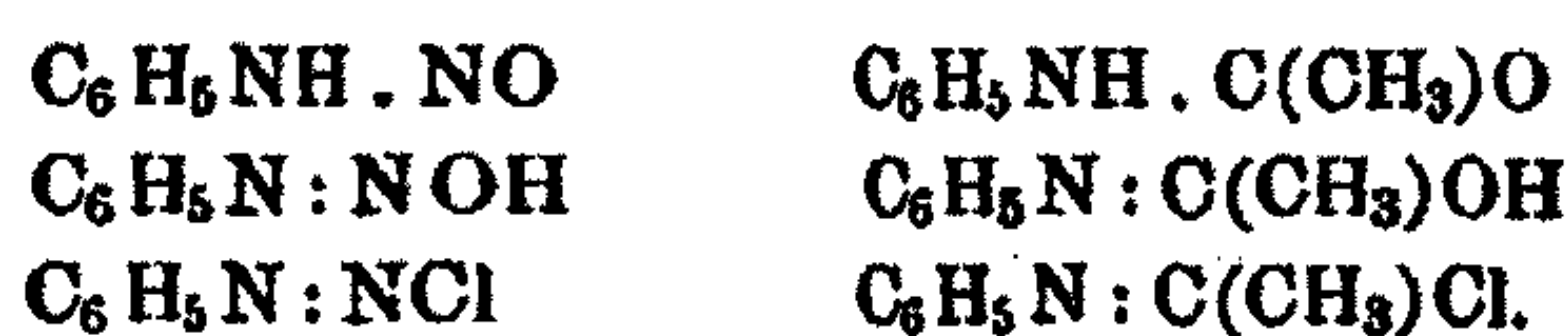
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3632.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 959.

verlaufenden typischen Hauptreaction eine Nebenreaction unter Bildung von Alkalinitrit stattfindet.

Verseifung des Diazobenzols durch Alkalien. Eine alkalische Diazobenzollösung wurde allmählich in siedende conc. Natronlauge gegossen und eine Stunde lang im Kochen erhalten, wobei nur mässige Stickstoffentwicklung stattfand. Nach dem Erkalten wurde von dem entstandenen Harz abgegossen, das freie Alkali zum Theil mit Salzsäure abgestumpft und filtrirt. Um aus dem Filtrat das gebildete Phenol ohne gleichzeitige Zerstörung des Nitrits zu entfernen, wurde Kohlensäure eingeleitet, bis kein freies Alkali mehr vorhanden war und sechsmal mit Aether extrahirt. Die wässrige Lösung wurde nach dem Abblasen des Aethers mit etwas Alkohol vermischt und tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt, während gleichzeitig Sorge getragen war, das entweichende Aethylnitrit in alkoholischem Kali aufzufangen. Kocht man aus Letzterem schliesslich den Alkohol weg und nimmt mit Wasser auf, so erhält man eine Lösung, welche alle Reactionen der Alkalinitrite giebt.

Fasst man das freie Diazobenzol als Salpetrigsäureanilid auf, so erscheint die Hydroxylformel des Diazobenzols, von welcher sich die Säuresalze ableiten, als das Analogon der ebenfalls nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form gewisser Salze — z. B. der Imidchloride — beständigen tautomeren Formen der Säureanilide, was durch folgende Formeln veranschaulicht wird:



Wenn Diazobenzol in freiem Zustand oder in Form seiner Alkalisalze  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NO}$  ist, so sollten notorische Nitrosamine unter geeigneten Umständen die Reactionen einer alkalischen Diazolösung zeigen und z. B. mit primären Basen Diazoamidverbindungen, mit Phenolen Azoverbindungen liefern. Mit Nitrosaniliden lässt sich die Reaction in der That verwirklichen, während sie bei ächten Nitrosaminen, z. B. Diphenylnitrosamin, noch zweifelhaft ist.

#### *Nitrosamine und primäre Basen.*

Ueber das Verhalten dieser Körper gegen einander finden wir drei Angaben in der Literatur.

In der organischen Chemie von V. v. Richter<sup>1)</sup> steht, dass durch Einwirkung von Nitrosaminen auf primäre Amidkörper Diazoamidverbindungen gebildet werden z. B. nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> 6. Auflage, S. 682.



Diese Angabe dürfte sich auf zwei Untersuchungen von Witt und von Henriques beziehen.

Witt<sup>1)</sup> hat u. a. Diphenylnitrosamin mit *p*-Toluidin erhitzt, wobei eine ziemlich complexe Reaction stattfindet, unter deren Endproducten die vermuthete Diazoamidoverbindung  $(C_6H_5)_2N:N:C_7H_7$  nicht enthalten ist. Auf die intermediäre Bildung des Körpers nach obiger Gleichung wird aber aus dem Auftreten von Diazoamidotoluol geschlossen, welches daraus durch secundäre Einwirkung des Toluidins entstanden sein soll.

Henriques<sup>2)</sup> erhitzt Aethyl- $\beta$ -Naphtylnitrosamin mit Anilin und Eisessig auf 100° und erhält dabei einen Azokörper  $C_6H_5N:NC_{10}H_6NHC_2H_5$ , dessen Bildung durch Umlagerung der primär entstandenen Diazoamidoverbindung  $C_6H_5N:N.N(C_{10}H_7.C_2H_5)$  erklärt wird. Letztere soll sich nach Henriques entsprechend der Gleichung:



gebildet haben.

Die Beobachtungen von Witt und Henriques können aber auch anders interpretirt werden. Bedenkt man die Lockerheit der Nitroso-Gruppe in den Nitrosaminen, so ist es — besonders in Gegenwart einer Säure — wahrscheinlicher, dass das Nitrosamin unter Bildung von salpetriger Säure gespalten wird und diese die primäre Base in deren Diazoderivat verwandelt. Bei dem Witt'schen Versuch wird das so entstandene Diazotoluol mit Toluidin Diazoamidotoluol liefern, bei der von Henriques untersuchten Reaction entstehen zunächst Diazobenzol und Aethylnaphtylamin, welche zusammen natürlich den von Henriques erhaltenen Azokörper liefern müssen.

Daraus folgt, dass diese Experimente das Verhalten des Nitrosamins gegen primäre Basen nicht aufklären und für den gesuchten Analogieschluss auf die Constitution des Diazobenzols werthlos sind. Wir haben daher die Versuche zum Theil wiederholt, es gelang aber nicht, z. B. Diphenylnitrosamin und Toluidin zu einer Diazoamidoverbindung im Sinne der oben aus dem Richter'schen Handbuch reproducirten Gleichung zu condensiren.

Als wir u. a. Diphenylnitrosamin und *p*-Toluidin in Ligroin unter Erwärmen lösten und bei Sommertemperatur eine Woche stehen liessen, schied sich Diazoamidotoluol in centimeterlangen gelben Nadeln ab. Zweifellos hatte dabei das Nitrosamin unter Abspaltung der Nitroso-Gruppe einfach diazotirend auf das Toluidin gewirkt, ohne weiter an der Reaction theilzunehmen. Daraus folgt, dass die Inter-

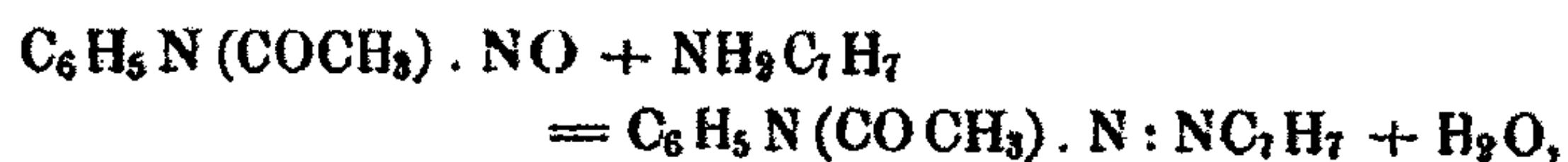
<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1309.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2668.

pretation der Versuche von Witt und Henriques nicht stichhaltig ist, sondern das Nitrosamin dabei nur diazotirend auf die primäre Base gewirkt hat, um so mehr, als die angeführten Reactionen bei höherer Temperatur und zum Theil in Gegenwart einer Säure ausgeführt wurden. Verschieden von den ächten Nitrosaminen verhalten sich Nitrosanilide.

*Nitrosoanilide und primäre Basen.*

Nitrosoanilide, d. h. Nitrosamine, welche ein Säureradical enthalten, reagiren leicht mit Amidokörpern<sup>1)</sup> und zeigen dabei ein dem Diazobenzol ähnliches Verhalten. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen erhält man Diazoamidverbindungen, welche nur durch einen directen Condensationsprozess entstanden sein können. Indessen erhielten wir z. B. aus Nitrosoacetanilid und Toluidin nicht das erwartete Acetyl-Diazoamidobenzoltoluol:



sondern unter Abspaltung von Essigsäure Diazoamidobenzoltoluol. Der Vorgang entspricht der Bildung von Diazoamidobenzoltoluol aus Toluidin und Diazobenzol, wenn man dem letzteren die Nitrosaminformel ertheilt. Eine andere Deutung der Reaction, nämlich dass das Nitrosoanilid zunächst hydrolytisch in Essigsäure und Diazobenzol zerfällt und letzteres erst die Bildung der Diazoamidverbindung veranlasst, ist deshalb unwahrscheinlich, weil in den Nitrosoaniliden die Acetylgruppe viel fester als die Nitrosogruppe gebunden ist.

*Acetylphenylnitrosamin und p-Toluidin.*

Lässt man Acetylphenylnitrosamin auf eine primäre Base, z. B. Anilin einwirken, so kann die Reaction

1. entweder in der eben angeführten Weise oder
2. bei der Lockerheit der Nitrosogruppe vielleicht auch so verlaufen, dass das Nitrosoanilid zunächst in Acetanilid und salpetrige Säure gespalten wird und aus letzterer und Anilin Diazoamidobenzol entsteht.

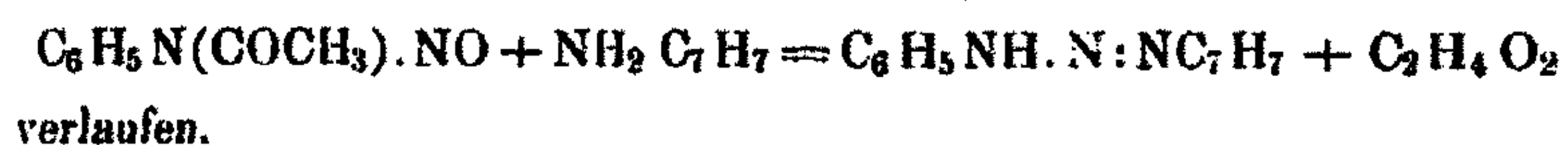
Zwischen diesen beiden Möglichkeiten muss sich entscheiden lassen, wenn man Toluidin nach obiger Gleichung statt Anilin auf Nitrosoacetanilid einwirken lässt. Im 1. Falle wird eine gemischte Diazoamidverbindung, nämlich Diazoamidobenzoltoluol, im 2. Fall dagegen Diazoamidotoluol entstehen müssen.

<sup>1)</sup> Nitrosoanilide werden auch von Ammoniak sehr leicht angegriffen. 1 g Nitrosoacetanilid mit conc. Ammoniak übergossen explodirte in der Kältemischung unter Zertrümmerung der in der Nähe befindlichen Glasgefäße.



Der Versuch ergab, dass eine directe Condensation von Nitrosoacetanilid und Toluidin sich nur nachweisen lässt, wenn äquimoleculare Mengen dieser Körper auf einander einwirken. In diesem Fall erhält man Diazoamidobenzotoluol, während bei überschüssiger Base Diazoamidotoluol entsteht, welches sich nach Goldschmidt und Burdach<sup>1)</sup> bildet, wenn, wie hier, Toluidin in Gegenwart von etwas Säure auf eine beliebige Diazoamidoverbindung einwirkt.

In eine Lösung von 2 g *p*-Toluidin in 10 g Holzgeist wurden 3 g Nitrosoacetanilid in kleinen Portionen eingetragen, welche allmählich in Lösung gingen. Nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit etwas Wasser versetzt und nach weiteren zwei Stunden abgesaugt. Das Filtrat enthielt freie Essigsäure. Das getrocknete Reactionsproduct gab an Benzol oder kochendes Ligroin nur Diazoamidobenzotoluol ab, goldgelbe Nadeln, Schmp. 85°. Un- gelöst blieb secundär gebildetes *p*-Acettoluid, Schmp. 147—148°. Die Reaction war demnach nach der Gleichung:



#### Acetyl-*p*-tolylnitrosamin und Anilin.

Ebenso verläuft die Umkehrung der vorstehenden Reaction. Äquimoleculare Mengen der in der Ueberschrift genannten Körper in alkoholischer Lösung zusammengebracht liefern Diazoamidobenzotoluol und Essigsäure, welche zum Theil als Acetanilid, Schmp. 114°, auftritt.

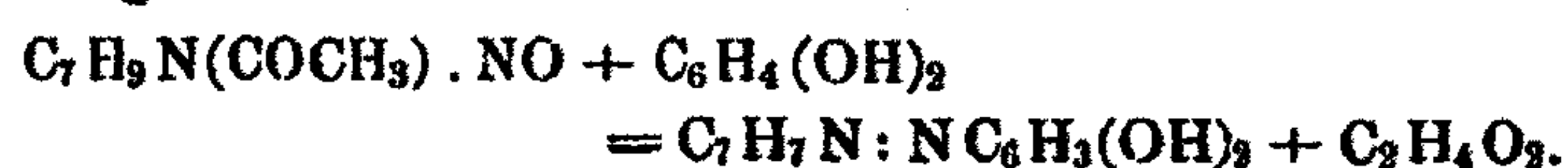
Einen neuen Einblick in die Constitution der Diazoamido- verbindungen gestatten unsere Versuche nicht.

#### Nitrosoanilide und Phenole.

Die Analogie der Nitrosoanilide mit Diazobenzol erstreckt sich auch auf das Verhalten gegen Phenole, indem in beiden Fällen Oxyazoverbindungen entstehen. Der Versuch wurde mit

#### Acetyl-*p*-tolylnitrosamin und Resorcin

ausgeführt, welche *p*-Toluolazoresorcin und Essigsäure liefern nach der Gleichung:



Dass vor der Bildung des Azokörpers die Acetylverbindung zu Diazotoluol verseift wird, ist aus denselben Gründen wie oben unwahrscheinlich. Die vorhergehende Abspaltung der Nitrosogruppe und intermediäre Bildung von Nitrosoresorcin ist ausgeschlossen, weil der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1349.

Azokörper aus Nitrosoresorcin und Acetoluid oder Toluidin nicht entsteht. Die Reaction — deren Mechanismus hier nicht weiter discutirt werden soll — ist im Wesentlichen das Analogon der Bildung von Oxyazokörpern aus Phenolen und Diazoverbindungen.

Nitrosoacetoluid wurde in eine Auflösung der äquimolecularen Menge Resorcin, welche in Natronlauge oder Natriumcarbonat gelöst war, eingetragen. Es entstand eine dunkelrothe Lösung, aus welcher nach einer Stunde durch Ansäuern *p*-Toluolazoresorcin<sup>1)</sup> in rothen Nadeln vom Schmp. 183—184°, ausfiel. Das zur Identification dargestellte Diacetat bildet gelbe Nadeln, Schmp. 98°.

In alkoholischer Lösung verläuft die Reaction in demselben Sinne, als Nebenproduct tritt dabei Toluolazoresorcinazotoluol auf.

Die vorstehenden Mittheilungen liefern für die Annahme, dass die aromatischen Diazoverbindungen in alkalischer Lösung als Nitrosamine fungiren können, eine weitere Stütze.

#### 116. H. G. Söderbaum: Ueber einige aromatische Tetraketone. II.

(Eingegangen am 8. März.)

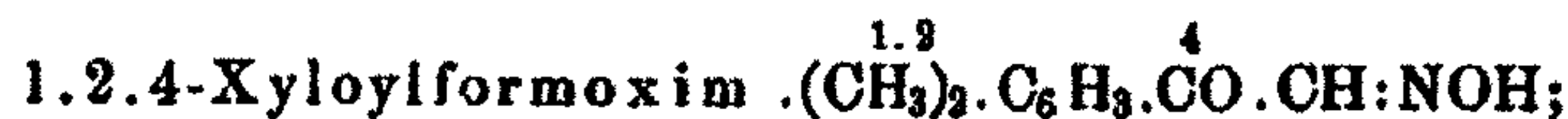
Vor einiger Zeit berichtete ich in Gemeinschaft mit P. W. Abenius<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Salpetersäure auf einige acylsubstituirte Formoïne, d. Körper von der allgemeinen Formel:



Es hatte sich damals herausgestellt, dass bei dieser Reaction Tetraketone bezw. deren Hydrate:



entstehen. Aehnlichen Verhältnissen begegnete ich, als ich bei dem weiteren Studium dieses Themas zunächst die bisher unbekanntenen 1.2.4- und 1.4.2-Xyloylformoïne in den Kreis dieser Betrachtung zog.



20 g 1.2.4-Xylylmethylketon<sup>3)</sup> vom Siedepunkt 241—244° wurden mit 15.8 g Amylnitrit, 3.1 g Natrium und 62 g Alkohol zur Reaction gebracht. Das nach etwa 24etündigem Stehen in reichlicher Menge ausgeschiedene, in gelben Nadeln krystallisirende Natriumsalz wurde in üblicher Weise mit Aether ausgewaschen und in Eiswasser gelöst.

<sup>1)</sup> Wallach u. B. Fischer, Diese Berichte 15, 2821.

<sup>2)</sup> Letzte diesbezügliche Mittheilung diese Berichte 25, 3468.

<sup>3)</sup> Vergl. Ad. Claus, diese Berichte 19, 232.



Das sich auf Zusatz von Essigsäure sofort in fester Form abscheidende Formoxim liess sich durch Umkrystallisiren aus Benzol vortheilhaft reinigen und wurde aus diesem Lösungsmittel in schwach gelblichen, kurzen Prismen oder dicken Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt sich auf 121° einstellte. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether, sowie in kochendem Benzol leicht, in heissem Ligroin hingegen sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 67.80, H 6.21, N 7.91.

Gef. » » 67.69, » 6.32, » 7.79.

Das Formoxim wird von Acetylchlorid unschwer aufgenommen. Das aus dieser Lösung zunächst auskrystallisirende chlorhaltige Additionsproduct wurde mittels Wassers in Chlorwasserstoff und die

Acetylverbindung  $(CH_3)_{1,2} \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH)N(OH)COCH_3^4$  <sup>1)</sup>

zerlegt. Die Reaction lässt sich zweckmässig so ausführen, dass das durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben gut ausgepresste Chlorid portionenweise in Eiswasser eingetragen wird. Wenn man umgekehrt das Chlorid mit Wasser übergiesst, entsteht leicht eine schmierige, mehr oder weniger verfärbte Masse, die sich nur schwierig verarbeiten lässt.

Die Acetylverbindung stellt lange, schneeweisse Nadeln dar und schmilzt bei 130—131° zu einem gelben, nicht erstarrenden Oel. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{15}NO_4$ .

Procente: C 60.76, H 6.33.

Gef. » » 60.52, » 6.31.

1.2.4-Xyloylformoin,

$(CH_3)_{1,2} \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)_{1,2}$

Die eben besprochene Acetylverbindung (20 Thl.) wurde in lauwarmem Alkohol gelöst und dann eine wässrige Lösung von Cyankalium (1 Thl.) zugegeben. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein gelbrothes, zähes Harz aus, das sich erst nach eintägigem Stehen bei niederer Temperatur (+5°) in einen festen, krystallinischen, rein schwefelgelben Körper umgesetzt hatte. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen fängt die auf diese Weise dargestellte neue Verbindung bei etwa 138° an zu sintern und schmilzt bei 146° zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit. Sie löst sich in Aether sehr leicht, in Alkohol und heissem Benzol leicht, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, in kochendem Ligroin nur sehr wenig. Wird die schön gelbrothe benzolische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, entfärbt sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1015 R.

sich allmählich und liefert statt der ursprünglichen Verbindung ein Gemisch von wenigstens zwei neuen Körpern, die ausgesprochen saure Eigenschaften besitzen. Der Eine schmilzt bei  $92^{\circ}$  und wird von Wasser ziemlich leicht aufgenommen; der Andere ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich und schmilzt erst bei  $163-164^{\circ}$ . Beide sind farblos und erstarren nach dem Schmelzen wieder krystallinisch. Bei der geringen zu Gebote stehenden Quantität konnte bis jetzt die procentische Zusammensetzung der beiden Zersetzungsproducte allerdings nicht ermittelt werden; allein aller Wahrscheinlichkeit nach liegt in der niedrig schmelzenden Säure die von Buchka und Irish<sup>1)</sup> beschriebene Orthoxylylglyoxylsäure (Schmp.  $92^{\circ}$ ) vor, während die hochschmelzende mit der sogenannten Paraxylylsäure oder Metapara-dimethylbenzoesäure<sup>2)</sup> (Schmp.  $163^{\circ}$ ) die grösste Uebereinstimmung zeigt. Sie lässt sich wie diese sublimiren. —

Ebensowenig wie aus Benzol liess sich das Formoïn aus irgend einem anderen Lösungsmittel umkrystallisiren. Auch in fester Form erwies es sich als ziemlich unbeständig. Nach mehrtägiger Aufbewahrung der Substanz im Exsiccator hatte sich z. B. der Schmp. um etwa  $40^{\circ}$  erniedrigt — wahrscheinlich wegen Sauerstoffaufnahme und theilweiser Umwandlung in das entsprechende Tetraketon (siehe unten).

Bei der Analyse einer so unbeständigen Verbindung scharf stimmende Werthe zu erhalten, war kaum zu erwarten. In der That wurde der Kohlenstoff genau um etwa 0.7 pCt. zu niedrig gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}O_4$ .

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.36, » 6.06.

Die grosse Uebereinstimmung mit den früher untersuchten Homologen schliesst indessen jeden Zweifel an der Richtigkeit der obigen Formel aus.

#### Dixylyltetraketon (1.2.4).

Das Monohydrat  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  wurde durch Eintragen des eben beschriebenen Formoïns in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.35<sup>3)</sup> erhalten und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Kurze, gelbe Prismen, die bei  $103^{\circ}$  sintern und bei  $108^{\circ}$  unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. In Aether, sowie in siedendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig ziemlich leicht, in Ligroïn hingegen schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}O_5$ .

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.09, » 5.70.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1766.

<sup>2)</sup> Fittig und Laubringer, Ann. d. Chem. 151, 275.

<sup>3)</sup> Die sonst angewandte Säure 1.4 wirkt hier zu energisch.



Beim Aufbewahren, auch im Exsiccator, nimmt die Substanz nach einiger Zeit mehr oder weniger schmierige Consistenz an, ein Zeichen beginnender Zersetzung.

1.4.2-Xyloylformoin,  $(\text{CH}_3)_{1.4} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NOH})_2$ ,  
 wurde aus 1.4.2-Xylylmethylketon<sup>1)</sup> (Sdp. 219—222°), Amylnitrit und Natriumalkoholat nach oben angegebenen Gewichtsverhältnissen erhalten. Bei niedriger Temperatur erfüllt sich die Flüssigkeit nach 1—2 Tagen mit langen, gelben Nadeln von ausgeschiedenem Natriumsalz und gesteht dadurch zu einem steifen Brei. Als das Reaktionsgemisch in üblicher Weise mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und dann die wässrige Unterlage mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, entstand ein öliger Niederschlag, der auch nach längerer Zeit nicht erstarrte. Das Oel erwies sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von dem gesuchten Formoxim und der bei dessen partiellen Zersetzung entstandenen Isoxylylsäure (1.4.2-Xylylsäure). Letztere wurde isolirt und durch die äussere Form — weisse sublimirbare Nadeln —, durch den Schmp.<sup>2)</sup>, 133°, sowie durch eine Verbrennung identifizirt.

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

Procente: C 72.00, H 6.67.  
 Gef. » » 71.81, » 6.67.

Da sich indessen die Trennung der beiden Verbindungen als eine ziemlich zeitraubende Operation erwies, so wurde folgender Weg zur Gewinnung des Formoxims eingeschlagen. Das gelbe Natriumsalz wurde mit viel Aether angerührt, filtrirt, thunlichst genau gewaschen, in Eiswasser gelöst und dann mittels Schwefelsäure zerlegt. Der dabei erhaltenen, schwach gelblichen Emulsion wurde durch Schütteln mit Aether ein bald erstarrendes Oel entzogen. Das noch etwas schmierige, aber von Isoxylylsäure völlig freie Formoxim liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heisser Ligroin-Benzolmischung reinigen. Schöne, zolllange, schwach gelbliche Nadeln, die bei 63° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in siedendem Petroläther schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

Procente: C 67.80, H 6.21.  
 Gef. » » 67.48, » 6.21.

Das rohe Formoxim wurde mit Acetylchlorid in üblicher Weise behandelt und so in die entsprechende Acetylverbindung,  $(\text{CH}_3)_{1.4} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  übergeführt.

<sup>1)</sup> Vergl. Ad. Claus und R. Wollner, diese Berichte 18, 1856.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2111.

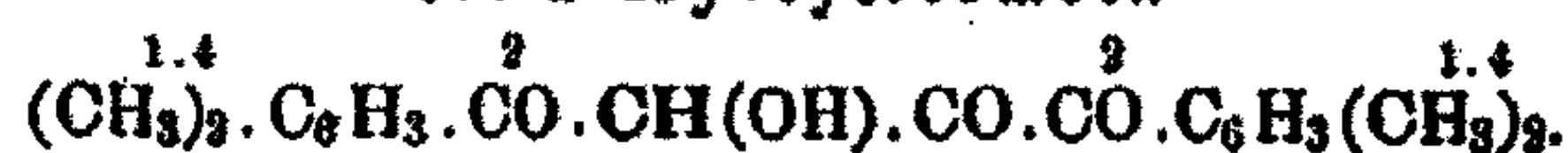
Letztere krystallisirt aus Aceton in harten, weissen Warzen, die ziemlich langsam anschliessen. Bei gestörter Krystallisation wird sie in Form eines schneeweissen mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers erhalten. Schmp. 135—136°. In Aether und siedendem Benzol ziemlich leicht, in Alkohol etwas leichter, in heissem Aceton noch leichter löslich. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid wie gewöhnlich intensiv roth gefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO_4$ .

Procente: C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » » 60.36, » 6.44, » 5.95.

#### 1.4.2-Xyloylformoïn



Die Formoïncondensation wurde mittels Cyankaliums in oben angegebener Weise bewerkstelligt. Die beim Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit zunächst entstandene Emulsion setzte sich bald in einen festen, krystallinischen Körper von lebhaft gelber Farbe um. Das Formoïn stellt keulenförmige, mikroskopische Prismen dar. Es schmilzt langsam bei 164—168° unter vorangehender, bei 160° beginnender Sinterung und erstarrt beim Erkalten wieder. In Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird es leicht, in Ligroïn spärlich gelöst. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt es zunächst in Form orangefarbener, zarter Nadeln von unverändertem Schmelzpunkt aus. In Berührung mit der Mutterlauge gingen indessen die Krystalle nach einiger Zeit wieder in Lösung, und aus der nunmehr farblosen Flüssigkeit wurden schliesslich weisse, bei 125 bis 130° schmelzende Nadelchen erhalten. (Isoxylylsäure?).

Das Formoïn ist somit ziemlich unbeständig, wenn auch nicht in demselben Grade wie das vorstehend beschriebene Isomere.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}O_4$ .

Procente: C 74.07, H 6.17,

Gef. » » 73.97, » 6.19.

Ausser nach obiger Methode wird es aus der Acetylverbindung auch mittels Sodalaugé erhalten.

#### Dixylyltetraketon 1.4.2.

Das Monohydrat,  $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C(OH)_2.CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ , wurde durch Oxydiren des vorstehenden Formoïns mittels gut gekühlter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 in bekannter Weise gewonnen. Das Formoïn zerfliesst in Berührung mit der Säure und nimmt eine dunkelrothe Farbe an, die unter gleichzeitigem Starrwerden allmählich in Chamois übergeht.

Das durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Keton stellt schöne, hochgelbe Prismen dar, die sich bei 100° röthlich färben, bei



105° erweichen und bei 109—110° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und kochendem Eisessig leicht, in warmem Schwefelkohlenstoff mässig, in Ligroin nur schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}O_6$ .

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.24, » 5.88.

Die Dixilyltetraketone der Ortho- und Parareihen sind somit dadurch gekennzeichnet, dass sie ganz wie die entsprechenden Phenyl-, Toly- und Bromphenylverbindungen Monohydrate liefern, während das Dimetaxylyltetraketon, wie früher gezeigt, entweder in wasserfreiem Zustande oder in Form eines Dihydrates auftritt.

Zum Vergleich der drei isomeren Reihen mag folgende tabellarische Uebersicht dienen:

|                                                                           | Orthoreihe                                                   | Metareihe                                                                                                                                                 | Parareihe                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Formoxim,<br>$C_8H_9 \cdot CO \cdot CH : NOH$                             | kurze, schwach gelbliche Prismen. Schmelzpunkt 121°          | lange, weisse Nadeln. Schmp. 94 bis 95°                                                                                                                   | lange, flache, schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 68°                            |
| Acetylverbindung,<br>$C_8H_9 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH)COCH_3$     | lange, weisse Nadeln. Schmp. 130 bis 131°                    | weisse, mikrosk. Nadeln oder dünne Blättchen. Schmp. 142—143°                                                                                             | harte, rein weisse Krystallwarzen. Schmp. 135—136°                             |
| Formoin,<br>$C_8H_9 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_8H_9$ | schwefelgelbes Krystallpulver. Schmp. 146°. Sehr unbeständig | feine, hochgelbe Nadelchen. Schmelzp. 155°.                                                                                                               | gelbes, krystallinisches Pulver oder orangefarbene Nadeln. Schmp. 164 bis 168° |
| Tetraketon,<br>$C_8H_9 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_8H_9$  | Monohydrat: kurze, gelbe Prismen. Schmp. 108°                | a) wasserfrei: scharlachrothe Nadeln. Schmp. 180°. Sehr beständig.<br>b) Dihydrat: blassgelbe, 4seitige Prismen ohne Schmp. Geht beim Erhitzen in a über. | Monohydrat: gelbe Prismen. Schmelzp. 109—110°.                                 |

Gothenburg, im Februar 1894.

## 117. W. R. Dunstan: Zur Kenntniss des Aconitins.

(Eingegangen am 1. März.)

Im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> geben die Herren M. Freund und P. Beck an, gefunden zu haben, dass das Aconitin bei der Hydrolyse Essigsäure abspaltet und zunächst das Alkaloïd »Pieraconitin« oder »Isoaconitin« bildet. Diese Thatsache ist schon von mir und meinen Mitarbeitern veröffentlicht worden in Mittheilungen, welche wir der Londoner chemischen Gesellschaft am 17. Januar 1894 machten und von denen Auszüge in dem »Pharmaceutical Journal« vom 20. Januar 1894 und ebenso in den »Proceedings of the Chemical Society« vom 27. Januar 1894 publicirt wurden.

Wir zeigten auch, dass Aconitin beim Erhitzen in trockenem Zustande Essigsäure verliert. Die naheliegende Schlussfolgerung, dass das Aconitin ein Acetyl-benzoyl-aconin und unser »Isoaconitin« Benzoyl-aconin sein müsse, ist, obgleich in den erwähnten Auszügen nicht viel Worte darüber gemacht sind, in den Originalabhandlungen ausgesprochen, welche in dem jetzt zur Veröffentlichung gelangenden »Journal of the Chemical Society« erscheinen.

Da es uns ganz unbekannt war, dass Herr Freund über denselben Gegenstand arbeitet, und dass unsere Schlussfolgerungen Gefahr liefen, überholt zu werden, so war es unsere Absicht, die Wiedergabe der vollständigen Discussion unserer Resultate aufzuschieben, bis die synthetischen Versuche, welche jetzt fortgeschritten sind, vollendet wären.

Es hat uns überrascht, dass Herr Freund sich in seiner Abhandlung nicht auf unsere neueren Resultate betreffs der Bildung von Essigsäure aus Aconitin bezogen hat, zumal über dieselbe in derselben Nummer der »Proceedings of the Chemical Society« berichtet ist, welche auch unsere Abhandlung über »Pieraconitin« enthält, die Herr Freund gelesen hat. Es ist bedauerlich, dass er uns nicht von seiner Absicht, über denselben Gegenstand zu arbeiten, in Kenntniss gesetzt hat, da es ihm bekannt sein musste, dass wir schon einige Jahre lang mit dieser Untersuchung beschäftigt sind. In Anerkennung der internationalen Natur der chemischen Wissenschaft hätte Herr Freund sich in diesem Falle auch mit mir als Ausländer in Verbindung setzen sollen.

Es liegt nicht in meiner Absicht, für jetzt über die Feststellung unseres Prioritätsanspruchs in dieser Angelegenheit hinauszugehen, wir sparen uns die Discussion der neuen Formel, welche die Herren Freund und Beck dem Aconitin zuertheilen, für eine andere Gelegenheit auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 433.



118. A. Töhl: Ueber die Sulfonirung des Thiophens und die Oxydation desselben durch Schwefelsäure zu einem neuen Dithienyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 3. März.)

Die Bildung von chlorirten Dithienylen<sup>1)</sup> neben Monochlorthiophen bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Thiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, sowie die weitere Beobachtung der Ueberführung des Monochlorthiophens in Monochlordithienyl<sup>2)</sup> durch concentrirte Schwefelsäure schienen mir anzudeuten, dass chlorirte Thiophene unter geeigneten Bedingungen durch Salzsäure-Abspaltung zu Dithienylderivaten condensirt würden. Ich sprach jedoch auch die Möglichkeit aus, dass das leicht Chlor abgebende Sulfurylchlorid Wasserstoff entziehend, also oxydirend wirken könne.

Dass die Schwefelsäure nicht allein Salzsäure aus dem Chlorthiophen abspalten, sondern nebenbei auch oxydirend wirken würde, schien mir nun dadurch angezeigt, dass nicht reines Monochlordithienyl erhalten werden konnte, sondern dieses mit einer höher schmelzenden chlorreicheren Substanz (wahrscheinlich Dichlordithienyl) erheblich verunreinigt war. Ich untersuchte deshalb das Verhalten des Thiophens gegen Schwefelsäure näher, in der Hoffnung, unter den Reactionsproducten das Dithienyl zu finden.

Bekanntlich wirkt concentrirte Schwefelsäure zersetzend auf reines Thiophen ein, und wird deshalb nach V. Meyer's Vorschrift letzteres in starker Verdünnung (20 g Thiophen mit ca. 3 Liter Petroläther) mit concentrirter Schwefelsäure zur Gewinnung der Sulfosäure geschüttelt. Ich habe unverdünntes, reines Thiophen in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch erst, als es stark schweflige Säure entwickelte, in viel kaltes Wasser gegossen. Ohne Rücksicht auf den sich in grosser Menge ausscheidenden amorphen Niederschlag und die in Lösung befindliche Sulfosäure unterwarf ich die ganze Masse der Destillation mit Wasserdämpfen.

Es ging hierbei wenig eines bald erstarrenden Oeles über, welches sich als das unten beschriebene Dithienyl erwies.

Da die Ausbeute nur eine ausserordentlich geringe war, versuchte ich die Bildung des amorphen, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körpers zu vermindern durch passende Verdünnung der Schwefelsäure.

Jedoch der erste Versuch, bei dem ich die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure mit 5 pCt. Wasser verdünnt hatte, sonst wie oben angegeben verfuhr, zeigte, dass die verdünntere Säure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2945.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2947

noch mehr „zerstörend“ auf das Thiophen wirkt, denn als ich die unter Entwicklung von schwefliger Säure dicklich gewordene Mischung in viel Eiswasser goss, lagerte sie sich als sehr aufgeblähte, aber zähe Masse, wie Bindfaden aussehend, auf den Boden des Becherglases ab; bei der Destillation mit Wasserdampf behielt sogar diese Masse ihre Form, und Dithienyl wurde nicht erhalten. Hiernach versprach also eher die Anwendung einer wasserfreien Schwefelsäure Erfolg.

Thatsächlich konnte ich leicht durch Benutzung einer ganz schwach rauchenden Schwefelsäure in den Besitz einer ausreichenden Menge Dithienyls kommen. Die Ausbeute an Letzterem war bei Anwendung stärker rauchender Säure geringer.

Etwa 5 g reines Thiophen werden in ungefähr 50 g in Eiswasser gekühlte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure unter Umschütteln ziemlich schnell eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter Bräunung und beginnt bald heftig schweflige Säure zu entwickeln. Sie wird dann sehr schnell in ein bereitstehendes, viel Eiswasser enthaltendes Becherglas geschüttet.

Hat man den richtigen Zeitpunkt abgepasst, so findet fast gar keine Abscheidung des vorhin erwähnten amorphen Körpers statt. Durch Destillieren mit Wasserdämpfen giebt die grün gefärbte, trübe Lösung reichlich Dithienyl, welches ziemlich leicht übergeht und sofort in der Vorlage erstarrt.

Durch mehrfache Wiederholung der Operation mit kleinen Quantitäten (je ca. 4 g) Thiophens wurden einige Gramm des schön krystallisierenden Körpers, der ein Isomeres des von Nahnsen beschriebenen, auf pyrogenem Wege erhaltenen Dithienyls sein muss, dargestellt. Aus der bei der Destillation zurückbleibenden schwefelsauren Lösung kann fast alles übrige angewandte Thiophen als sulfosaures Baryum oder Blei (das Sulfamid vom Schmelzpunkt  $141^{\circ}$  liefernd) erhalten werden, da neben der Dithienyl-Bildung bei geeigneter Behandlung nur sehr wenig Thiophen zerstört, resp. in amorphe Substanz übergeführt wird.

Es empfiehlt sich das angegebene Verfahren, welches sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt, daher auch für die Sulfonierung des Thiophens mehr als die Einwirkung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf eine unbequem grosse Menge der sehr verdünnten Petroläther-Lösung.

Das von mir erhaltene



ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether etc. und krystallisirt aus wässrigem Alkohol in grossen, farblosen, atlasglänzenden Blättern, die bei  $33^{\circ}$  schmelzen (Nahnsen's Dithienyl schmilzt bei  $83^{\circ}$ ) und



einen eigenthümlichen Geruch besitzen. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung bei  $260^{\circ}$  (uncorr.) (Nahnsen's bei  $260^{\circ}$  corr.) Es ist leicht löslich in kalter, concentrirter Schwefelsäure zu einer gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeit, aus der es sich bei Zusatz von Wasser milchig wieder ausscheidet. Erwärmt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure, so wird sie rothbraun, im auffallenden Lichte tief grün. Mit Isatin erwärmt, wird die schwefelsaure Lösung schön blauviolett.

|          |                |          |          |         |
|----------|----------------|----------|----------|---------|
| Analyse. | Ber. Procente: | S 38.55, | C 57.83, | H 3.62. |
| Gef.     | »              | S 38.27, | C 57.55, | H 3.42. |

**Perbromdithienyl,  $C_4Br_3S \cdot C_4Br_3S$ ,**

wurde durch Erwärmen des Dithienyls in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom dargestellt. Das Rohproduct lieferte nach dem Auskochen mit Alkohol, aus heissem Benzol krystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt  $257^{\circ}$  (uncorr.) Es gleicht dieses Perbromderivat sehr dem Nahnsen'schen Perbromdithienyl (Schmp.  $255^{\circ}$  uncorr.).

|          |                |          |         |
|----------|----------------|----------|---------|
| Analyse. | Ber. Procente: | Br 75.0  | S 10.0  |
| Gef.     | »              | Br 74.26 | S 10.15 |

Aus vorstehend beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Thiophen ohne Verdünnung durch schwach rauchende Schwefelsäure unter geeigneten, leicht zu treffenden Bedingungen sulfonirt werden kann, bis auf eine verhältnissmässig kleine Menge, die in Dithienyl verwandelt wird.

Um festzustellen, ob die Schwefelsäure auch Substitutionsproducte des Thiophens zu substituirten Dithienylen oxydirt, wie es ja beim Chlorthiophen den Anschein hatte, habe ich die leicht zugänglichen Bromthiophene einer Untersuchung in dieser Richtung unterworfen. Gemeinschaftlich mit Hrn. stud. Schultz werde ich bald darüber berichten. Ich will hier nur bemerken, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bromirte Dithienyle gebildet wurden, die weiter bromirt, das bei  $257^{\circ}$  schmelzende Perbromdithienyl liefern, dass aber noch eine andere Reaction, die beim Chlorthiophen nicht beobachtet wurde, ausser der Sulfonirung hinzukommt, nämlich die Uebertragung von Brom. Ganz entsprechend den bez. Beobachtungen in der aromatischen Reihe giebt z. B. reines Dibromthiophen neben bromirtem Dithienyl, Dibromthiophensulfonsäure und niedriger bromirter Sulfosäure das schön krystallisirende Tribromthiophen.

110. Eug. Bamberger: Diazobenzolsäure aus Nitrylchlorid und Anilin.

[V. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 3. März.)

Nachdem constatirt war, dass die Diazobenzolsäure das Anilid der Salpetersäure ist, versuchte ich, dieselbe Substanz synthetisch aus Nitrylchlorid und Anilin herzustellen — um so mehr, als derartige Versuche zugleich Aufschluss über die Existenzfähigkeit dieses Säurechlorids zu geben versprochen.

Nach Hasenbach <sup>1)</sup> entsteht dasselbe durch directe Vereinigung von Stickstoffdioxyd und Chlor, nach Odet und Vignon <sup>2)</sup> aus Silbernitrat und Chlor, nach Exner <sup>3)</sup> aus salpetersaurem Silber resp. Blei und Phosphoroxychlorid; nach R. Müller <sup>4)</sup> aus Untersalpetersäure und Phosphorpentachlorid; nach Williamson <sup>5)</sup> aus Chlorsulfosäure und Salpeter.

Trotz der zahlreichen, nicht einmal vollständig aufgezählten Vorschriften ist die Existenzfähigkeit des Nitrylchlorids nicht sicher verbürgt. F. Meissner konnte es nach den Methoden von Müller, Odet und Vignon, Schiff und Williamson nicht erhalten und H. Armstrong scheint zu bestreiten, dass es überhaupt existirt. (Chem. Zeit. 24. Jan. 1894.)

Ich arbeitete nach drei dieser Methoden — nach denen von Exner, Williamson und Hasenbach — und erhielt nur in den ersten beiden Fällen aus der Wechselwirkung des entstehenden Gases mit Anilin bestimmt nachweisbare Diazobenzolsäure. Damit ist aber nicht bewiesen, dass das auf Anilin einwirkende Gas wirklich Nitrylchlorid war resp. enthielt, denn es konnten auch andere, unter den Versuchsbedingungen möglicherweise gebildete Stickstoff-Sauerstoffverbindungen die Quelle der Diazosäure gewesen sein. Aus diesem Grunde wurden Stickstoffpentoxyd <sup>6)</sup>, Stickstoffdioxyd, »Salpetrigsäureanhydrid«, Salpetersäurehydrat und Nitrosylchlorid nach einander der Einwirkung von Anilin unterworfen mit Rücksicht auf ihre etwaige Fähigkeit, daraus Phenylnitramin zu erzeugen. Ein positives Ergebniss war allein beim Salpetersäureanhydrid <sup>6)</sup> zu constatiren; in allen übrigen Fällen entstanden wohl Spuren einer (öligen) Säure, es gelang aber nicht, dieselbe durch Reactionen — geschweige denn durch physikalische Eigenschaften — sicher als Diazobenzolsäure zu identificiren.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 4, 1.    <sup>2)</sup> Compt. rend. 69, 1142 u. 70, 96.

<sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 65, 120.    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 121, 1.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 92, 242.

<sup>6)</sup> Darüber ist bereits kürzlich berichtet, diese Berichte, 27, 584.



Aber auch das »Nitrylchlorid« Williamson's und noch mehr dasjenige Exner's liefern nur äusserst spärliche Mengen Phenylnitramin. Sollte dasselbe nun auch wirklich auf die Gegenwart der Verbindung  $\text{NO}_2\text{Cl}$  zurückzuführen sein (eine insofern willkürliche Voraussetzung, als ja bei Williamson's und Exner's Versuchsordnung sehr wohl auch Stickstoffpentoxyd entstehen kann), so scheint mir die spärliche Ausbeute an Diazobenzolsäure jedenfalls dafür zu sprechen, dass dieses »Nitrylchlorid« von dem Körper  $\text{NO}_2\text{Cl}$  wenn überhaupt, dann nur sehr geringe Mengen enthält.

»Nitrylchlorid« aus Chlorsulfosäure und Salpeter.

Zu einem innigen, mit Ligroin überschichteten Gemisch von 10.9 g Salpeter und der gleichen Menge Seesand tropften allmählich aus einem Scheidetrichter unter starker Kühlung und beständigem Schütteln 15 g Chlorsulfosäure. Das sich lebhaft entwickelnde, völlig farblose und daher weder salpetrige Säure noch Stickstoffdioxyd in merklicher Menge enthaltende Gas trat in eine, mit einer Kältemischung umgebene Lösung von 41 g Anilin in 100 g Aether. Zum Schluss wurde der Entwicklungskolben auf  $80-90^\circ$  erwärmt.

Das Reactionsproduct wurde in derselben Weise aufgearbeitet, wie es für die Reaction zwischen Stickstoffpentoxyd und Anilin beschrieben ist; es kann daher auf frühere Angaben<sup>1)</sup> verwiesen werden.

Es konnten nicht mehr als 0.3 g reine Diazobenzolsäure isolirt werden. Daneben wurden nachgewiesen und in reinem Zustand abgetrennt: Diazoamidobenzol, Orthonitranilin, Azobenzol. Letzteres ging bei der Dampfdestillation mit dem Orthonitranilin über und schied sich im Destillat in Krystallen ab. Es wurde ausser als solches auch in Form von Benzidin identificirt. Es scheint auch Paranitranilin gebildet zu werden, indess zum sicheren Nachweis zu wenig<sup>2)</sup>.

»Nitrylchlorid« aus Silbernitrat und Phosphoroxychlorid.

18 g Silbersalpeter wurden mit 7 g Phosphoroxychlorid übergossen und das durch schwaches Erwärmen entwickelte, in diesem Fall rothbraun gefärbte Gas in eine gut gekühlte Lösung von 50 g Anilin in 150 g Aether geleitet. Die im Aether erzeugte Abscheidung war nur gering. Neben 0.05 g reiner Diazobenzolsäure konnte nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 584.

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich enthielt (wie in den unten mitgetheilten Versuchen) auch bei diesem und dem nächstfolgenden Versuch die im Aether abgetrennte Krystallabscheidung neben Anilinsalz auch Diazobenzolsalz. In Folge eines Versehens war es unterlassen, dasselbe nachzuweisen.

Diazoamidobenzol isolirt werden. Spurenweis mögen auch die beiden Nitraniline entstanden sein.

*»Nitrylchlorid« aus Stickstoffdioxyd und Chlor bei schwacher Rothgluth.*

Ein Chlorstrom, aus abgewogenen Mengen Kaliumbichromat entwickelt und mehr als hinreichend, um alles Stickstoffdioxyd in Nitrylchlorid überzuführen, passirte zum Zweck der Salzsäureabsorption eine Flasche mit gelöstem, und eine zweite mit wasserfreiem Kupfersulfat. Nachdem er dann noch durch 2 Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure hindurchgegangen war, trat er gemeinsam mit  $\text{NO}_2$ -Dämpfen, welche aus 9 g flüssiger Untersalpetersäure entwickelt wurden, in ein zu schwacher Rothgluth erhitztes Verbrennungsrohr ein. Man konnte sich durch einen Blick überzeugen, dass beide Gase — sobald sie bei erhöhter Temperatur zusammentrafen — sofort auf einander einwirkten: an der (nicht erhitzten) Eintrittsstelle tief rothbraun, zeigten sie bereits 8—9 cm dahinter die grüngelbe Farbe des (im Ueberschuss angewandten) Chlors; sobald man aber den Gasstrom des Stickstoffdioxyds für einige Augenblicke beschleunigte, trat auch alsbald die rothbraune Farbe desselben hervor.

Die austretenden Gase wurden in zwei nebeneinander geschalteten, in einem Brei von fester Kohlensäure und Aether befindlichen, Peligot'schen Röhren condensirt. Das tiefrothbraune Condensat enthielt grosse Mengen verflüssigten Chlors; man destillirte es — einfach durch Herausnehmen aus der Kältemischung — in eine auf  $-20^\circ$  abgekühlte Lösung von 60 g Anilin in 200 g Aether.

Das im Aether Abgeschiedene (23 g) bestand aus Anilin- und Diazobenzolsalz (Nitrat und Chlorhydrat). Hauptproduct der Reaction war Diazoamidobenzol, wovon 10 g in analysenreinem Zustand isolirt werden konnten. Daneben fanden sich Azobenzol — als solches und in Form von Benzidin identificirt — und vielleicht sehr kleine Mengen Orthonitranilin, auf dessen Anwesenheit jedoch nur gewisse Farbenreactionen hindeuteten.

Diazobenzolsäure war nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen. Das Hasenbach'sche »Nitrylchlorid« dürfte zur Hauptsache aus Nitrosylchlorid bestanden haben.

*Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Anilin.*

Das aus 22 g Nitrosylschwefelsäure und 55 g (vorher geschmolzenem) Kochsalz auf dem Wasserbad entwickelte, braungelbe Nitrosylchlorid wurde in eine Lösung von 50 g Anilin und 150 g Aether geleitet. Ein trockner Kohlensäurestrom sorgte dafür, dass alles Gas in Reaction trat.

Die im Aether suspendirte Krystallausscheidung (25 g) bestand aus salzsaurem Anilin und Diazobenzolchlorid. Ausserdem war nur



Diazoamidobenzol (22 g) isolirbar, welches — nach Verdunstung des Aethers hinterbleibend — ohne weitere Reinigung den Schmelzpunkt  $97^{\circ}$  zeigte.

Diazobenzolsäure war nicht nachweisbar.

*Einwirkung von Stickstoffdioxyd »Salpetriganhydrid« und Salpetersäurehydrat auf Anilin.*

15 g Untersalpetersäure tropften in eine gut gekühlte Lösung von 60 g Anilin in 200 g Aether. Die Ausscheidung war wieder ein Gemenge von Anilin- und Diazobenzolnitrat. Im Aether fanden sich Diazoamidobenzol, von welchem 25 g in reinem Zustand isolirt wurden, und geringe Mengen von *o*- und *p*-Nitranilin — aber immerhin genügend, um dieselben rein abzuscheiden. Diazobenzolsäure war nicht nachweisbar. Neben dem *p*-Nitranilin fanden sich im Rückstand der Dampfdestillation äusserst geringe Mengen gelbrother Nadeln vom Schmp.  $147-148^{\circ}$ , welche sich beim Erkalten der wässrigen Lösung ausschieden, während das *p*-Nitranilin in Lösung verblieb. Die Menge desselben reichte nicht einmal hin, um den Schmelzpunkt definitiv festzustellen.

Als man »Salpetrigsäureanhydrid« (nach Lunge aus 25 g  $\text{HNO}_3$  und 55 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  dargestellt) auf ätherische Anilinslösung (55:150) einwirken liess, konnten neben Anilin- und Diazobenzolnitrat (im Aether suspendirt) nur Diazoamidobenzol und Spuren einer Säure isolirt werden, welche sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gelb färbte und möglicherweise Diazobenzolsäure war. Eine sichere Identificirung war nicht möglich.

Endlich wurde auch die Einwirkung von reinem, unmittelbar vor dem Versuch bereitetem Salpetersäurehydrat (Siedep.  $86^{\circ}$ ) [9 g] auf ätherisches Anilin (50:150) und untersucht dabei isolirt: ein Gemenge von Anilin- und Diazobenzolnitrat (im Aether abgeschieden), Diazoamidobenzol, Ortho- und Para-Nitranilin. Auch hier waren Spuren einer mit heisser verdünnter Schwefelsäure sich gelb färbenden Säure nachweisbar.

Die Bildung von Diazobenzolnitrat und Diazoamidobenzol ist offenbar auf einen theilweisen Zerfall des Salpetersäurehydrats zurückzuführen. —

Herrn Meimberg danke ich für seine werthvolle Hülfe.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

120. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Zur Kenntniss des  
*p*-Nitrodiazobenzols.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der K. Academie der Wissenschaften  
zu München.]

(Eingegangen am 5. März.)

In der letzten Nummer (17) der Chemikerzeitung erschien das Résumé eines in der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg von C. Schraube gehaltenen Vortrages über eine von ihm in Gemeinschaft mit C. Schmidt ausgeführte Arbeit »über Diazoverbindungen«, welche dieselben hoffentlich bald ausführlicher publiciren<sup>1)</sup>.

Uns veranlasst sie zu der kurzen Mittheilung, dass wir bei unseren Studien über Diazoverbindungen ebenfalls das durch seine Beständigkeit charakteristische gelbe Natriumsalz  $C_6H_4(NO_2)NNa \cdot NO$  aus *p*-Nitrodiazobenzol erhalten haben und mit dessen Untersuchung beschäftigt waren. Die Beobachtungen von Schraube und Schmidt können wir durch Folgendes ergänzen.

Während die genannte Natriumverbindung mit Jodmethyl, wie Schraube und Schmidt gefunden haben, einen Stickstoffäther des Diazobenzols, d. h. *p*-Nitrophenylmethylnitrosamin,  $C_6H_4(NO_2)N(CH_3) \cdot NO$  liefert, erhält man aus dem Silbersalz den entsprechenden Sauerstoffäther, d. h. einen echten Aether des Nitrodiazobenzols  $C_6H_4(NO_2)N : NOCH_3$ . Es geht daraus hervor, dass Nitrodiazobenzol ebenso wie andere tautomere Verbindungen, z. B. Cyanwasserstoff, Pyridon, Carbostyril u. a., verschiedene Alkylderivate liefert, je nachdem man das Natrium- oder das Silbersalz mit Halogenalkyl behandelt.

*p*-Nitrodiazobenzolmethyläther (*p*-Nitrobenzoldiazooxymethan)  
 $C_6H_4(NO_2)N : NOCH_3$

entsteht, wenn man das durch Fällen der oben genannten Natriumverbindung mit Silbernitrat hergestellte und gut getrocknete Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ätherischen Jodmethyllösung behandelt. Verdampft man die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit im luftverdünnten Raum, so erhält man gelblichweisse, zu Drusen vereinigte Nadelchen, welche aus Aether umkrystallisirt werden können.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_3$ .

Procente: C 46.4, H 3.9, N 23.2.

Gef. » » 46.4, » 3.9, » 23.0.

Fast farblose Nadelchen, Schmp. 83°. In den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Dass die Verbindung die obige Formel besitzt, folgt:

<sup>1)</sup> Ist mittlerweile geschehen, diese Berichte 27, 514.



1) Aus ihrem Verhalten beim Kochen mit verdünnten Säuren, wobei sie unter Stickstoffentwicklung zerfällt und *p*-Nitrophenol liefert.

2) Aus ihrem Verhalten gegen Anilin. Lässt man moleculare Mengen des Aethers und Anilin in alkoholischer Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich gelbe, seidenglänzende Nadeln von *p*-Nitrodiazoamidobenzol  $C_6H_4(NO_2)N:N.NHC_6H_5$  ab, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei  $148^\circ$  schmelzen (Noelting  $148^\circ$ ).

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_4O_2$ .

Procente: N 23.1.

Gef. » » 23.2.

3) Aus der Bildung von *p*-Nitrobenzolzaphenol  $C_6H_4(NO_2)N:NC_6H_4OH$  durch Einwirkung von Phenol. Der Azokörper bildet braunrothe, bronzeglänzende Blättchen; Schmp.  $207^\circ$  (Noelting  $211^\circ$ ). Sein Acetylderivat, fleischfarbige Nadelchen, schmilzt bei  $146^\circ$ ; denselben Schmelzpunkt besitzt ein zur Identificirung direct aus *p*-Nitrodiazobenzol dargestelltes Präparat.

Das verschiedene Verhalten der Silber- und der Natriumverbindung des *p*-Nitrodiazobenzols ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass erstere das Sauerstoffsalz  $C_6H_4(NO_2)N:NOAg$ , letztere das Stickstoffsalz  $C_6H_4(NO_2)NNa.NO$  ist.

Für die Formel des Natriumsalzes spricht ausser den von Schraube und Schmidt angeführten Beobachtungen auch sein Verhalten gegen salzsaures Anilin, womit es nicht das charakteristische *p*-Nitrodiazoamidobenzol, sondern einen schön krystallisirenden, äusserst zersetzlichen Körper liefert, welcher bisher nicht analysirt worden ist. Aehnliche Producte liefern die salzsauren Salze des Phenylhydrazins und anderer primärer und secundärer Basen. Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

#### 121. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit den Mercaptanen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die leichte Bildung der Alkoholglucoside<sup>1)</sup> legte den Gedanken nahe, ähnliche Derivate der Mercaptane aufzusuchen. Dieselben verbinden sich in der That unter dem Einfluss von Säuren sehr leicht mit dem Traubenzucker und seinen Verwandten. Aber die Producte sind anders zusammengesetzt als die Glucoside; sie enthalten auf ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2400.

Mol. Zucker zwei Mol. Thioalkohol und entsprechen mithin den Derivaten der gewöhnlichen Aldehyde, welche Baumann Mercaptale<sup>1)</sup> genannt hat.

Die Reaction scheint für alle Aldosen und für alle aliphatischen Thioalkohole gültig zu sein, sie versagte aber bei dem Thiophenol und ebenso bei der Fructose und Sorbose. Genauer beschrieben sind später die Aethylmercaptale des Traubenzuckers und der Galactose, sowie die Amylverbindung des ersteren. Isolirt wurden auch die Aethylmercaptale der Mannose, Arabinose, Rhamnose und  $\alpha$ -Glucose. Qualitativ geprüft wurde die Reaction noch für die Xylose, Maltose und den Milchzucker.

Die Bildung der Mercaptale erfolgt so leicht, dass man dieselbe gewiss in einigen Fällen mit Vorthell zur Erkennung und Isolirung bekannter oder neu aufgefundener Zucker benutzen kann. Hierfür dürften die Amylverbindungen wegen der geringen Löslichkeit am meisten geeignet sein.

Die Beständigkeit der Producte macht es ferner wahrscheinlich, dass auch die entsprechenden Sauerstoffverbindungen existiren und vielleicht neben den Glucosiden aus Alkoholen und Zucker entstehen. Andererseits darf man erwarten, dass unter veränderten Bedingungen statt der Mercaptale die Thioglucoside erhalten werden.

Beachtenswerth scheint mir endlich die Beobachtung, dass der Schwefelwasserstoff im Gegensatz zu den Mercaptanen auf die Aldosen bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von starker Salzsäure keine sichtbare Wirkung ausübt.

#### Glucoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_6(SC_2H_5)_2$ .

Um das theuere Mercaptan völlig auszunützen, ist es zweckmässig, den Zucker in kleinem Ueberschuss anzuwenden. Dem entspricht folgende Vorschrift:

70 g reiner, fein gepulverter Traubenzucker werden in einer geräumigen Glasflasche mit weitem Stopfen in 70 g rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 bei Zimmertemperatur durch Schütteln gelöst, dann in Eis gekühlt und dazu 40 g käufliches Aethylmercaptan in 4 Portionen unter kräftigem Umschütteln zugefügt. Das Mercaptan, welches anfangs als Oel auf der wässrigen Lösung schwimmt, wird bei anhaltendem Schütteln zum grössten Theil gelöst. Nach kurzer Zeit erwärmt sich dann die Mischung gelinde. Wird dieselbe wieder abgekühlt, so beginnt nach 10—20 Minuten die Krystallisation des Mercaptals und die Masse färbt sich gleichzeitig schwach röthlich. Nach 4 Stunden wurde der dicke Krystallbrei auf der Pumpe abgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und scharf abgepresst. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 59 g. Das-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 884.



selbe wurde zunächst aus der vierfachen Menge heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und lieferte dann 47 g eines nahezu geruchlosen schneeweissen Präparates. Zur Analyse wurde dasselbe noch 2 Mal aus heissem Wasser und schliesslich wieder aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{22}O_6S_2$ .

|             |        |   |       |   |        |
|-------------|--------|---|-------|---|--------|
| Procente: C | 41.96, | H | 7.69, | S | 22.37. |
| Gef. » »    | 42.08, | » | 7.82, | » | 22.6.  |

Das Glucosäthylmercaptal entsteht mithin nach der Gleichung



An Stelle der Salzsäure kann man bei obigem Verfahren andere Säuren benutzen. So wirken Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.49 oder 50procentige Schwefelsäure in denselben Mengen ebenso rasch. Selbat verdünnte Salzsäure oder sogar Salpetersäure vom spez. Gew. 1.16 bewirken allerdings viel langsamer die Bildung des Mercaptals; dasselbe erreicht man endlich mit 50procentiger Chlorzinklösung. Aber die starke Salzsäure dürfte doch in den meisten Fällen vorzuziehen sein.

Das Glucoseäthylmercaptal schmeckt bitter und schmilzt bei 127—128° (uncorr.). Bei höherer Temperatur destillirt es in kleiner Menge; der grössere Theil aber zersetzt sich und liefert als Destillat ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, in Aether leicht lösliches Oel, welches stark nach gebratenen Zwiebeln riecht.

In heissem Wasser und heissem Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, feinen verfilzten Nadeln oder zuweilen auch in ganz dünnen Blättchen. In Aether und Benzol ist es sehr schwer und in kaltem Wasser auch ziemlich schwer löslich, denn die 5procentige Lösung scheidet bei Zimmertemperatur noch erhebliche Mengen der Substanz ab.

Aus diesem Grunde wurde das optische Drehungsvermögen bei 50° bestimmt. Eine wässrige Lösung, welche 4.878 pCt. enthielt und das spez. Gew. 1.002 besass, drehte bei 50° im 2 dcm-Rohr im Mittel verschiedener Ablesungen 2.91° nach links; daraus berechnet sich die spec. Drehung  $[\alpha]_D^{50} = -29.8$ .

Das Mercaptal ist eine schwache Säure. In verdünnten wässrigen Alkalien löst es sich in reichlicher Menge und wird daraus durch Mineralsäuren, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, wieder abgeschieden. Das Kalisalz ist in conc. kalter Kalilauge ziemlich schwer löslich. Die Natriumverbindung wird in sehr feinen Nadeln von der Formel  $C_{10}H_{21}S_2O_6Na$  erhalten, wenn man das Mercaptal in der fünffachen Menge Methyl- oder Aethylalkohol, welcher etwas mehr als die berechnete Menge Natrium enthält, in gelinder Wärme auflöst und dann die Flüssigkeit stark abkühlt. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{21}S_2O_6Na$ .

Procente: Na. 7.46.

Gef. » » 7.3.

Das Salz ist in warmem Alkohol leicht löslich. Von Wasser wird es theilweise zerlegt unter Rücklassung von Mercaptal. Dieses wird auch regenerirt, wenn man die Lösung des Natriumsalzes in Methylalkohol mehrere Stunden mit Jodmethyl auf  $60^\circ$  erhitzt. Lässt man dagegen zu der stark alkalischen wässrigen Lösung des Mercaptals überschüssiges Jodmethyl zutropfen und erwärmt es zum Schluss gelinde, so entsteht ein in Wasser und auch in Aether schwer lösliches dickes Oel, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

Das Glucosemercaptal reducirt kochende Fehling'sche Lösung gar nicht. Es wird weder von freiem, noch von essigsaurem Phenylhydrazin in ätherischer, beziehungsweise wässriger Lösung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  verändert. Dagegen wirken verdünnte Mineralsäuren hydrolysirend. Erhitzt man z. B. dasselbe mit 5procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, so macht sich sehr bald der Geruch des Mercaptans bemerkbar und nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde zeigt die Flüssigkeit die Reactionen des Traubenzuckers; denn sie reducirt sehr stark die Fehling'sche Lösung und liefert reichliche Mengen von Glucosazon. Dieselbe Spaltung wird durch Quecksilberchlorid oder Silbernitrat bewirkt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet dieselbe langsam statt. Beim Kochen ist sie, wenn ein Ueberschuss des Metallsalzes angewandt wird, nach einigen Minuten beendet. Wird Sublimat benutzt, so scheidet sich das Mercaptan in Form des Salzes  $C_2H_5SHgCl$  ab.

Auch Brom und salpetrige Säure wirken in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Mercaptal zerstörend ein. In beiden Fällen entsteht neben Traubenzucker ein schwefelhaltiges Oel.

Von Permanganat wird das Mercaptal in kalter alkoholischer Lösung rasch oxydirt. Verwendet man dabei auf 1 Mol. desselben 4 Atome Sauerstoff, so entsteht eine schwefelhaltige Säure, welche noch ein Derivat des Traubenzuckers ist und ein in Alkohol leicht lösliches Kalisalz bildet.

In der doppelten Menge rauchender Salzsäure (1.19 spez. Gew.) löst sich das Glucosemercaptal bei gewöhnlicher Temperatur rasch auf und erfährt dadurch eine langsame Veränderung. Die Flüssigkeit färbt sich bald roth, riecht nach Mercaptan und scheidet allmählich ein Oel ab. Diese Zersetzung ist erst nach mehreren Tagen beendet. Dabei entsteht in reichlicher Menge ein in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher schwefelhaltiger Körper, welcher die Fehling'sche Lösung nicht reducirt.



Das Glucoseäthylmercaptan ist nicht giftig. Nach einer gütigen Privatmittheilung des Herrn Professor v. Mering bewirken 2 g des Präparates bei Kaninchen und 4—5 g bei mittelgrossen Hunden keinerlei Störung des Allgemeinbefindens. Da der Harn der Thiere nach links dreht und nach dem Kochen mit Säuren reducirt, so scheint die Substanz unverändert durch den Körper zu gehen.

#### Galactoseäthylmercaptan.

Die Verbindung wird in der gleichen Weise wie die vorhergehende erhalten, nur ist es nöthig, beim Lösen des Zuckers auf 50—60° zu erwärmen. Bei Anwendung von 15 g Galactose, 15 g Salzsäure und 10 g Aethylmercaptan begann beim kräftigen Durchschütteln die Reaction nach etwa 10 Minuten unter wahrnehmbarer Erwärmung. Die Mischung blieb dann stehen, bis sie völlig erstarrt war. Die Krystallisation kann beschleunigt werden, wenn man eine Probe des Syrups durch Verdunsten auf einem Uhrglase zum Erstarren bringt und dann der Hauptmasse wieder zufügt. Der dicke Krystallbrei wird nach einigen Stunden scharf abgesogen, mit wenig kaltem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Die Ausbeute an diesem rein weissen, fast geruchlosen Präparate betrug 17 g. Aus der Mutterlauge lassen sich noch einige Gramm desselben Productes gewinnen, so dass die Ausbeute nahezu quantitativ ist.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus heissem Wasser und heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{22}S_2O_5$ .

Procente: C 41.96, G 7.69.

Gef. » » 41.84, » 7.87.

Sie schmilzt bei 140—142° (uncorr.) und schmeckt ebenfalls bitter. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten rasch in feinen farblosen Nadeln aus. In kaltem Wasser ist sie so schwer löslich, dass eine 2procentige Lösung bei Zimmertemperatur sehr bald, selbst eine 1procentige auch noch im Laufe von 20 Stunden Krystalle abscheidet.

Auf die genaue Bestimmung des Drehungsvermögens wurde deshalb verzichtet. Die 1procentige wässrige Lösung zeigte bei 20° im 2 dm-Rohr eine Linksdrehung von ungefähr 0.2°.

Arabinoseäthylmercaptan. Wird eine Lösung des Zuckers in derselben Menge rauchender Salzsäure mit der gleichen Menge Aethylmercaptan stark geschüttelt, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit krystallinisch. Das Product wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle in feinen farblosen Nadeln erhalten, welche bei 124—126° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Substanz wurde ebenso wenig wie die nachfolgenden analysirt, aber bei der völligen Analogie

mit den Derivaten der Glucose und Galactose wird man über ihre Zusammensetzung kaum zweifelhaft sein können.

**Mannoseäthylmercaptal.** Auf dieselbe Art dargestellt, ist ebenfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und bildet auch feine Nadeln, welche gegen  $128^{\circ}$  sintern und bei  $132-134^{\circ}$  schmelzen.

**Rhamnoseäthylmercaptal** entsteht unter den gleichen Bedingungen und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadelchen oder Blättchen, welche bei  $135-137^{\circ}$  schmelzen und ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich sind.

**$\alpha$ -Glucoseheptoseäthylmercaptal.** Zur Auflösung dieses Zuckers ist die doppelte Menge rauchender Salzsäure und gelindes Erwärmen nöthig. Die Flüssigkeit färbt sich dabei röthlich. Wird sie dann mit der dem Zucker gleichen Menge Mercaptan kräftig geschüttelt und die Mischung nach etwa 15 Minuten zur Verdunstung auf ein Uhrglas gegossen, so beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation. Von der Mutterlauge befreit, lässt sich auch dieses Product leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren. Schmp.  $152-154^{\circ}$ .

Die Xylose wird ebenfalls sehr leicht in ein Mercaptal verwandelt, welches aber bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Auch Milchzucker und Maltose vereinigen sich in starker salzsaurer Lösung sehr rasch mit dem Mercaptan, wobei die Flüssigkeit wie in allen früheren Fällen ihre reducirende Wirkung auf Fehling'sche Flüssigkeit völlig einbüsst. Aber die betreffenden Mercaptale besitzen wenig Neigung zum Krystallisiren und lässt man ihre salzsaurer Lösung längere Zeit stehen, so tritt Hydrolyse des Zuckermoleküls ein und es resultiren die Mercaptale der einfachen Hexosen.

Ebenso rasch wie Aethylmercaptan wirkt die käufliche Amylverbindung auf die Aldosen ein und die Producte sind noch leichter zu isoliren.

**Glucoseamylmercaptal  $C_6H_{12}O_5(SC_5H_{11})_2$ .**

Wegen der geringen Löslichkeit des Mercaptans ist es vorthailhaft, die Menge der Salzsäure hier gegen die vorhergehenden Versuche erheblich zu vermehren. Dementsprechend wird eine Lösung von 5 Th. Traubenzucker in 20 Th. Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 mit 6 Th. Amylmercaptan durch kräftiges Schütteln gemischt und auf etwa  $35-40^{\circ}$  erwärmt. Ueberlässt man dann die klare farblose Flüssigkeit sich selbst, so erstarrt sie in der Regel nach etwa 15 Minuten zu einem Krystallbrei. Jedenfalls erfolgt die Krystallisation auf Zusatz von Wasser. Die mit kaltem Wasser stark verdünnte Mutterlauge wird abgesogen und der Rückstand, dessen Menge etwa 80 pCt. des angewandten Zuckers beträgt, nach dem völligen Auswaschen aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure oder bei  $100^{\circ}$  getrocknet zeigte das Mercaptal die normale Zusammensetzung.



Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{24}O_5S_2$ .

Procente: C 51.89, H 9.19, S 17.29.  
Gef. » » 51.8, 51.7, » 9.11, 9.2, » 17.63.

Das Präparat schmilzt zwischen  $138-142^\circ$  und ist wahrscheinlich, wie die übrigen Amylderivate, welche aus dem käuflichen Amylalkohol hergestellt werden, ein Gemisch von zwei Isomeren.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch in heissem Wasser löst es sich recht schwer, dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol. Aus diesem krystallisirt es beim Erkalten in feinen Nadeln. In verdünnten wässrigen Alkalien löst es sich kaum mehr als in Wasser. Beim Erwärmen mit 6procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade wird es in die Componenten gespalten, aber die Reaction geht langsamer von Statten, als bei der Aethylverbindung.

Auf die gleiche Art wurden die Amylmercaptale der Galactose, Arabinose und Xylose gewonnen; nur ist hier Erwärmung der Mischung überflüssig, da die Reaction spontan und in kürzester Frist erfolgte. Die beiden ersten Producte scheiden sich aus der salzsauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser sofort in Krystallen ab, dagegen wird das Derivat der Xylose als zähes Oel gefällt.

Ganz analog den Thioalkoholen der Fettreihe verhält sich endlich das Benzylmercaptan. Seine Verbindungen mit dem Traubenzucker und der Galactose sind gleichfalls schön krystallisirende Stoffe von der Formel  $C_6H_{12}O_5(S.CH_2.C_6H_5)_2$ , welche demnächst von Hrn. William Lawrence näher beschrieben werden.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach für seine Hülfe bei obigen Versuchen besten Dank.

## 122. Eug. Bamberger: Ueber Isomererscheinungen bei Diazokörpern.

(VI. Mittheilung über Diazoverbindungen.)

[Vorläufiger Bericht.]

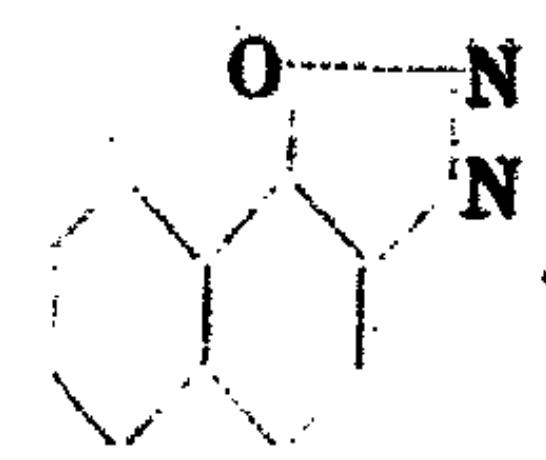
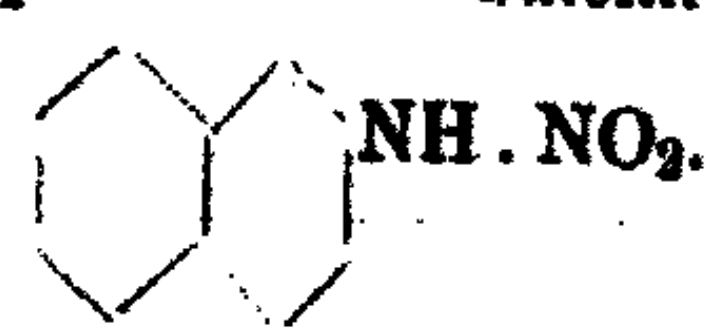
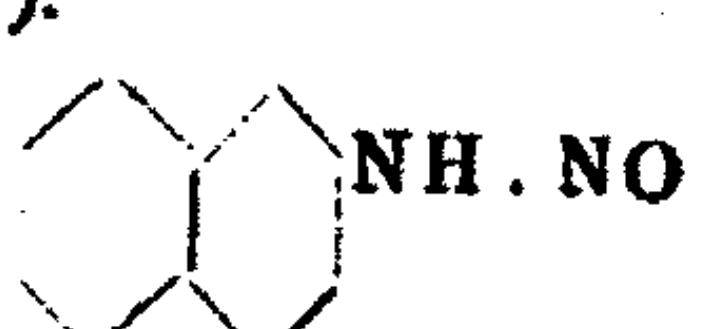
(Eingegangen am 5. März.)

Der mir soeben durch die Chemikerzeitung<sup>1)</sup> bekannt gewordene Vortrag des Hrn. Schraube veranlasst mich, die folgenden, schon seit Ende November vorigen Jahres in meinem Besitz befindlichen Resultate einer Untersuchung über das  $\beta$ -Diazonaphtalin mitzutheilen. Seit längerer Zeit mit dem Studium der Diazogruppe beschäftigt, glaubte ich, dasselbe ungestört fortführen und die Ergebnisse dann in abgerundeter Form mittheilen zu können. In meinem und meiner

<sup>1)</sup> vom 28. Februar 1894.

Schüler Interesse sehe ich mich indess schon jetzt zu dem folgenden, kurzen Bericht veranlasst; die genaueren Details werden später in Gemeinschaft mit Hrn. O. Böcking mitgeteilt werden.

Durch Oxydation einer alkalischen  $\beta$ -Diazonaphtalinlösung mit Ferridcyanalium erhält man drei, leicht von einander trennbare Substanzen:

1. Naphtalin-2.1-Diazooxyd,  Goldgelbe Nadeln oder grosse, anscheinend quadratische Tafeln. Schmp. 76°.
2.  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure,  Weisse, zu Büscheln angeordnete, stark glänzende Nadeln. Schmp. 131.5° — bei schnellem Erhitzen höher (bis 136°).
3.  $\beta$ -Isodiazonaphtalin,  ( $\beta$ -Naphtyl-nitrosamin). Weisse, anscheinend aus feinen Nadelchen bestehende, glänzend krystallinische Flocken.

Durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen kann man den Verlauf des Processes derartig reguliren, dass je nach Wunsch der erste, zweite oder dritte Körper als Hauptproduct aus der Reaction hervorgeht. An der Entstehung des  $\beta$ -Isodiazonaphtalins ist selbstverständlich das Ferridcyanalium unbetheiligt. Umlagernd wirkt allein das Alkali. Man erhält dieselbe Substanz daher auch durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf  $\beta$ -Diazonaphtalin.

$\beta$ -Isodiazonaphtalin — ein Isomeres des bekannten, aber nicht isolirten  $\beta$ -Diazonaphtalins — ist eine ziemlich starke Säure, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol u. s. w. löslich. Ihr Natriumsalz — silberweisse, atlasglänzende, leicht lösliche Blättchen — wird durch Chlornatrium oder Alkalien ausgesalzen. Stark erhitzt, verglimmt es mit ganz schwacher, kaum als solche zu bezeichnender Verpuffung. Ebenso wenig verpufft die Säure. Das Silbersalz dagegen explodirt beim Erhitzen.

Sehr beständig ist die alkalisch-wässrige Lösung des Natriumsalzes; man kann dasselbe daher ohne Bedenken aus kochender, verdünnter Natronlauge umkrystallisiren.

Baryum-, Silber-, Blei-, Zinksalz u. s. w. bilden weisse, krystallinische, schwer lösliche Fällungen.

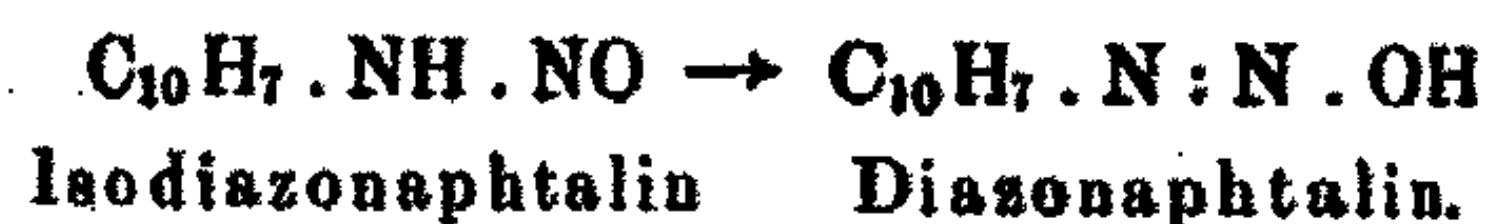
Das  $\beta$ -Naphtylnitrosamin unterscheidet sich von seinem Isomeren, dem  $\beta$ -Diazonaphtalin, ausser durch die Schwerlöslichkeit und die



Beständigkeit der alkalischen Lösung, vor Allem durch die Unfähigkeit, mit Phenolen bei Gegenwart von Alkalien Azofarbstoffe zu bilden. Ueberhaupt fehlt ihm durchaus der Charakter einer Diazoverbindung.

Dieser Unterschied verschwindet, sobald man das Isodiazonaphtalin mit Mineralsäuren in Berührung bringt.

Die Ursache liegt darin, dass unter dem Einfluss der letzteren eine äusserst schnell verlaufende Isomerisation eintritt:



Man kann sich davon auf folgende Weise leicht überzeugen: setzt man zu einer frisch bereiteten, mässig verdünnten Lösung von Isodiazonaphtalinnatrium (welche durch alkalische Lösungen von  $\beta$ -Naphthol, R-Salz, Resorcin uaw. garnicht verändert wird) verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das freie Isodiazonaphtalin zunächst als glänzend weisser, prächtig flimmernder Krystallbrei aus; im Schoosse der sauren Lösung lagert sich dasselbe aber so schnell in Diazonaphtalin um, dass — wenn man den vorher resultatlos verlaufenen Kupplungsversuch nach wenigen Secunden wiederholt — nun mit den verschiedensten alkalischen Phenollösungen kräftige Azofärbungen erzielt werden. Schüttelt man die Suspension des Isokörpers fleissig um, so geht er nach einigen Augenblicken vollkommen freiwillig in Lösung und die Flüssigkeit zeigt jetzt alle Eigenschaften eines gewöhnlichen Diazosalzes. Gekocht entwickelt sie Stickstoff und beim Erkalten scheidet sich  $\beta$ -Naphthol ab<sup>1)</sup>.

Das freie Isodiazonaphtalin ist so veränderlich, dass wir bisher darauf verzichten mussten, es als solches zu analysiren; es war nicht einmal möglich, dasselbe schnell genug in reinem Zustand ins Schmelzröhrchen zu bringen. Abgesaugt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet, wird der prächtig weisse, krystallinisch glänzende Körper nach einigen Minuten gelb, dann dunkelbraun und meist war er nach viertelstündigem Verweilen im Vacuum in eine tiefschwarze, poröse, in Folge vorheriger Gasentwicklung blasig aufgetriebene leicht zerreibliche Kohle verwandelt. Alles dies bei gewöhnlicher Temperatur.

Fällt man das Isodiazonaphtalin aus der eiskalten Lösung des Natriumsalzes mittels Essigsäure aus, so hält es sich innerhalb der Flüssigkeit immerhin einige Zeit<sup>2)</sup> (Zusatz eines Tropfens verdünnte Schwefelsäure hat sofortige Umlagerung und damit plötzliche Auflösung des Niederschlags zur Folge); allmählich aber verwandelt sich der weisse

<sup>1)</sup> Isodiazonaphtalin kuppelt nicht mit Aceton, Acetessigäther etc. Diese ganz unerwartete Erscheinung muss noch eingehend untersucht werden.

<sup>2)</sup> Essigsäure lagert um so schneller um, je concentrirter sie ist. Daher färbt sich eine eisessigsäure  $\alpha$ -Naphthylaminlösung auf Zusatz von Isodiazonaphtalinnatrium sofort tief rothviolett, eine verdünnt essigsäure dagegen

Niederschlag des Isodiazokörpers in einen feurig scharlachrothen, grün schimmernden Azofarbstoff — offenbar in Folge vorheriger Isomerisation.

Wir haben das  $\beta$ -Naphthylnitrosamin aus diesem Grunde bisher nur in Form seiner Salze analysirt.

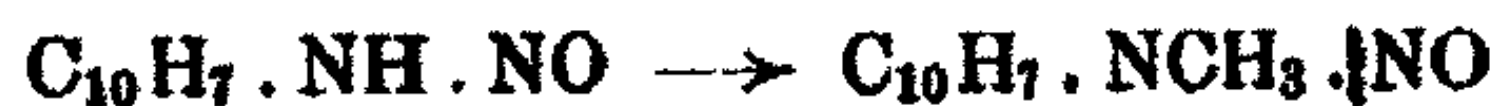
Das Natriumsalz ist übrigens in wässriger, nicht freies Alkali enthaltender Lösung ziemlich unbeständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr viel schneller beim Kochen färbt es sich intensiv roth und scheidet unter Stickstoffentwicklung einen scharlachfarbigen Azokörper ab. Die Erscheinung ist ohne Zweifel auf die durch Dissociation bewirkte Bildung des freien Nitrosamins zurückzuführen. Wie das Natriumsalz verhalten sich Blei-, Zink-, Baryumsalz u. s. w.

Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass hier das Nitrosamin des  $\beta$ -Naphthylamins vorliegt. Die Acidität dieses Körpers macht es begreiflich, dass er — an und für sich labil und in hohem Maasse umlagerungsfähig — unter dem Schutze des Alkalis eine so merkwürdige Beständigkeit zeigt.

In vollkommener Uebereinstimmung mit der Nitrosaminformel steht die Thatsache, dass unsere Substanz äusserst leicht — erheblich viel glatter als das  $\beta$ -Diazonaphthalin — durch eine alkalische Ferridcyanlösung in  $\beta$ -Diazonaphthalinsäure übergeführt wird:



Jodmethyl verwandelt sie in das  $\beta$ -Naphthylmethylnitrosamin (stark glänzende, weisse, federartig gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $86^\circ$ , leicht mit Dampf flüchtig und Liebermann's Reaction gebend):



und durch die Behandlung mit dem Baumann-Schotten'schen Reagens scheinen sich die entsprechenden acyilirten Nitrosamine herstellen zu lassen. Vermuthlich werden sich umgekehrt aus diesen durch Verseifung Isodiazokörper bilden, eine Frage, welche ich demnächst experimentell prüfen werde.

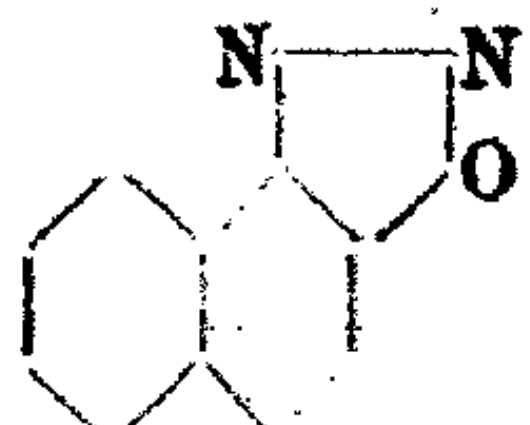
Ueber die  $\beta$ -Diazonaphthalinsäure und das  $\beta$ -Diazooxyd wird später berichtet werden. —

Ganz anders verläuft die Oxydation des  $\alpha$ -Diazonaphthalins, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. L. Schlein studirt habe. Ein Isodiazokörper konnte in diesem Falle (weil die Oxydationslösung verdünnt alkalisch war) nicht aufgefunden werden. Wir isolirten bisher:

nur ganz schwach und erst allmählich intensiver. Das Natriumsalz der Isodiazosulfanilsäure ( $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot NO \\ \swarrow \\ SO_2H \end{smallmatrix}$ ) wird dagegen schon durch [ganz verdünnte Essigsäure] momentan umgelagert (s. unten).]

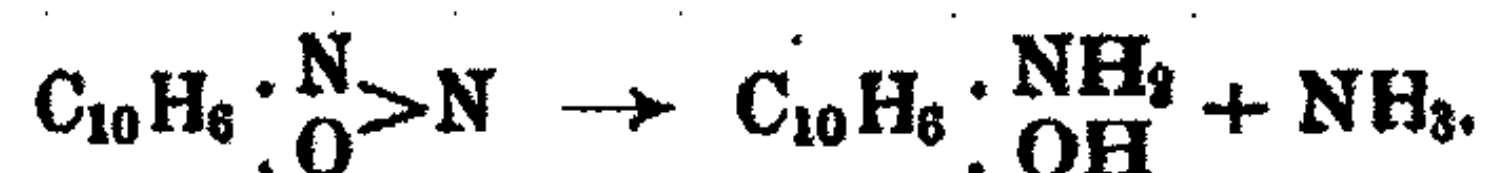


1. Azonaphtalin,  $C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_7$  <sup>1)</sup> und  $\alpha$ -Naphtylamin.
2.  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure,  $C_{10}H_7.NH.NO_2$ . Goldgelbe, bronceglänzende Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt  $118^\circ$ .

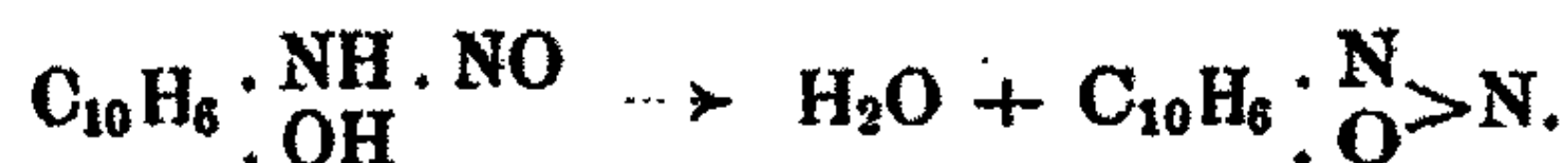
3. Naphtalin-1.2-diazooxyd, . Bernstein-

gelbe, diamantglänzende, dicke Tafeln von grosser Lichtempfindlichkeit. Schmelzpunkt  $95^\circ$ .

Der letzterwähnte Körper — stellungsisomer mit dem aus  $\beta$ -Diazonaphtalin erhaltenen Diazooxyd (s. oben) — ist leicht zu Ammoniak und  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthol reducierbar:



Ich habe denselben Körper auch durch Diazotirung von  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphthol dargestellt:



Aber auch das Isomere des  $\alpha$ -Diazonaphtalins,  $\alpha$ -Naphtylnitrosamin  $C_{10}H_7.NH.NO$ , lässt sich leicht erhalten: durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf  $\alpha$ -Diazonaphtalin. Seine Eigenschaften entsprechen ganz den oben für den Isodiazokörper der  $\beta$ -Reihe geschilderten. Auch hier ist das Natriumsalz in alkalischer Lösung sehr beständig, in saurer aber äusserst umlagerungsfähig. Man kann also in der  $\alpha$ - wie in der  $\beta$ -Reihe beide Diazoformen — die normale und die Isoform — gegenseitig beliebig (durch Säuren bezw. Alkalien) in einander überführen.

Zum Schluss sei es gestattet, einer im vergangenen Sommer gemeinsam mit Hrn. Kötschet ausgeführten Untersuchung über das Verhalten des Diazobenzolsilbers gegen Jodmethyl wenigstens andeutungsweise zu gedenken<sup>2)</sup>. Die Arbeit, welche seit dem Fortgang meines Mitarbeiters von Zürich (August 1893) unvollendet liegen geblieben ist, soll später zu Ende geführt werden.

Die Reaction verläuft — obwohl bei  $0^\circ$  ausgeführt — äusserst complicirt. Das (bisher allein in reinem Zustand isolirte) Hauptproduct

<sup>1)</sup> Das Azonaphtalin wurde bisher übrigens noch nicht ganz rein erhalten, da es von erheblichen Harzmengen zu trennen ist. Wir sind noch mit der Reindarstellung beschäftigt.

<sup>2)</sup> Mit freundlicher Bewilligung des Hrn. Wohl ausgeführt, welcher das nämliche Thema zu bearbeiten im Begriff war.

derselben ist merkwürdiger Weise Monojodbenzol. Daneben entsteht eine ganze Reihe anderer Substanzen, von welchen eine — ein unter  $100^{\circ}$  siedendes, leichtbewegliches, erfrischend und zugleich stechend riechendes, ammoniakalische Silber- und Fehling's Lösung reducirendes Liquidum — besonderes Interesse zu verdienen scheint. In dem Reactionsproduct findet sich ferner u. A. ein Oel, welches die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigt und vielleicht Methylphenylnitrosamin ist. —

Die selbstverständliche, sehr naheliegende Uebertragung der oben geschilderten Isomeriebeobachtungen von der Naphtalin- auf die Benzolgruppe — längst beabsichtigt und bereits vorbereitet — ist bisher lediglich aus Zeitmangel unausgeführt geblieben.

Durch Reagenzglasversuche habe ich mich aber überzeugt, dass die Isomerisation auch in der Benzolreihe ausnehmend leicht erfolgt. *p*-Diazosulfanilsäure, in 33-procentige Natronlauge eingetragen, ist (genau wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diazonaphtalin) schon nach einigen Minuten völlig isomerirt: Die Lösung bleibt zu *R*-Salz hinzugesetzt farblos; säuert man aber diese farblose Flüssigkeit an und macht sie wieder alkalisch, so tritt nun kräftigste Azofärbung auf, denn durch das intermediäre Ansäuern ist wieder die umgekehrte Isomerisation erfolgt. Durch kurzes Erwärmen einer sehr concentrirt alkalischen Diazosulfanilsäurelösung lässt sich das Natriumsalz der Isoform leicht als Krystallbrei zur Abscheidung bringen.

Bei der Diazobenzolsulfosäure wird die Isomerisation sogar schon durch kalte, vierprocentige Natronlauge im Verlauf von 4—5 Minuten bewirkt! Es ist merkwürdig, dass diese einfachen Thatsachen sich so lange der Beobachtung entziehen konnten.

Die Untersuchungen über Diazoverbindungen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. Auch das von mir schon seit geraumer Zeit und unabhängig von Schraube und Schmidt entdeckte Gebiet der Isodiazokörper bitte ich, mir für's Erste überlassen zu wollen.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des eidgen. Polytechnicums.



128. B. von Rothenburg: Hydrazinhydrat auf Cyanessigester und Malonitril.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

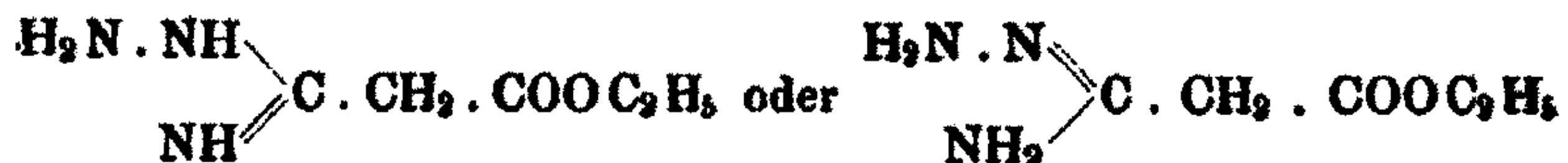
(Eingegangen am 1. März; mitgetheilt in der Sitzung von Ern. W. Will.)

Dass Hydrazine mit Cyanderivaten additionell reagiren, ist eine lange bekannte und oftmals studirte Reaction; auch das Hydrazinhydrat zeigt diese Additionsfähigkeit<sup>1)</sup>.

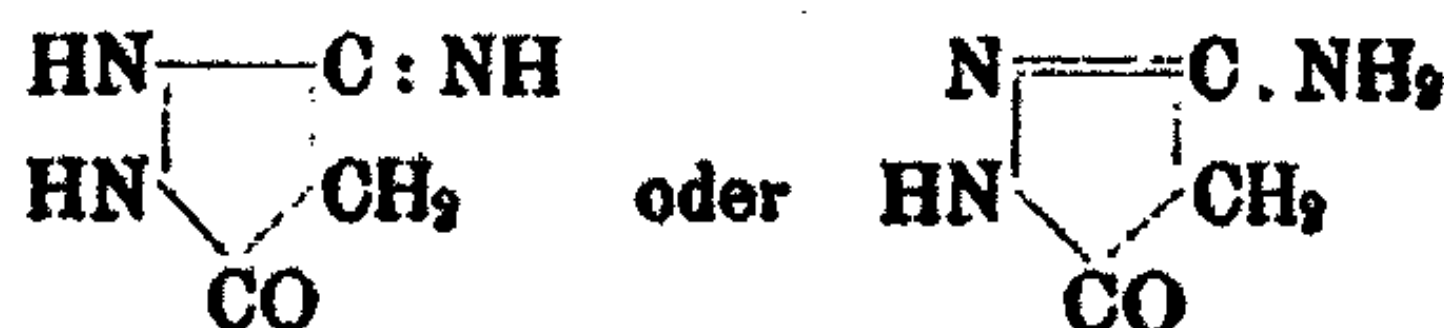
Von besonderem Interesse musste das Studium solcher Additionen von Hydrazinen an Cyanderivate sein, bei denen die Möglichkeit einer Ringschliessung gegeben war. Ich habe daher die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyanessigester,  $N : C . CH_2 . COO C_2 H_5$  und Malonitril,  $N : C . CH_2 . C : N$ , studirt.

Cyanessigester könnte ausser, dass seine Cyangruppe unter Addition mit Hydrazinhydrat reagirt, auch in der Weise auf letzteres einwirken, wie im Allgemeinen aus Säureestern Säurehydrazide hervorgehen. Hier könnte also Cyanacetylhydrazin,  $N : C . CH_2 . CONH NH_2$ , entstehen.

Die Addition des Hydrazins an die Cyangruppe dagegen würde zu Körpern wie



führen, welche unter Alkoholabspaltung in Pyrazolonderivate übergehen könnten, in Verbindungen von der Constitution



(3) Imidopyrazolidon      (3) Amidopyrazolon.

Von diesen dürfte besonders letzteres wegen seiner zu erwartenden Eigenschaften und Umsetzungen von grossem Interesse sein.

Thatsächlich verläuft die Reaction aber so, dass einfach das Hydrazid der Cyanessigsäure gebildet wird:



Eine Ueberführung des Hydrazids in die mit ihm isomeren Pyrazolonderivate ist bisher nicht gelungen, doch werden diese Versuche fortgesetzt.

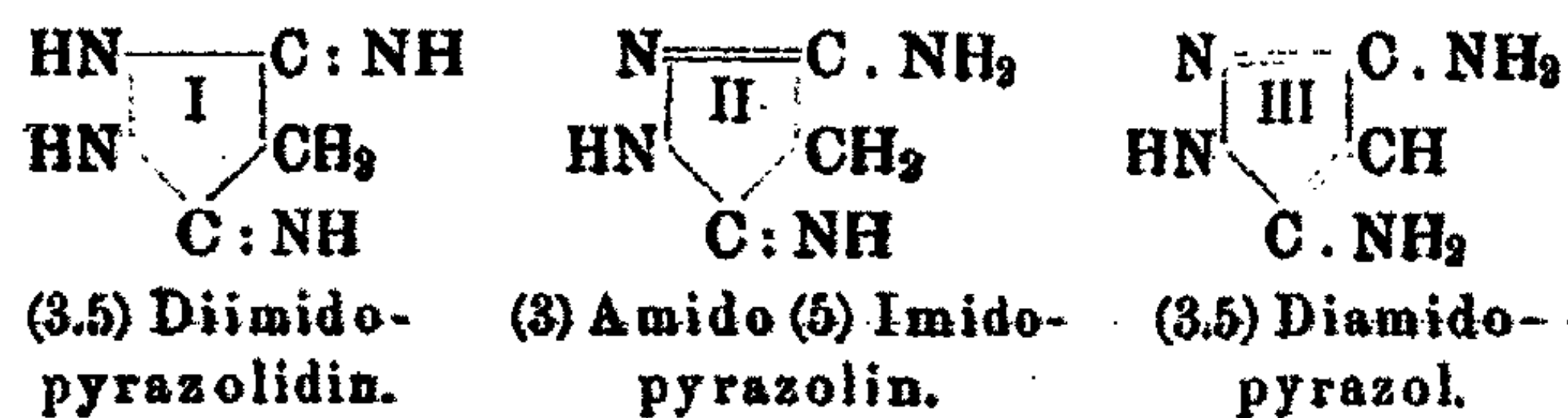
<sup>1)</sup> G. M. Dedichen, Inauguraldissertation, Kiel 1894. Vergl. auch A. Angeli, diese Berichte 26, Ref. 819.

Anders verhält sich Malonitril gegen Hydrazinhydrat. Während Cyanessigester nur mit Hydrazinhydrat (s. u.) nicht auch mit Hydrazinacetat reagiert, wirkt Malonitril auf beide ein.

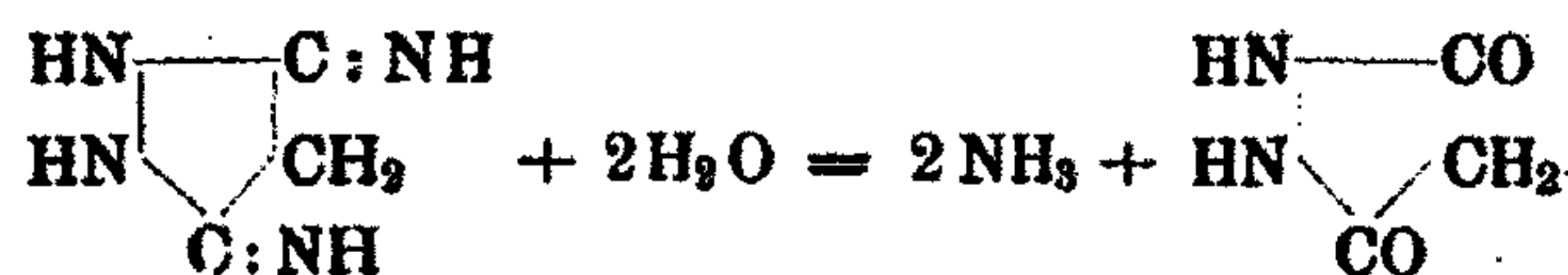
Gedachte Reactionen könnten zu folgenden Resultaten führen; Es entsteht



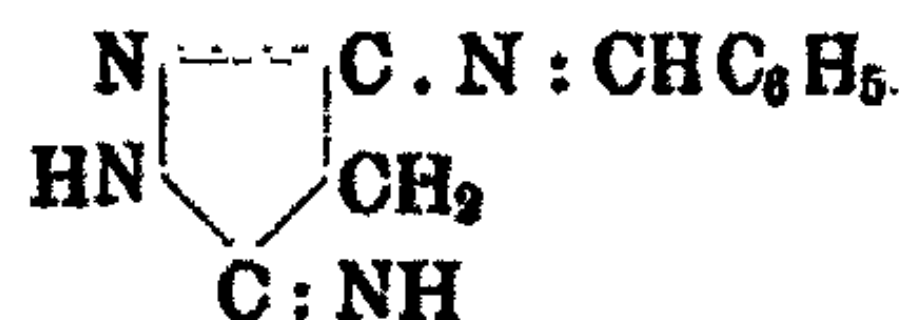
und weiter durch Ringschliessung:



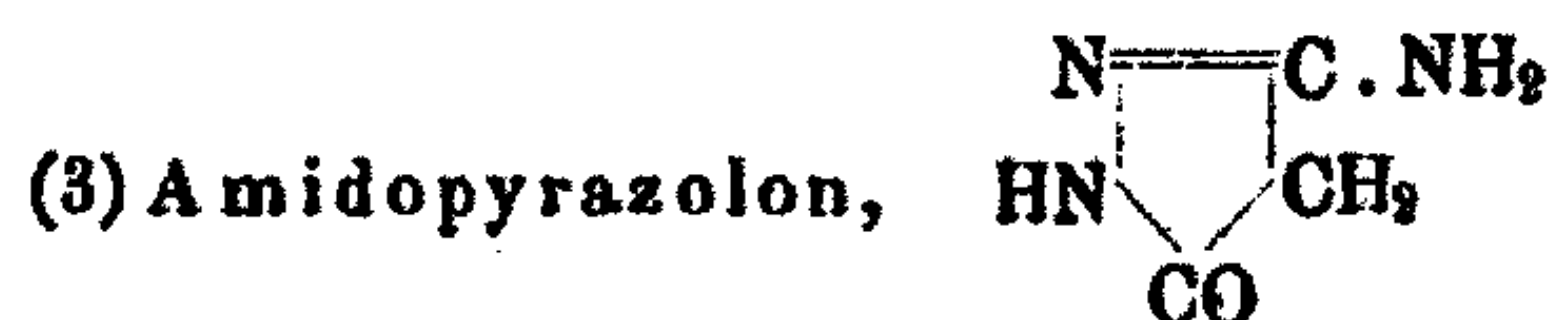
I dürfte beim Schütteln in wässriger Lösung keine Benzaldehydcondensation geben und müsste bei Aufnahme von Wasser unter Ammoniakabspaltung in (3) Ketopyrazolidon übergehen:



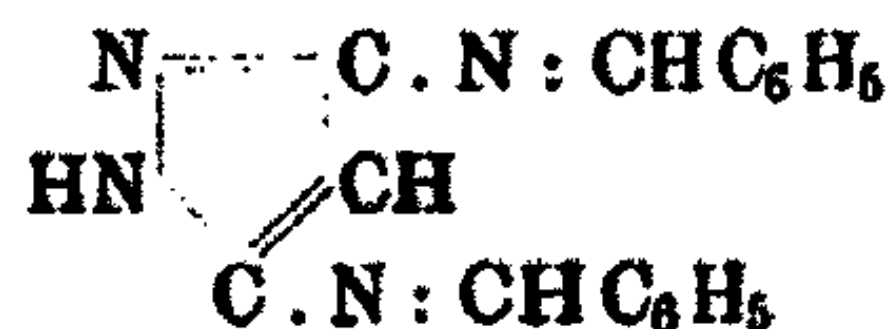
II müsste sich mit einem Molekül Benzaldehyd zu



vereinigen lassen und unter Ammoniakabspaltung



liefern können, während das Diamidopyrazol III sich mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu



vereinigen müsste.

Das Letztere ist in der That der Fall; die Reaction verläuft unter Bildung eines Diamidopyrazols. Die grosse Oxydationsfähigkeit des letzteren erschwert die Untersuchung bedeutend.

Was die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cyanessigester und Malonitril anbelangt, so gelang es mir nicht, den ersteren zur Reaction zu bringen, weder unter denselben Bedingungen, unter denen Hydrazin-



hydrat auf diese Körper einwirkt, noch beim directen Erhitzen von Cyanessigester und Phenylhydrazin bis zum Sieden des Gemisches. Malonitril reagirt dagegen leicht mit Phenylhydrazin wie mit Hydrazinhydrat und Hydrazinacetat.

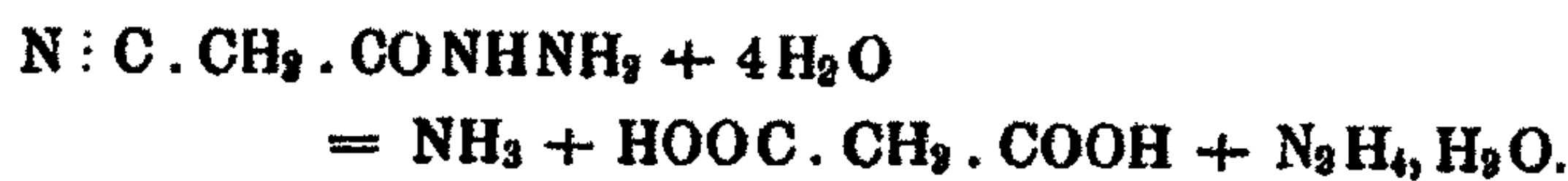
#### Hydrazinhydrat und Cyanessigsäureäthylester.

##### Cyanacetylhydrazin, $N : C . CH_2 . CONHNH_2$ .

Cyanessigester reagirt sehr energisch beim Mischen mit Hydrazinhydrat, weshalb man praktisch zu Cyanessigester (1 Mol. 22.6 g) mit der fünffachen Menge Alkohol gemischt, langsam Hydrazinhydrat (1 Mol. 10 g) zufügt, wobei intensive Erwärmung eintritt, und dann noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler kocht. Ein grosser Theil des neuen Körpers scheidet sich direct beim Erkalten aus; den Rest gewinnt man durch Eindampfen. Das Product ist einheitlich und die Ausbeute fast quantitativ.

Cyanacetylhydrazin ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Man erhält es aus Alkohol in farblosen, prächtigen, derben Krystallprismen vom Schmelzpunkt  $114.5-115^{\circ}$ .

In Alkalien, Alkalicarbonaten und in Säuren löst sie sich unzersetzt in der Kälte. Beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien zerfällt es in Hydrazin resp. Salze desselben, Malonsäure und Ammoniak:



Die Spaltungsproducte wurden nachgewiesen und identificirt.

Mit Hydrazinacetat lässt sich die Substanz ebenso wenig erhalten, wie mit Phenylhydrazin das entsprechende Phenylhydrazid.

Analyse: Ber. für  $C_3H_5N_3O$ .

Procente: C 36.4, H 5.1, N 42.4, O 16.1.  
Gef. » » 35.6, 36.1, » 5.3, 5.2, » 42.6, 41.9, » 16.5, 15.8.

Die Substanz zeigt hervorragende Schwerverbrennlichkeit, noch mehr ihr Benzalderivat, das nur mit Bleichromat brauchbare Analysen lieferte. Das procentisch gleich zusammengesetzte Amidopyrazolon liegt nicht vor, denn die Substanz zeigt nicht die charakteristischen Pyrazolonreactionen (Eisenchlorid-, Nitrit-, Diazobenzolreaction), sondern die Eigenschaften der Säurehydrazide.

##### Cyanacetyl-Benzalhydrazin, $N : C . CH_2 . CONHN : CHC_6H_5$ .

Aus dem Hydrazin durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd. Weisse Kryställchen oder Blättchen aus Alkohol. Schmp.  $174.5^{\circ}$ .

Säuren oder Alkalien spalten beim Erhitzen in Ammoniak, Malonsäure, Hydrazin und Benzaldehyd.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3O$ .

Procente: O 64.2, H 4.8, N 22.4, O 8.6,  
Gef. » » 63.6, » 5.3, 5.2, » 22.8, » 8.3.

Cyanacetyl-Isopropylenhydrazin,



Man löst Cyanacetylhydrazin in Aceton in der Hitze; das Product scheidet sich beim Erkalten in Büscheln grosser, farbloser, flacher Nadeln vom Schmelzpunkt  $152^\circ$  aus.

Heisse Säuren und Alkalien spalten es analog dem Benzalproduct.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3O$ .

Procente: N 30.2.

Proc. » » 30.5.

Cyanacetyl-Orthoxybenzalhydrazin.



Beim Auflösen des Hydrazins in einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd. Kleine gelbliche Nadelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt  $169^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3O_2$ .

Procente: N 20.7.

Gef. « » 21.0.

Cyanacetylhydrazon-Brenztraubensäureäthylester.



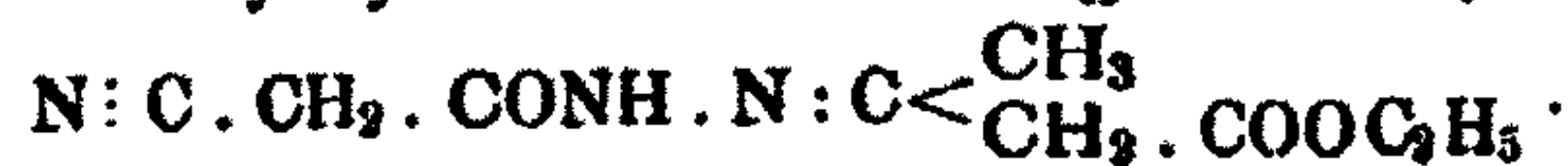
Analog dem vorigen mit einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäureäthylester darzustellen. Schmelzpunkt  $144^\circ$ . Körnige Krystalle aus Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_3O_3$ .

Procente: N 21.3.

Gef. » » 21.2.

Cyanacetylhydrazon-Acetessigsäureäthylester.



Aus dem Hydrazin beim Erhitzen mit Acetessigester im Wasserbade. Verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt  $98^\circ$  aus Weingeist.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N_3O_3$ .

Procente: N 19.9.

Gef. » » 20.3.

Cyanacetyl-Acetylhydrazin.



Entsteht beim Uebergiessen des Hydrazins mit Essigsäureanhydrid unter starkem spontanem Erhitzen. Krystallwarzen aus Alkohol. Schmelzpunkt  $172^\circ$ .



Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_2O_2$ .

Procente: N 29.9.

Gef. » » 30.4.

**Cyanacetyl-Benzolsulfonylhydrazin.**



Aus dem Hydrazin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge. Fällt zuerst als Oel, Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt  $176^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3SO_2$ .

Procente: N 17.6.

Gef. » » 18.0.

**Versuche Cyanacetylhydrazin in ein Pyrazolon überzuführen.**

Alle Versuche, das Cyanacetylhydrazin in ein Imidopyrazolidon überzuführen resp. in ein Amidopyrazolon, misslingen. Die Substanz blieb unterhalb ihres Schmelzpunktes unverändert, verkohlte aber völlig, schon wenn man kurze Zeit einige Grade darüber erhitzte.

Unterwarf man demselben Verfahren das Acetessigesterderivat, so ging es schon bei Wasserbadhitze über in

symm. Dicyanacetylhydrazin<sup>1)</sup>.



welches auch mittels Jod aus dem einfachen Hydrazin erhalten werden kann. Es ist ein körnig-krystallines Pulver, das bei  $162^\circ$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_4O_2$ .

Procente: N 33.7.

Gef. » » 34.0.

Gelegentlich habe ich Diazobenzolchlorid auf Cyanessigester in alkalischer Lösung wirken lassen. Da das erhaltene Product, rothe Kryställchen aus Alkohol, Schmelzpunkt  $156^\circ$ , ein Formazylderivat sein dürfte, habe ich die bezüglichen Versuche nicht fortgesetzt.

Formazylocyanid?



Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}N_3$ .

Procente: N 29.6.

Gef. » » 29.3.

<sup>1)</sup> vergl. O. Trachmann, Ueber Nitrobenzoylhydrazine, Dissertation, Kiel 1893.

## Hydrazinhydrat und Malonitril.

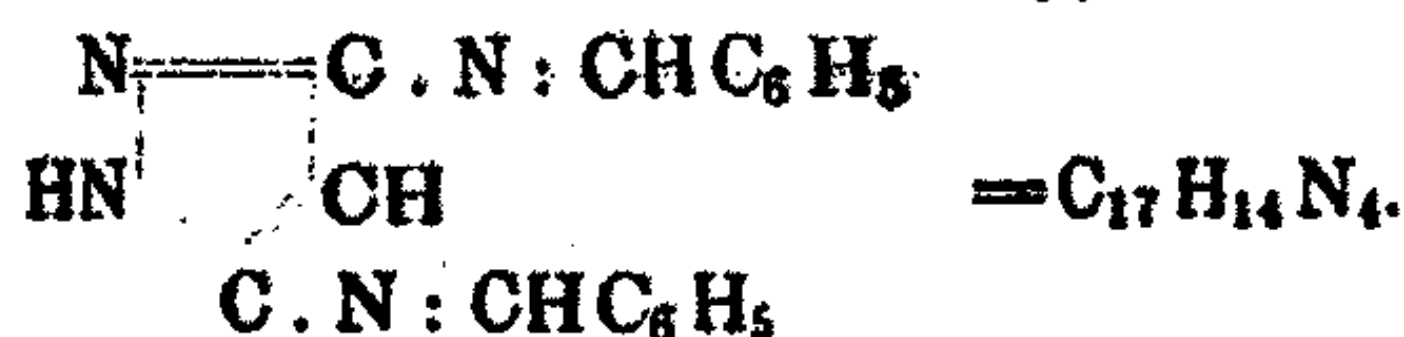
## (3, 5)-Diamidopyrazol.



Entsteht aus Hydrazinhydrat und Hydrazinacetat mit Malonitril schon in der Kälte unter geringer Erwärmung. Es bildet ein dunkelbraunes Oel und konnte bisher weder fest noch in reinem Zustande erhalten werden, sondern nur in Gestalt von Derivaten.

Eisenchlorid bildet schon in der Kälte einen violetten, sehr schwer löslichen Farbstoff.

## (3, 5)-Dibenzaldiamidopyrazol.



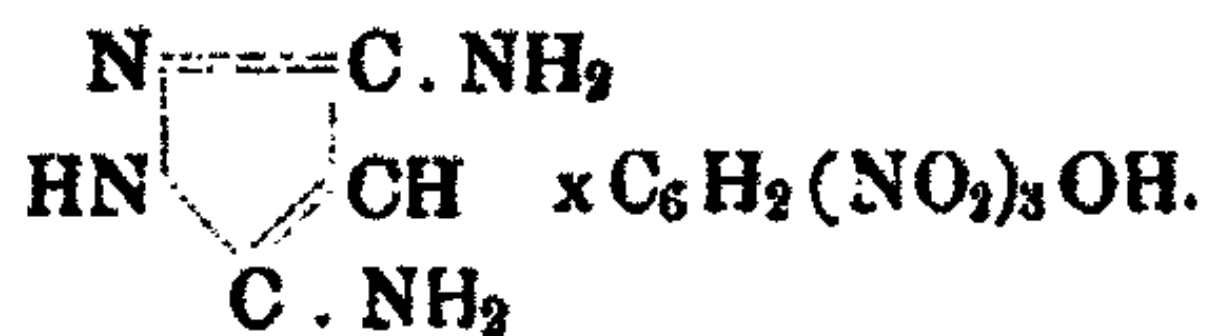
Mittels Benzaldehyd aus der verdünnten alkoholischen Lösung des Pyrazols als körniger Niederschlag gefällt. Schlecht krystallisierend, zersetzt sich bei etwa 170°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4$ .

Procente: N 20.4.

Gef. » » 20.2.

## (3, 5)-Diamidopyrazol-Pikrat.



Bildet röthliche Blättchen, die sich bei 230–240° bräunen und erst jenseits 250° zersetzen.

Die geringe rein erhaltene Menge gestattete keine Analyse.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das bisher noch nicht erhaltene

## Hydrazin-Pikrat



dargestellt. Fügt man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Hydrazin resp. einem Salze desselben eine alkoholische Pikrinsäurelösung, so schießen nach einiger Zeit prächtige, hellgelbe Nadeln des Hydrazinpikrates an, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 184° schmelzen. Dieselben sind bedeutend schwerer löslich als Phenylhydrazinpicrat, explodiren nicht, wenn man sie auf dem Platinblech erhitzt und sind sehr charakteristisch für das Diamid.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_7$ .

Procente: N 26.8.

Gef. » » 26.3, 26.6.



Das weitere Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Cyangruppe war ich wegen Uebergangs in die Technik gezwungen abbrechen, jedoch werden die Versuche im Laboratorium der Universität Kiel fortgesetzt werden.

#### 124. R. v. Rothenburg: Säureimide und Hydrazinhydrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Kiel.]

(Eingeg. am 1. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester, Amide, Azoimide und Halogenide recht genau studirt worden ist, ist dies bislang in Bezug auf die Imide noch nicht der Fall, weshalb die Einwirkung von Diammoniumhydrat auf Phtalimid und Succinimid geprüft wurde.



Beim Kochen äquivalenter Mengen von Phtalimid und Hydrazinhydrat oder Acetat in alkoholischer Lösung. Weisses sehr schwer lösliches Pulver. Schmp. 250—251°.

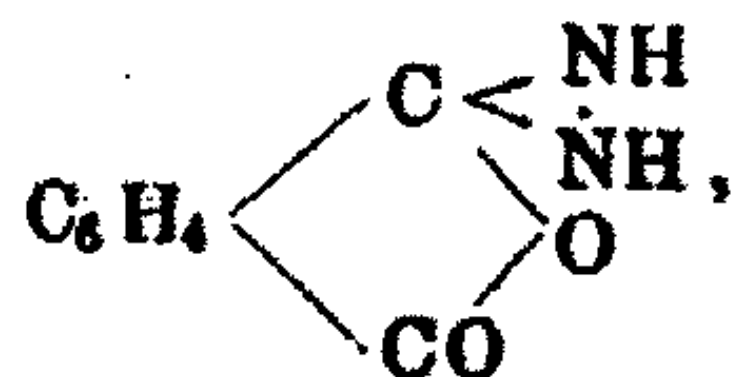
Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2O_2$ .

Procente: C 59.3, H 3.7, N 17.3, O 19.7.

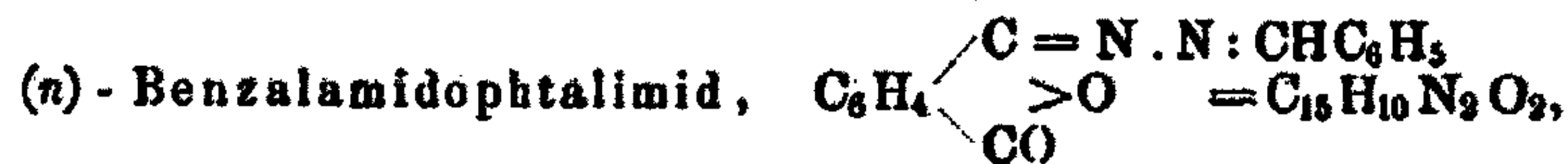
Gef. » » 59.0, » 7.1, » 17.2, » 19.7.

Der Körper ist isomer mit Phtalylhydrazin  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO.NH}^1) \\ \text{CO.NH} \end{array}$

und ebenso verschieden von einem möglichen Hydraziphtalyl von der Zusammensetzung



denn er bildet überaus leicht mit Benzaldehyd das



welches schon beim Schütteln in wässriger Lösung entsteht. Dasselbe ist fast ganz unlöslich und bei 250° noch völlig unverändert.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}N_2O_2$ .

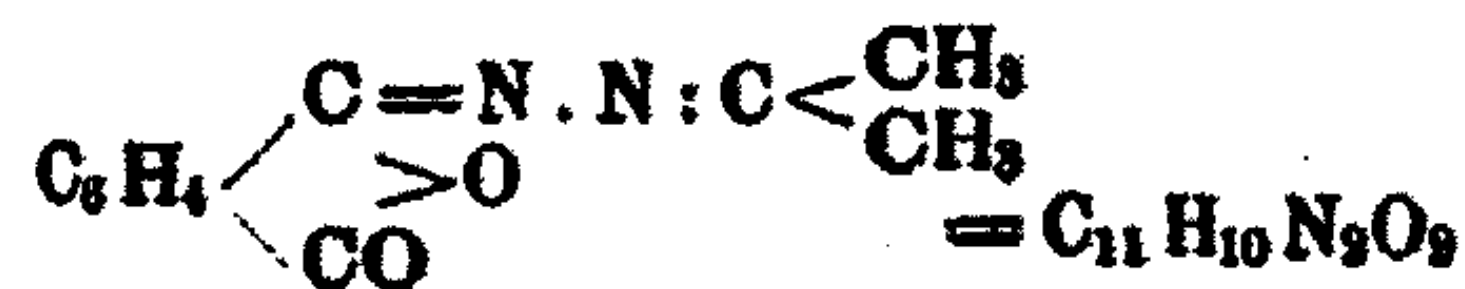
Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.1.

<sup>1)</sup> H. A. Foersterling, Dissertation, Kiel 1894.

Säuren und Alkalien spalten das Benzalcondensationsproduct in der Hitze in die Componenten.

(n)-Isopropylenamidophtalimid,



Entsteht beim Kochen des Amidophtalimids mit Aceton. Sehr schwer löslich und jenseits 260° schmelzend.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: N 13.9.

Gef. > > 14.2.

Behandelt man Succimid unter denselben Bedingungen wie Phtalimid oder direct mit absolutem Hydrazinhydrat bei Siedhitze, so wird die Imidogruppe (NH)<sup>II</sup> nicht durch die Hydrazogruppe (N.NH<sub>2</sub>)<sup>III</sup> verdrängt, was vielleicht dadurch bedingt ist, dass sehr wahrscheinlich Phtalimid unsymmetrisch:



Succinimid dagegen symmetrisch:



constituirt ist.

126. G. G. Pond: Ueber einen Apparat zur raschen Bestimmung von brennbaren Gasen.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom Verfasser).

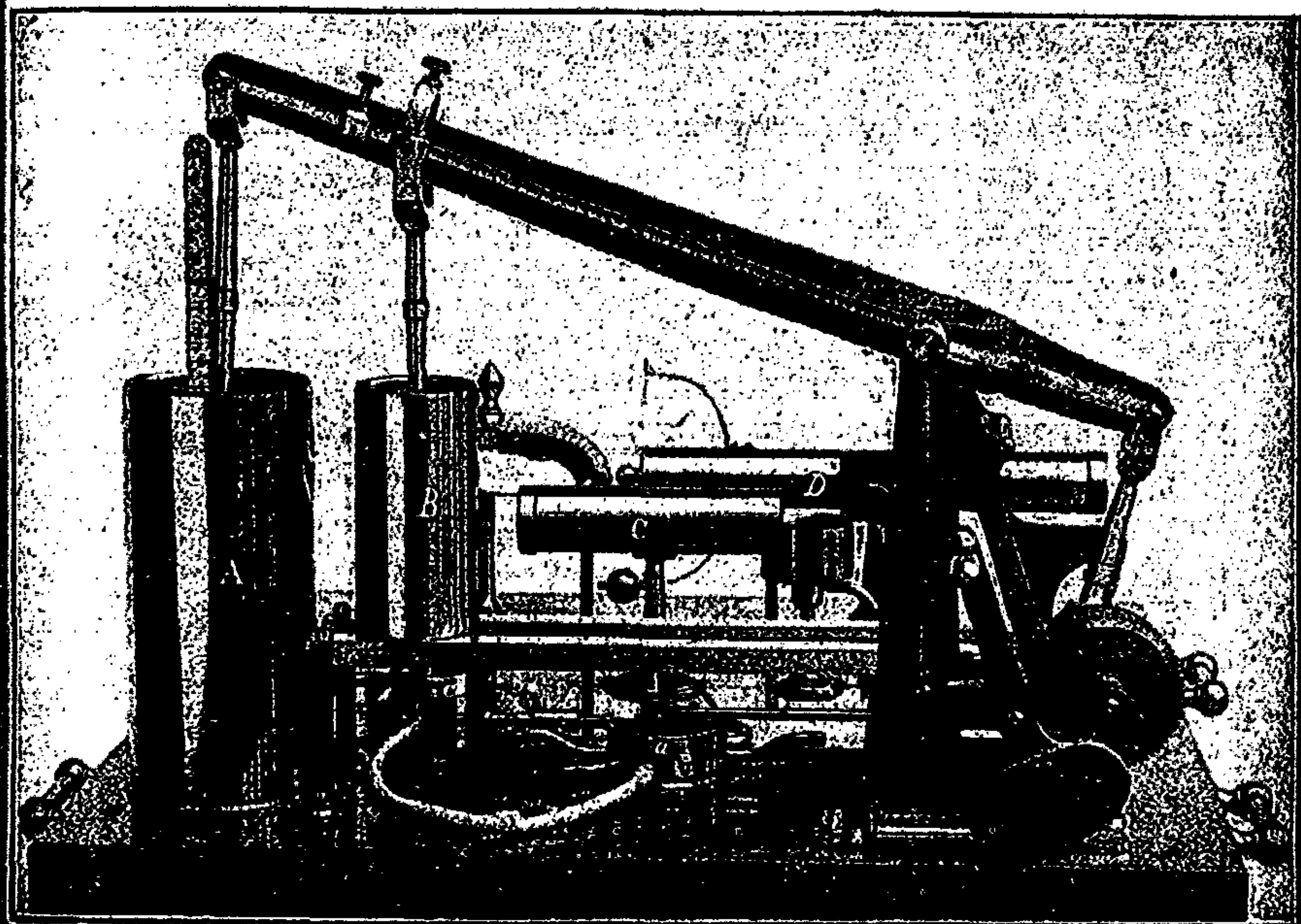
Seit der Einführung der Sicherheitslampe durch Sir H. Davy im Jahr 1815 ist bis zur Neuzeit keine wichtige und epochemachende Erfindung gemacht worden, um die Gefahr für das Leben der Bergleute sowohl wie auch den Verlust des Besitzthums der Grubenbesitzer zu mindern; dabei geschehen doch so häufig Gasexplosionen in den Bergwerken der ganzen Welt!

In der letzten Zeit nun hat der Ingenieur Thomas Shaw in Philadelphia einen Apparat in Amerika in Anwendung gebracht, der in mehreren der wichtigsten Kohlenstaaten officiell vorgeschrieben ist. Der Apparat, welcher nur mechanisch arbeitet, beruht indessen



doch auf dem chemischen Princip der explosiven Mischungen; dadurch eine thatsächliche, rasche und genaue Analyse von der in den Bergwerken enthaltenen Luft auf explosive Gase gestattet, so erscheint es für jeden Chemiker von Interesse, den Apparat kennen zu lernen. Der Apparat ist ausserdem sehr einfach und liefert schon in den Händen eines einigermaassen intelligenten Mannes die besten Resultate; dass der Chemiker selbst die Operation nicht zu machen braucht, um genaue Analysen zu erzielen, dürfte dem Apparate die Einführung erleichtern.

Durch die Freundlichkeit des Erfinders steht mir der Apparat zur Verfügung. Da der Letztere in wissenschaftlichen Kreisen grosses Interesse erregt hat, und mir der Wunsch mehrfach ausgesprochen wurde, den Apparat Ihrer Gesellschaft vorzuführen, gestatten Sie mir wohl, dass ich denselben hier näher beschreibe und mit ihm einige Versuche anstelle.



Der Apparat besteht im Wesentlichen aus 2 Pumpen, A und B. Die eine grosse Pumpe A ist feststehend und pumpt immer dieselbe Quantität, da der Hub des Kolbens constant bleibt. Die andere, kleine Pumpe B ist beweglich und kann auf einer graduirten Scala so gestellt werden, dass sie jede beliebige Procentmenge saugen und drücken kann. Ferner arbeitet die grosse Pumpe A gewöhnlich auf Luft, und zwar entweder auf reine atmosphärische Luft oder auf

Luft, welche mehr oder weniger brennbares Gas enthält; die kleine Pumpe arbeitet immer auf Gas, welches als normales Maass dient. Man benutzt dazu gewöhnlich Wasserstoff, Methan, Leuchtgas oder irgend ein brennbares Gas. Da das Leuchtgas überall am leichtesten zu haben ist, so wird dasselbe auch am meisten verwandt. Der Apparat liefert dann, ganz nach Belieben, eine Mischung von Luft mit 2, 3, 5, 10 etc. pCt. Gas, und zwar ist dieselbe nicht auf 100 pCt. Luft berechnet, sondern auf 100 pCt. fertige Mischung; z. B. 5 pCt. Gas und 95 pCt. Luft; 10 pCt. Gas und 90 pCt. Luft; kurz, x pCt. Gas und  $100 - x$  pCt. Luft. Um dieses Resultat zu ermöglichen, musste die Graduierung des Hebels auf einer Curve ausgearbeitet werden, und zwar in der Weise, dass, wenn wir durch P den Inhalt der grossen Pumpe bezeichnen, durch p den Inhalt der kleinen, so muss für n pCt. folgende Gleichung richtig sein:

$$p = \frac{P \cdot n}{100 - n}, \text{ und da der Inhalt der Luftpumpe A immer 800 ccm ist,}$$

müssen wir als Inhalt der Gaspumpe B bei 5 pCt.:  $\frac{800 \cdot 5}{95} = 42,1$  ccm,

bei 20 pCt.:  $p = \frac{300 \cdot 20}{80} = 200,0$  ccm, u. s. w. haben. Der Apparat

functionirt in dieser Weise sehr genau, entsprechend den vorherigen Gleichungen.

Durch Drehen der Kurbel gelangen die Gase zuerst durch ein automatisches Ventil a und eine Mischungsvorrichtung b, dann, je nach Wunsch, durch Drehen des Handventils c in einen Probircylinder C oder in einen Explosionscyliner D. Ueber den Probircylinder C sprechen wir später weiter; wir stellen erst das Ventil c in der Richtung nach dem Explosionscyliner D. Hier kommt das Gemisch in die Nähe einer Flamme, und wenn dasselbe genügend viel Gas enthält, wird es natürlich explodiren. Ist die Explosion stark genug, so wird ein loser, am Ende des Cylinders befindlicher Stempel plötzlich gegen eine Glocke gestossen, und man hört das Signal.

Ich habe Ihnen jetzt die vielleicht überraschende Mittheilung zu machen, dass die Hinzusetzung oder das Wegnehmen von 0.1 pCt. Gas genügt, um die Glocke zum Läuten zu bringen oder nicht. Mit anderen Worten, der Apparat ist bis auf 1 Theil in 1000 empfindlich.

Um Ihnen durch einen Versuch den Apparat zu erklären, wollen wir jetzt die Gaspumpe B auf 10 pCt. stellen, und wir bekommen, wie Sie hören, eine starke Explosion. Bei 9 pCt. explodirt die Mischung noch, obwohl etwas schwächer als bei 10 pCt. Wir gehen noch weiter zurück, bis ein Punkt erreicht wird, wo die Glocke nicht mehr läutet. Wir finden die Grenze bei 8 pCt. Den letzten Punkt, bei dem die Glocke noch läutet, nimmt man als Normal; genau wie



man bei der Maassanalyse, wenn man die genaue, normale Lösung hergestellt hat, erst bereit ist, die Analyse zu beginnen, so sind wir hier erst bereit, eine Bestimmung anzufangen, wenn wir die Grenze festgestellt haben. Wir fanden also bei 8.0 pCt. die Grenze.

Die in den Gruben enthaltene Luft, die untersucht werden soll, wird vermittelt einer Saug- und Druckpumpe in Gummibeuteln aufgefangen; die Untersuchung selbst geschieht im Laboratorium, in dem der Apparat dauernd stehen bleibt. Dieser Beutel enthält eine Mischung aus Luft und Gas in unbekanntem Verhältnissen. Wir nehmen an, dass es eine Probe aus einer, schlagende Wetter enthaltenden Grube ist. Man bringt den Beutel in Verbindung mit der Luftpumpe A. Die Pumpe B pumpt, wie immer, Leuchtgas; sie ist auf 7.9 pCt. gestellt. Man dreht; das Resultat ist eine starke Explosion. 7.9 pCt. Gas ist allein nicht genügend, eine Explosion herzustellen, wie wir bei unserem ersten Versuche sahen; wir wissen daher, dass mehr als 7.9 pCt. Gas vorhanden sein müssen; der Rest kann nicht anderswo als in dem zu untersuchenden Gemenge existiren. Wir gehen zurück bis auf den Punkt, bei dem die Mischung nicht mehr explodirt. Wir finden diesen Punkt, die neue Grenze, bei 5.3 pCt; hieraus ist sehr leicht zu berechnen, dass die Luft in dem Beutel  $8.0 - 5.3 = 2.7$  pCt. Gas enthält. Die Berechnung durch blosse Subtraction ist zwar nicht ganz correct, aber, wie ich mich überzeugt habe, genügend genau.

Der Apparat dient ferner, wie oben angedeutet, zur raschen und genauen Herstellung jeder beliebigen Mischung von Gasen. Wir schrauben die Gaspumpe B auf die 0.6-Marke fest und stellen eine Mischung von 0.6 pCt. Gas und 99.4 pCt. Luft dar. In derselben Weise wie früher bestimmen wir den Procentgehalt an brennbarem Gas. Unser Versuch zeigt, dass die Explosionsgrenze bei 7.3 liegt  $8.0 - 7.3 = 0.7$ . Wir finden also 0.7 pCt. Gas, während wir eine Mischung von 0.6 pCt. mit dem Apparat hergestellt hatten. Unsere Analyse hat demnach eine Differenz von 0.1 pCt. ergeben.

Enthält eine Luftprobe genügend viel Gas, um ohne weitere Beimischung eine Explosion zu erzeugen, d. h. ist sie schon am Anfang des Versuches brennbar oder vielleicht explodirbar, so bestimmt man erst durch Leiten in den offenen Probircylinder C, ob dieses der Fall ist, damit der Explosionscylinder D durch zu heftige Explosion nicht beschädigt wird. Ist die Probe stark gashaltig, so braucht man nur dieselbe auf  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{10}$  vermittelt des Mischungsapparates zu verdünnen, und dann die verdünnte Mischung in der gewöhnlichen Weise zu bestimmen. Das betreffende Resultat ist mit 5, resp. 10 zu multipliciren.

Die sehr einfache und genaue Herstellung von Mischungen ermöglicht ferner eine ganze Reihe von Versuchen, die ohne solche

Mischungsvorrichtungen schwierig sind, z. B. physiologische Versuche mit bestimmten kleinen Procenten giftiger Gase; Bestimmung der Explosionsgrenze der Gemische verschiedener Gase etc. etc.

Besonders wichtig ist das Prüfen von Davy'schen Sicherheitslampen auf ihre Brauchbarkeit. Letzteres geschieht auch in ganz müheloser Weise durch den Apparat und zwar durch Darstellen von Gasmischungen und darnach folgender Leitung derselben in eine Glocke, unter der sich die zu untersuchende brennende Lampe befindet; das Verhalten der Lampe gegen die verschiedenen Mischungen lässt sich leicht auf diese Weise beobachten.

Wir haben mit unserem Apparat in erster Linie constatirt, wie viel Gas in einem Gemisch enthalten war. Sodann hat uns derselbe in leichtester Weise Gas in bestimmten Mischungen mit Luft geliefert. Schliesslich hat uns der Apparat die exacte Prüfung der Davy-Lampe ermöglicht. Diese drei Vorzüge zusammen genommen, lassen in dem Shaw'schen Apparat ein Werkzeug erkennen, welches namentlich dem Bergbaubeflissenen, dann aber auch jedem Chemiker die werthvollsten Dienste zu leisten berufen ist.

Der Apparat wird in Philadelphia hergestellt und kann von der Fabrik chemischer Apparate, Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelmstrasse 50, bezogen werden.

Berlin, im März 1894.

#### 126. C. D. Harries: Ueber tertiäre und quaternäre aromatische Hydrazine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. März.)

Vor einigen Jahren hat Emil Fischer<sup>1)</sup> den Weg angegeben, wie man analog der Darstellungsweise von Monomethylanilin<sup>2)</sup> aus Natriumacetanilid und Jodmethyl zu tertiären Hydrazinen gelangen könne. Die Acetylgruppe haftet aber in dem Phenylmethylacetylhydrazin fester am Stickstoff als die beiden Stickstoffatome untereinander und lässt sich nur unter Zerfall des Moleküls herausnehmen.

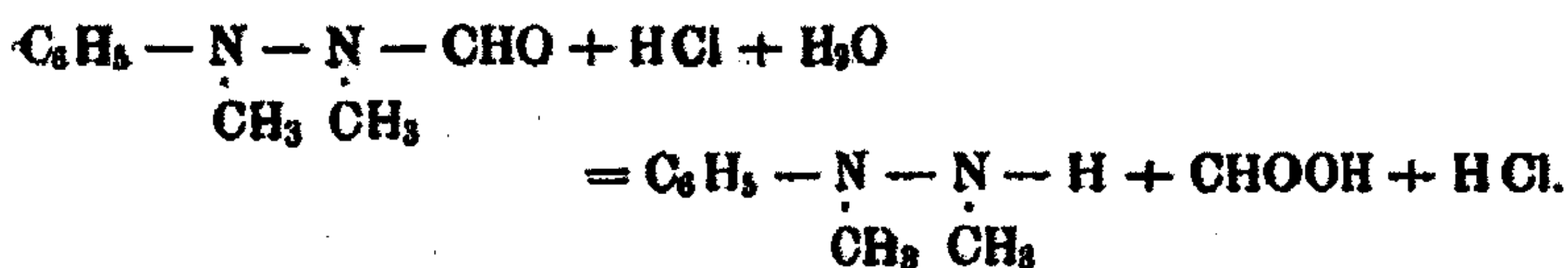
Es war nun denkbar, dass sich die Formylgruppe aus der analogen Formylverbindung leichter abspalten lassen werde. Dies geht

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 251.

<sup>2)</sup> P. Hepp, diese Berichte 10, 327.



in der That in alkoholischer Lösung mit rauchender Salzsäure von  
statten:



Das Phenylmethylhydrazin siedet ungefähr bei derselben Temperatur wie das Phenylhydrazin<sup>1)</sup>. Das Iminwasserstoffatom im tertiären Hydrazin wird nicht durch Metall ersetzt, man muss deshalb, um zur quaternären Verbindung zu gelangen, die Einwirkung von Jodmethyl auf die freie Base in ätherischer Lösung vornehmen. Hierbei wird als Hauptproduct das Phenylmethylmethylazoniumjodid, in geringer Menge daneben das Phenyltrimethylhydrazin gebildet. Das Letztere ist eine ganz schwache Base, welche die grösste Neigung zeigt, in der Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen auseinander zu brechen. Es siedet ebenfalls in denselben Graden wie das Phenylmethylhydrazin.

Phenylmethylhydrazin. Sdp. 101—102° bei 10 mm Druck (uncorr.)

Phenylmethylmethylhydrazin. Siedepunkt 93—94° bei 7 mm Druck.

Phenyltrimethylhydrazin. Siedepunkt 93—94° bei 8 mm Druck.

#### Experimenteller Theil.

Das Phenylmethylhydrazin wird nach der Fischer'schen Methode mittels des neutralen Sulfates mit der grössten Sorgfalt gereinigt. Das tertiäre Hydrazin lässt sich späterhin viel schwieriger wegen seines weniger basischen Charakters, als das secundäre vom beigemengten Methylanilin trennen.

Phenylmethylformylhydrazin. Die Formylverbindung durch Erhitzen des Phenylmethylhydrazins mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure im Wasserbade gewonnen, siedet constant bei 183 bis 185° bei 11 mm Druck, ist hellgelb, von nicht unangenehmem Geruch und erstarrt schön strahlig-kristallinisch. Aus Aether umkristallisirt schmilzt die weisse Masse bei 50—51°. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn und Wasser kaum löslich, wird aber aus Benzol durch Ligroïn und aus Alkohol durch Wasser als Oel abgeschieden.

[1.] Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{NHCCHO}$ .

Procents: N 18.66.

Gef. » » 18.87.

Phenylmethylmethylformylhydrazin. Die Manipulationen zur Darstellung dieser Verbindung sind genau so einzuhalten, wie E.

<sup>1)</sup> Emil Fischer, Ann. d. Chem. 190, 152; 236, 198.

Fischer dieselben für den Acetylkörper angegeben hat. Die Einwirkung des Natriums scheint sich schneller zu vollziehen, die Toluollösung erstarrt momentan zu einem weissen körnigen Brei. Nach Entfernung des Toluols<sup>1)</sup> siedet man den Rückstand im Vacuum.

Der Siedepunkt des Oeles liegt bei 147—148° bei 7 mm Druck. Die Ausbeute davon ist ca. 75—80 pCt. des angewandten Phenylmethylformylhydrazins. Dasselbe ist nach wiederholter Destillation wasserklar, ziemlich leicht flüssig, wird von Alkalien und verdünnten Säuren sehr schwer aufgenommen und von Fehling'scher Lösung nicht oxydirt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser und Ligroin kaum löslich.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_2 \cdot NCH_2CHO$ .

Procente: N 17.07. —

Gef. » » 16.63. 16.54.

Phenyldimethylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH(CH_3)$ .

Ein Volum der Formylverbindung wird in einem Volum absoluten Alkohols gelöst und mit zwei Volumen rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade am Luftkühler mehrere Stunden erwärmt. Die Lösung färbt sich allmählich braun und es entweicht Aethylameisensäureester. Aus dieser Lösung wird die Base durch concentrirtes Alkali abgeschieden, mit Aether aufgenommen, der ätherische Auszug zur Entfernung des Alkohols mit Wasser geschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Hydrazin aus dem später zu beschreibenden ferrocyanwasserstoffsäuren Salz durch Alkali in Freiheit gesetzt, siedet bei 7 mm Druck bei 93—94° und ist ein hellgrün gefärbtes, lichtbrechendes, wenig basisch riechendes Liquidum, welches Fehling'sche Lösung selbst nach längerem Kochen nur sehr wenig, Silbernitrat dagegen schon in der Kälte reducirt.

Bei gewöhnlichem Druck siedet die Base unter Ammoniakentwicklung. Bei der erwähnten Zerlegung mit conc. Salzsäure bildet sich gar kein Methylanilin, es bleibt aber stets ein Rückstand von unveränderter Formylverbindung. Die Ausbeute ist 85 pCt. von letzterer.

Analyse des Oels, welches bei 93—94° bei 7 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ .

Procente: N 20.59, C 70.58, H 8.83.

Gef. » » 20.75, » 70.71, » 8.93.

<sup>1)</sup> Anmerkung: Beim Erkalten der Toluollösung krystallisirt bisweilen Phenyltrimethylammoniumjodid aus, welches von Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch Methylanilin herrührt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N(CH_3)_3J$ .

Procente: J 48.28, N 5.31.

Gef. » » 48.29, » 5.81.



Das Hydrazin ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich und wird von Säuren leicht aufgenommen. Mit Chlorkalklösung liefert es eine allmählich immer stärker werdende charakteristische rosenrothe Färbung. Das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Salz sind gut ausgebildet, das Hydrochlorat und Sulfat sind ungemein löslich.

Uebergiesst man die Base mit starker alkoholischer Bromwasserstoffsäure, so bräunt sich die Lösung und nach kurzer Zeit schießen schöne, sternförmig gruppirte Nadeln an. Dies Salz lässt sich aus Alkohol-Aether umkrystallisiren.

Analyse des bei 80° getrockneten Salzes.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_3 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HBr$ .

Procente: N 12.90, C 44.24, H 6.00, Br 36.86.

Gef. » » 13.06, » 44.06, » 6.15, —

Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz<sup>1)</sup>, durch Fällen der Base mittels einer Auflösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in abs. Alkohol bereitet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Tafeln und zersetzt sich sehr leicht. Es lässt sich zweckmässig zum Reinigen des Hydrazins von unangegriffenem, den Siedepunkt erhöhenden Formylkörper anwenden.

#### Phenyldimethylnitrosohydrazin.

Ein Volum des tertiären Hydrazins wird in drei Volumen 20 procentiger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser, vermengt. Es scheidet sich unter Dunkelfärbung der Lösung ein blaugrünes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wird. Man schüttelt mit etwas Sodalösung, siedet den Aether ab und trocknet das Oel über Schwefelsäure im Vacuum.

Bei der Destillation im Vacuum zersetzt sich der Nitrosokörper, in der Hauptmenge wird das tertiäre Hydrazin zurückgebildet.

Analyse der Fraction von 115—125° bei 14 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_3NHCH_3$ .

Procente: N 20.59.

Gef. » » 20.37.

Das von Aether befreite Nitrosohydrazin ist ein dunkelrothes, dickflüssiges Oel, welches die Liebermann'sche Reaction anzeigt.

Analyse des im Vacuumexsiccator getrockneten Oeles.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_3 \cdot NCH_3 \cdot NO$ .

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.25.

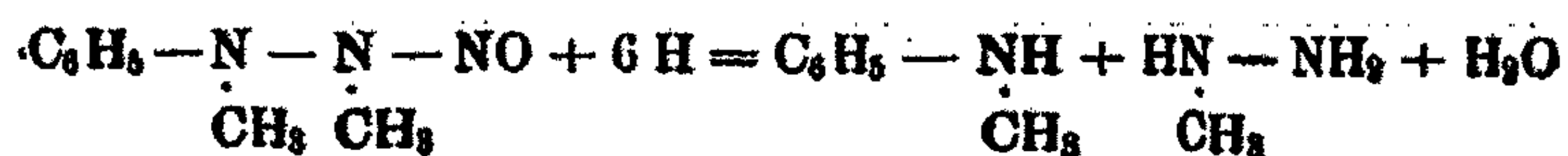
Die Nitrosoverbindung wird durch anhaltendes Kochen mit Alkalien kaum verändert und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 184.

von Wasser löslich. Die Umlagerung der Nitrosogruppe, analog dem Vorgang beim Nitrosomethylanilin<sup>1)</sup>, mit eisgekühlter alkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, geht nicht von statten. Die Nitrosogruppe wird durch starke Säure einfach abgespalten. Gegen Eisessig<sup>2)</sup> scheint sich die Nitrosoverbindung beim Erwärmen anders zu verhalten, doch habe ich den dabei entstehenden festen Körper noch nicht näher untersucht.

Es ist mir nicht gelungen, die Nitrosogruppe zu reduciren. Es würde zu weit gehen, alle Modificationen anzuführen, welche zur Reduction angewendet wurden. Verfährt man nach der Fischer'schen Vorschrift<sup>3)</sup> für die Reduction der Nitrosamine zu Hydrazinen, so resultiren fast quantitativ Methylanilin und Methylhydrazin.

Der Vorgang lässt sich in folgender Gleichung veranschaulichen.



Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird mit starkem Alkali übersättigt, wodurch das Methylanilin, nachgewiesen durch den Siedepunkt von 191°, vollständig abgeschieden wird. Die ausgeätherte alkalische Lösung wird mit gepulvertem Kaliumhydroxyd bis nahe zum Festwerden versetzt, das Methylhydrazin mittels Dampfstrom abgetrieben und die wässrigen Destillate mit rauchender Salzsäure eingedampft.

Das Methylhydrazin wurde identificirt durch die schöne, von Brüning<sup>4)</sup> beschriebene Dibenzoylverbindung vom Schmelzpunkt 148°.

Phenyldimethylbenzoylhydrazin. Diese Substanz erhält man nach der Schotten-Baumann'schen Methode, wenn man die Base in verdünntem Alkali durch Aceton in Lösung gehalten mit Benzoylchlorid schüttelt. Sie ist in Aether ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich und krystallisirt daraus in grossen, gefiederten Blättern vom Schmelzpunkt 103—104°, welche von verdünnten Säuren und Alkali nicht aufgenommen werden.

Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{NCH}_2\text{CO C}_6\text{H}_5$ .

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.18.

Phenyltrimethylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Ein Volum des tertiären Hydrazins wird mit einem Volumen Jodmethyl in 10 Volumen Aether 24 Stunden in mässigem Sieden er-

<sup>1)</sup> O. Fischer und Hepp, diese Berichte 19, 2991.

<sup>2)</sup> O. Fischer und E. Franck, diese Berichte 26, 186.

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 162 und 236, 198.

<sup>4)</sup> Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.



halten. Allmählich scheiden sich weisse jodwasserstoffsäure Salze aus. Man schüttelt die ätherische Lösung, insgesamt mit den ausgeschiedenen Krystallen, mit überschüssiger, wässriger Natronlauge ordentlich durch, das Azoniumjodid scheidet sich vollständig ab, bleibt unangegriffen und wird abfiltrirt, während im Aether ein Gemenge des freien tertiären und quaternären Hydrazins enthalten ist. Um Letzteres vom Ersteren zu scheiden, ist es nöthig, das Gemenge in alkalischer Acetonlösung zu benzoyliren. Das Phenyl dimethyl benzoylhydrazin ist von dem nicht angegriffenen Phenyltrimethylhydrazin durch wiederholtes Behandeln mit verdünnten Säuren zu trennen. Die quaternäre Base wird aus ihrer Lösung in verdünnten Säuren durch Alkali in Freiheit gesetzt und nach dem Trocknen mit Natrium im Vacuum destillirt. Siedepunkt 93—94° bei 8 mm Druck. Sie bildet ein farbloses, eigenthümlich nach Cedernholz riechendes Oel; welches im Unterschied zum Phenyl dimethylhydrazin mit Chlorkalklösung absolut keine Färbung zeigt, von Fehling'scher Lösung in der Wärme nicht mehr, von ammoniakalischer Silberlösung aber noch in der Kälte reducirt wird.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N(CH_3)_3$ .

Procente: N 18.66, H 9.33, C 72.00.

Gef. » » 18.60, » 9.56, 9.27, » 71.30, 72.52.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das tertiäre Hydrazin in kochender alkoholischer Lösung tritt starke Braunfärbung ein, das quaternäre Product wird hierbei zum Theil in Dimethylanilin und ein fettes Amin, wahrscheinlich Dimethylamin, gespalten. Das vollständig alkyirte Phenylhydrazin geht also leicht in der Bindung zwischen den Stickstoffatomen auseinander. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich nicht, zur Trennung der tertiären von der quaternären Base Essigsäureanhydrid zu verwenden.

Ich habe nur ein festes Salz der quaternären Base erhalten können und zwar dasjenige mit Ferrocyanwasserstoffsäure, welches aber bei der Analyse keine verwerthbaren Zahlen lieferte. Mit starken Mineralsäuren färbt sich die Base sogleich dunkel. Das Phenyltrimethylhydrazin lässt sich vom Dimethylanilin gut durch eine concentrirte Lösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Alkohol trennen. Das saure Oxalat<sup>1)</sup> des Dimethylanilins krystallisirt quantitativ heraus und in der Mutterlauge verbleibt die erstere Verbindung.

<sup>1)</sup> Anmerkung. Das noch nicht beschriebene saure Oxalat des Dimethylanilins krystallisirt in grossen, vierseitigen, schiefen Tafeln vom Schmelzpunkt 139—140°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N(CH_3)_3(COOH)_2$ .

Procente: N 6.63.

Gef. » » 6.77.

Phenyldimethylmethylazoniumjodid. Dieses Salz ist bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyldimethylhydrazin Hauptproduct. Es ist in Wasser leicht löslich und liefert aus warmem Alkohol umkrystallisirt blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$ , die sich aber schon über  $80^{\circ}$  zu bräunen anfangen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N(CH_3)_2JNHCH_3$ .

Procente: J 45.68, —

Gef. » » 45.66, 45.30.

Das Phenyldimethylmethylazoniumjodid lässt sich nur durch feuchtes Silberoxyd in wässriger Lösung zersetzen. Die Azoniumbase krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum, ist stark alkalisch und bildet mit Silbernitrat, Platinchlorid, Pikrinsäure schwerlösliche Salze.

#### Homologe tertiäre Hydrazine.

Durch Behandlung der Natriumverbindung des Phenylmethylformylhydrazins mit anderen Jodalkylen lassen sich homologe tertiäre Hydrazine herstellen. Ich habe einen Versuch in der Aethylreihe angestellt.

Phenylmethyläthylformylhydrazin siedet bei  $169^{\circ}$  bei 12 mm Druck und ist ein farbloses Oel.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_3.NC_2H_5CHO$ .

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.30.

Phenylmethyläthylhydrazin. Die Formylgruppe lässt sich hier bedeutend leichter abspalten. Der Siedepunkt der Base liegt bei  $101/102^{\circ}$  bei 9 mm Druck, also ungefähr in denselben Graden wie bei den Basen der Methylreihe. Der Geruch ist demjenigen des erst beschriebenen tertiären Hydrazins ähnlich, die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_3NHC_2H_5$ .

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.57.

Einige Salze krystallisiren schön, das bromwassersaure Salz bildet grosse stumpf zugespitzte Prismen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NCH_3NC_2H_5.HBr$ .

Procente: H 6.50, C 46.75, N 12.12, Br 34.63.

Gef. » » 6.70, » 46.20, » 12.38, » —

Die Nitrosoverbindung ist ein dickflüssiges, dunkelrothes Oel, welches bei der Reduction, analog dem ersten Nitrosohydrazin, in Methylanilin und Aethylhydrazin zerlegt wird.

Ich beabsichtige, das Studium der secundären, tertiären und quaternären Hydrazine auf die Fettreihe auszudehnen.

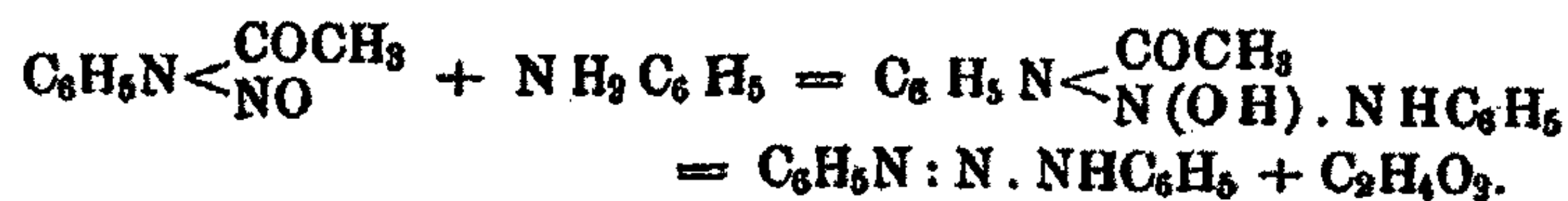


127. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Ueber aromatische Bisdiazoverbindungen.

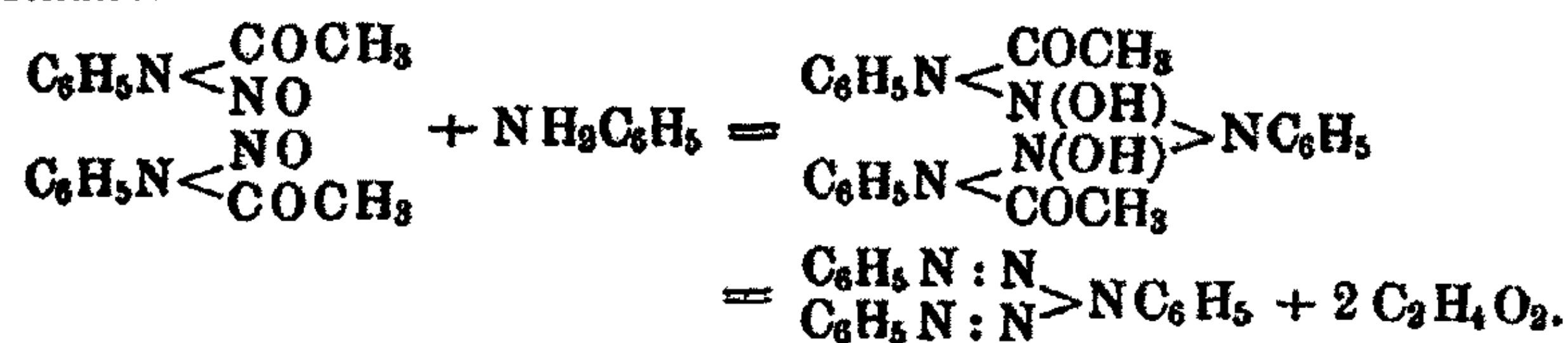
(Eingegangen am 8. März.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

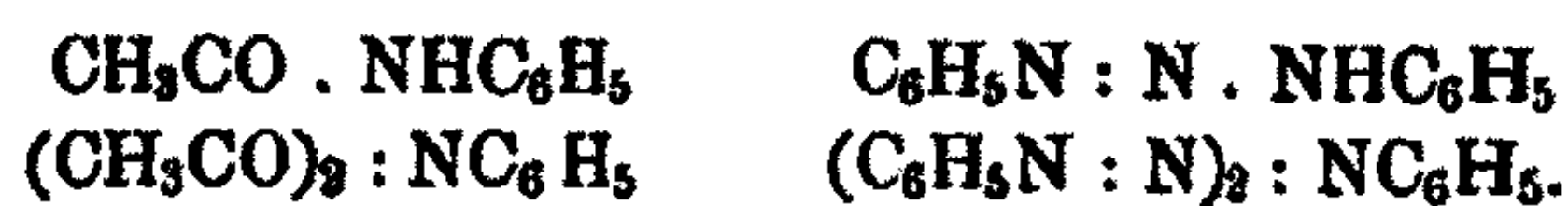
Wie kürzlich <sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, entsteht aus Nitrosoacetanilid oder Nitrosobenzanilid und Anilin Diazoamidobenzol, wenn diese Körper in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken:



Anders verläuft die Reaction in Gegenwart von freiem Alkali. Dann wirken 2 Mol. der Nitrosoverbindung auf die primäre Base ein, und beide Amidwasserstoffe werden durch den Diazobenzolrest substituirt:

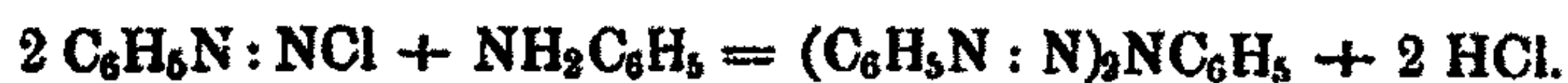
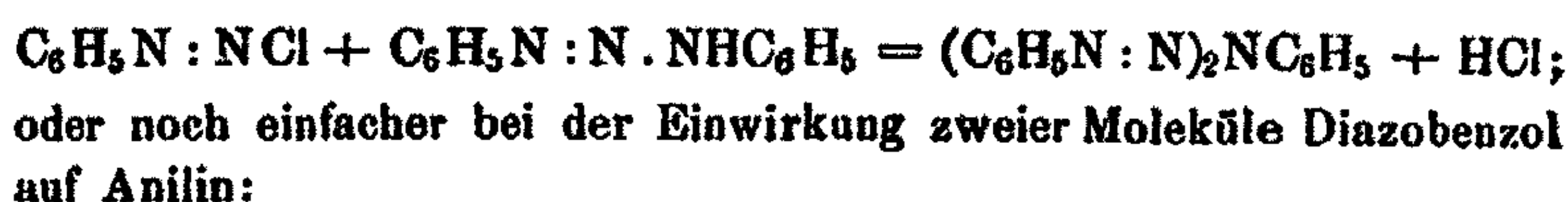


Der neue, eine fünfgliedrige offene Stickstoffkette enthaltende Körper kann als Bisdiazobenzolanilid bezeichnet werden, indem er zum Diazobenzolanilid (Diazoamidobenzol) in denselben Beziehungen steht, wie z. B. Diacetanilid zum Acetanilid:



Wie Anilin und Nitrosoanilide verhalten sich deren Homologe.

Wenn das Bisdiazobenzolanilid die angegebene Constitution besitzt, so sollte es auch aus Diazoamidobenzol durch Einführung eines Diazobenzolrestes entstehen:

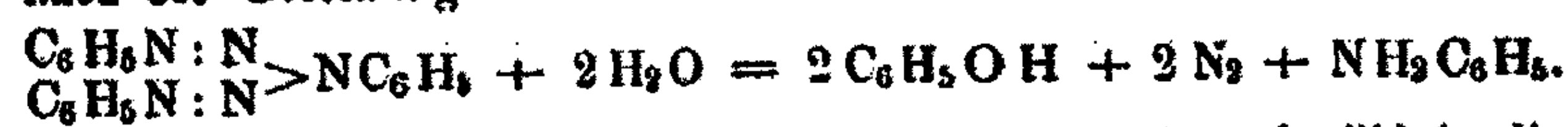


Diese Reactionen finden in der That mit der grössten Leichtigkeit statt, wenn die Componenten in alkalisch-alkoholischer Lösung aufeinander einwirken. Zur Darstellung des Bisdiazobenzolanilides eignet sich am besten die letzte Reaction, wobei die neue, in Alkohol schwer lösliche Verbindung direct rein und in nahezu quan-

<sup>1)</sup> vergl. Mittheilung No. 114.

titativer Ausbeute ausfällt. Ebenso leicht sind ihre Homologen zu gewinnen.

Als Beweis für die Constitution des Bisdiazobenzolanilids kann ferner die Art ihrer Spaltung durch kochende Mineralsäuren angeführt werden, welche der Spaltung der Diazoamidoverbindungen vollkommen entspricht. Wie wir durch einen quantitativen Versuch festgestellt haben, zerfällt die Verbindung dabei in Stickstoff, Phenol und Anilin nach der Gleichung:



Aus dem Vorgehenden folgt, dass das Bisdiazobenzolanilid in die Klasse der Verbindungen gehört, von welchen Goldschmidt und Holm<sup>1)</sup> und Goldschmidt und Badl<sup>2)</sup> einige Vertreter der fett-aromatischen Reihe durch Einführung aromatischer Diazoester in primäre Fettbasen, z. B. Methylamin, dargestellt haben.

Bisdiazobenzolanilid und Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluid, welche wir bisher dargestellt haben, zeigen in ihrem Aeussern grosse Aehnlichkeit mit den bekannten Diazoamidoverbindungen, von welchen sie sich indessen durch geringere Löslichkeit und geringere Beständigkeit unterscheiden. Diazoamidobenzol schmilzt beim Erhitzen und verpufft erst bei höherer Temperatur, Bisdiazobenzolanilid explodirt, ohne vorher zu schmelzen, unter lautem Knall.

Wahrscheinlich befinden sich das Bisdiazobenzolderivat, vielleicht auch das Trisdiazobenzolderivat des Ammoniaks unter den äusserst zersetzlichen oder explosiblen Verbindungen, welche Griess<sup>3)</sup> beim Eintragen von Diazobenzolnitrat in concentrirtes Ammoniak erhalten hat und wir bei der Einwirkung von Nitrosoaniliden auf Ammoniak flüchtig beobachtet haben<sup>4)</sup>.

#### Bisdiazobenzolanilid (Benzoldiazoanilindiazobenzol)



Diese Verbindung haben wir bisher nur aus Nitrosoacetanilid oder Anilin nach dem unten bei dem homologen Toluidinderivat angegebenen Verfahren dargestellt. Gelbe glänzende Blättchen, die durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Eiswasser gereinigt wurden. Kann ohne Veränderung aufbewahrt werden. Verpufft durch leichten Schlag, im Schmelzröhrchen unter deutlichem Knall bei 80 — 81°.

Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$ .

Procente: C 71.8, H 5.0, N 23.2.

Gef. » » 71.8, 72.3, » 5.0, 5.8, » 23.5.

Mol.-Gew. Ber. 301. Gefunden in Benzol 226, 285.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 10.25.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 137, 81.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 933.

<sup>4)</sup> Mittheilung No. 114.



Etwas eingehender ist bisher das

Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluid,  $C_7H_7N:N.N(C_7H_7):N:C_7H_7$ , untersucht worden. Wir haben dasselbe auf drei Wegen erhalten:

1. Nitrosoacetoluid oder Nitrosobenztoluid und überschüssiges *p*-Toluidin werden jedes für sich in Holzgeist gelöst und die eiskalte Mischung mit alkoholischem Kali versetzt. Die neue Verbindung, welche sofort ausfällt, wird rasch abgesaugt und aus ihrer Lösung in Aceton mit Eiswasser ausgespritzt. Die unter I. stehenden Analysenresultate beziehen sich auf ein aus Nitrosoacetoluid, die unter II. ein aus Nitrosobenztoluid dargestelltes Präparat.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_5$ .

|         |                   |             |               |
|---------|-------------------|-------------|---------------|
|         | Procente: C 73.5, | H 6.1,      | N 20.4.       |
| Gef. I. | » 73.9, 73.1,     | » 6.4, 6.3, | » 19.9, 20.4. |
| » II.   | » 72.9,           | » 6.8,      | » 20.3.       |

2. Zu 1 Mol. *p*-Diazoamidotoluol in der 20fachen Holzgeist gelöst wird die Auflösung von 2—3 Atomen Natrium in Holzgeist gegeben und die Mischung unter Kühlung in der Kältemischung mit 1 Mol. Diazo-*p*-toluolchlorid in Holzgeist versetzt. Auch hier fällt der neue Körper fast rein in gelben Blättchen aus, welche für die Analyse wie oben gereinigt wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_5$ .

|      |                   |        |         |
|------|-------------------|--------|---------|
|      | Procente: C 73.5, | H 6.1, | N 20.4. |
| Gef. | » 73.5,           | » 6.1, | » 20.5. |

3. Als Darstellungsmethode dürfte folgendes Verfahren am bequemsten sein; wir sind beschäftigt, es noch mehr zu vereinfachen. 1 Th. Toluidin (1 Mol.) wird in der 15—20fachen Menge Methylalkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0.5—0.7 Th. Natrium (2 bis 3 At.) in Holzgeist versetzt und zu der eiskalt gehaltenen Mischung allmählich eine Lösung von 3 Th. reinem Diazotoluolchlorid (2 Mol.) in Holzgeist gegeben. Der gelbe, krystallinische Niederschlag wird abgesaugt und zuerst mit Holzgeist dann mit Aether gewaschen. Ausbente sehr gut.

Zur weiteren Verarbeitung ist der Körper von genügender Reinheit. Für die Analyse wurde er aus der Lösung in Aceton mit Wasser ausgespritzt und wieder mit Holzgeist und Aether gewaschen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_5$ .

|      |                   |
|------|-------------------|
|      | Procente: N 20.4. |
| Gef. | » 20.2.           |

Die Verbindung bildet schwefelgelbe Nadelchen, die ohne Veränderung aufbewahrt werden können. Explodirt durch starken Schlag oder beim Erhitzen auf dem Platinblech, aber weniger heftig als die Anilinverbindung. Im Schmelzröhrchen lässt sie sich bis 88° erhitzen, dann verpufft sie mit leisem Knall.

Schwer löslich in Aether, Alkohol, Ligroin, leicht in Chloroform, Benzol.

Spaltung durch Säuren. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung nach der oben gegebenen Gleichung in Stickstoff, *p*-Kresol und *p*-Toluidin gespalten.

Eine genau abgewogene Menge (ca. 0.2 g) wurde in wenig 20procentiger Salzsäure gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und zuerst gelinde, dann zum Kochen erhitzt. Der entwickelte Stickstoff wurde aufgefangen und gemessen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_6$ .

Procente: Diazostickstoff 16.3

Gef. » » 16.1.

Die quantitative Bestimmung der beiden anderen Spaltungsproducte, *p*-Toluidin und *p*-Kresol, hat noch keine ganz zufriedenstellenden Resultate ergeben, was bei dem Mangel an guten quantitativen Methoden für diese Körper nicht überraschen kann. Doch soll der Versuch wiederholt werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf die Amide des Diazobenzols und die obenerwähnten Griess'schen Verbindungen ausgedehnt.

#### 128. Wilhelm Abenius: Zur Kenntniss der Formoïne.

(Eingegangen am 8. März.)

Als Formoïne bezeichneten Söderbaum und ich<sup>1)</sup> einige Verbindungen, denen die allgemeine Constitutionsformel:



zuertheilt wurde, und die uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Tetraketonen dienten. In der citirten Abhandlung wurde erwähnt, dass das Benzoylformoïn:  $C_6H_5.COCH(OH).CO.CO.C_6H_5$  bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, ausser drei stickstoffhaltigen Substanzen, die ihrer Constitution nach völlig aufgeklärt wurden, auch eine stickstofffreie Verbindung ergab, die eine der empirischen Formel  $C_{18}H_{16}O_4$  entsprechende Zusammensetzung besass. Die zur Ermittlung der Constitution derselben angestellten Versuche gaben den Anlass zu der im Folgenden niedergelegten Untersuchung.

Da die Verbindung  $C_{18}H_{16}O_4$  sich von dem Ausgangskörper nur durch ein Plus von der Gruppe  $C_2H_4$  unterscheidet, lag es sehr nahe, anzunehmen, dass dieselbe ein Aethyläther des Benzoylformoïns sei. Bei einem in Folge dieser Vermuthung angestellten Versuche, den-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3468.



selben Körper durch Einwirkung von Salzsäure auf eine äthylalkoholische Lösung des Benzoylformöls darzustellen, zeigte es sich, dass er in dieser Weise sehr leicht und in fast theoretischer Menge gebildet wurde. Offenbar ist es die von dem salzsauren Hydroxylamin entbundene Salzsäure, welche bei der ersteren Bildungsweise des Körpers die Condensation bewirkt. Diese Reaction, deren Verlauf folgendermaassen formulirt werden kann:



scheint übrigens für alle Alkohole gültig zu sein. Man braucht nur das Benzoylformöl in dem betreffenden Alkohol zu lösen und dann rauchende Salzsäure zuzusetzen oder besser, besonders bei Darstellung von grösseren Quantitäten, trocknes Salzsäuregas in die warme Lösung hineinzuleiten, um den gebildeten Aether beim Erkalten auskrystallisiren zu lassen.

Sämmtliche in dieser Weise gebildeten Monoalkylverbindungen sind, wie das Benzoylformöl selbst, gelb gefärbt und besitzen schwache saure Eigenschaften; sie lösen sich unschwer in verdünnter Kali- oder Natronlauge mit gelber Farbe und werden durch verdünnte Säuren, selbst durch Kohlensäure unverändert ausgefällt. Starke Salpetersäure sowie Brom und Wasser oxydiren sie zu Tetraketonen.

Das Benzoylformöl enthält noch ein Wasserstoffatom, das durch andere Radicale vertretbar ist. Wenn man die erwähnten Monoalkylverbindungen kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht, entstehen glatte Acetyl-derivate, während andere Säureradiale am leichtesten durch die Baumann-Schotten'sche Methode eingeführt werden können. Diese Säurederivate sind farblose, vollkommen neutrale Verbindungen, die beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge unter Abspaltung des eingeführten Säureradicals und Zurückbildung der ursprünglichen Monoalkylverbindung verseift werden. Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Acetylverbindungen durch Salzsäure gespalten werden. Versetzt man eine warme alkoholische Lösung derselben mit starker Salzsäure, so krystallisiren die freien Aether beim Erkalten in reinem Zustande aus.

Will man dagegen ein zweites Alkoholradical einführen, lässt sich dieses ohne Schwierigkeit bewerkstelligen, indem man die mit Alkoholen und Salzsäure dargestellten Monoalkylverbindungen des Benzoylformöls mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen kocht. Die so entstehenden Dialkylderivate sind ebenfalls farblose, neutrale Körper, die grosse Beständigkeit gegen Alkalien und verdünnte Säuren zeigen. Mittels concentrirter Schwefelsäure gelingt es jedoch, einen Alkylrest, und zwar den zuerst eingeführten, wieder abzuspalten.

Dabei entstehen neue Monoalkylformöle, die von den zuerst erwähnten Isomeren durchaus verschieden sind. Bisher wurde jedoch

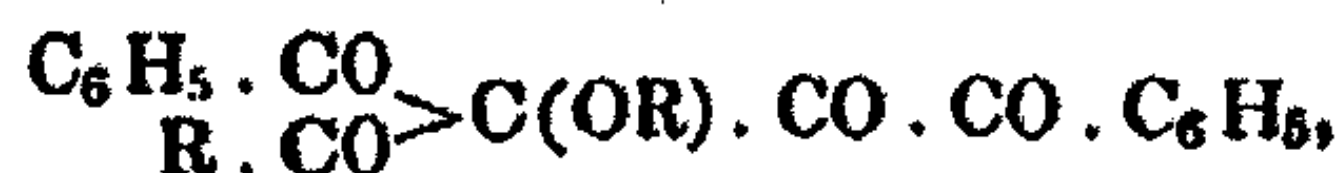
nur eine dieser Reihe angehörige Aethylverbindung eingehender untersucht. Betreffs ihrer Eigenschaften sei hier erwähnt, dass dieselbe eine schwache Säure ist, die von Essigsäureanhydrid leicht acetyliert wird, ohne dass es bisher gelang, andere Säurederivate mittels der Baumann-Schotten'schen Methode darzustellen. Im Gegensatz zu ihrer Isomeren wird sie nicht durch Salpetersäure zu einem Tetraketon oxydiert, und Brom in wässriger Suspension liefert einen Körper von der Zusammensetzung:  $C_{18}H_{15}BrO_4$ . Durch starke Salzsäure in alkoholischer Lösung werden die Dialkylformoïne wieder gewonnen.

Zur Charakteristik des Benzoylformoïne möchte ich noch hinzufügen, dass es durch kurzzeitiges Kochen mit Essigsäureanhydrid zweifach acetyliert wird. Die beiden Acetylgruppen können fast momentan wieder abgespalten werden, wenn die äthylalkoholische Lösung des Acetylderivates mit rauchender Salzsäure versetzt wird. Da aber das freie Benzoylformoïn unter diesen Bedingungen alkylirt wird, ist immer der Aethyläther desselben das Endproduct dieses Saponificationsverfahrens.

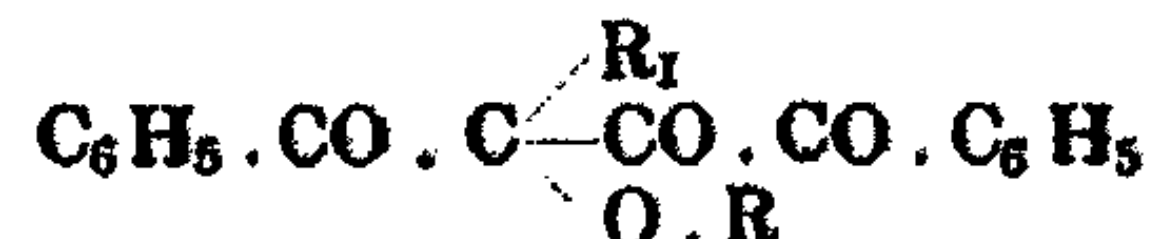
Was die Constitution der kurz skizzirten Verbindungen anbelangt, so liegt es, vorausgesetzt, dass die von Anfang an für das Benzoylformoïn aufgestellte Constitutionsformel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$  richtig ist, sehr nahe, seine Reactionsfähigkeit durch die Oxymethylengruppe zu erklären. Durch Alkohole und Salzsäure würden am Sauerstoff alkylirte Benzoylformoïne<sup>1)</sup> entstehen, deren zweites, der Oxymethylengruppe angehöriges Wasserstoffatom durch Säure oder Alkoholradicale vertretbar sein sollte. Man kommt somit zu der folgenden Constitutionsformel:



für die durch Alkohole und Salzsäure dargestellten monoalkylirten Benzolformoïne, zu:



für ihre Säurederivate, und zu:



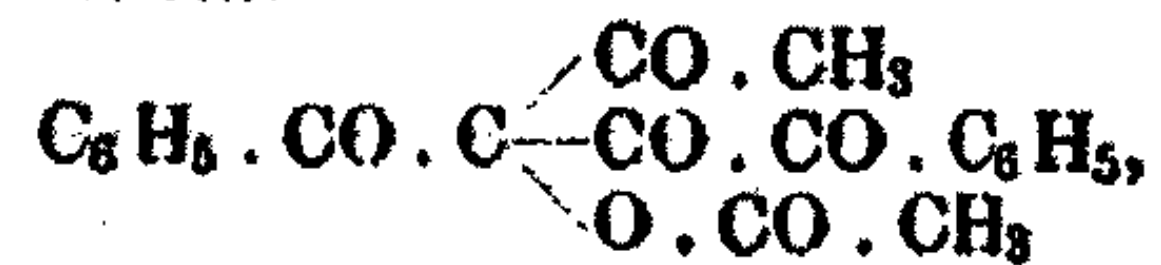
für die dialkylirten Benzoylformoïne. Die aus den letzteren durch Abspaltung des zuerst eingeführten Alkylrestes entstehenden neuen Monoalkylbenzoylformoïne würden demnach die Constitution:



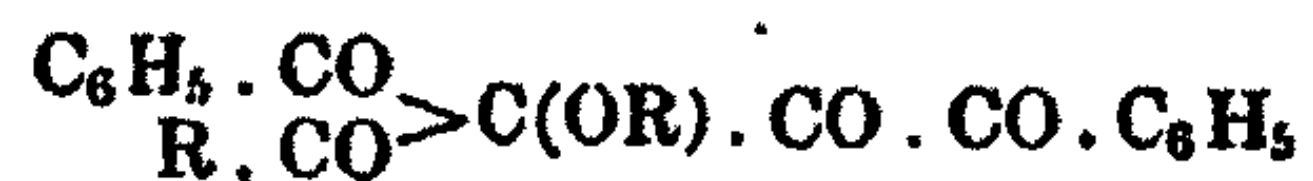
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 26, 728.



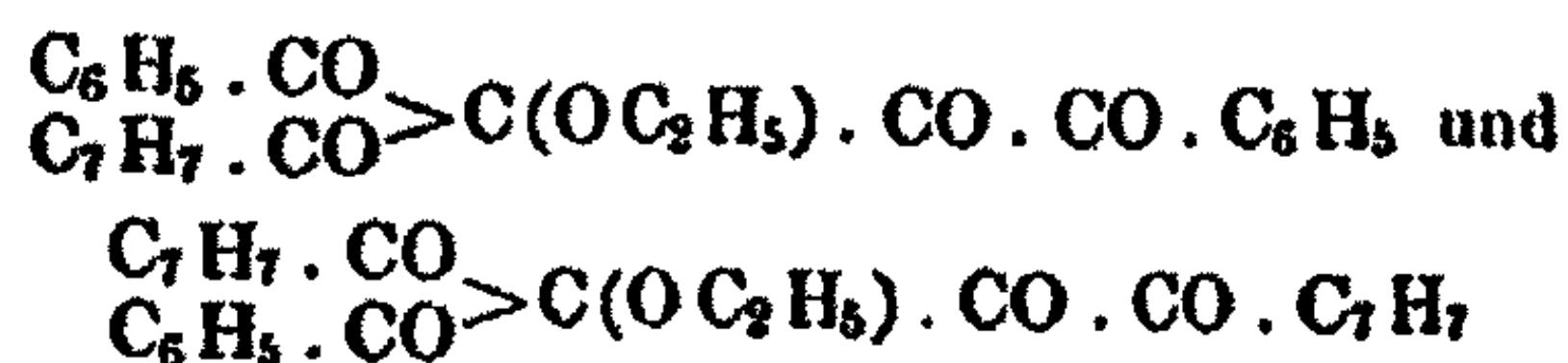
haben, und das Diacetylderivat von Benzoylformoin würde folgendermaassen formulirt werden:



So einfach auch diese Auffassung auf den ersten Blick zu sein scheint, lässt sie sich doch nicht mit gewissen Thatsachen gut vereinbaren. Schon der Umstand, dass das Benzoylformoin bei kurzzeitigem Kochen mit Essigsäureanhydrid zwei Acetylgruppen aufnimmt, die beide mit der grössten Leichtigkeit wieder entfernt werden können, erregt den Verdacht, dass es wenigstens in seinen Reactionen sich wie eine zweifach hydroxylierte Verbindung verhält. Dafür sprechen auch die Eigenschaften der durch Alkohole und Salzsäure erzeugten Monoalkylformoïne. Dass in denselben der Alkylrest an Sauerstoff haftet, unterliegt wohl keinem Zweifel, denn derselbe wird sowohl durch Salpetersäure als Bromwasser abgespalten, und doch spricht auch hier die Leichtigkeit, mit der eine Acetylgruppe durch Essigsäureanhydrid eingeführt und dann wieder entfernt werden kann, für die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe. Als Argument für diese Annahme kann ferner eine wichtige Thatsache herbeigezogen werden. Es liegt auf der Hand, dass wenn die Säurederivate der fraglichen Monoalkylformoïne nach der Formel:



constituirt wären, und somit das Benzoyl und das neu eingeführte Radical  $\text{R} \cdot \text{CO}$  ganz dieselbe Stellung in den Moleküle einnehmen, man mit Recht erwarten könnte, dass sie mit fast derselben Leichtigkeit abgespalten würden. In keinem einzigen von den vielen Fällen, die ich in dieser Hinsicht geprüft habe, gelingt es, das Benzoyl abzuspalten; jedenfalls werden die neu eingeführten Säureradicale entfernt und die veränderten alkylirten Formoïne wiedergewonnen. Zur Controle habe ich unter ganz denselben Bedingungen das *p*-Toluylderivat des äthylirten Benzoylformoins und das Benzoylderivat des äthylirten *p*-Toluylformoins verseift, und dabei gefunden, dass das erstere glatt in *p*-Toluylsäure und äthylirtes Benzoylformoin, das letztere ebenfalls vollkommen glatt in Benzoësäure und äthylirtes *p*-Toluylformoin zerfällt. Wären die erwähnten Säurederivate nach den Formeln:



zusammengesetzt, ist nicht einzusehen, warum im ersteren Falle nur *p*-Toluyl, im zweiten nur Benzoyl abgespalten werden sollte.

Nach meinem Dafürhalten liegt die einzige Möglichkeit zur Erklärung dieser Thatsachen in der gefäusserten Ansicht, dass die mittels Alkohole und Salzsäure dargestellten Alkylformoïne eine freie Hydroxylgruppe enthalten, deren Wasserstoffatom durch die eingeführten Säureradiale vertreten wird. Mit dieser Annahme werden in der That die beschriebenen Spaltungsvorgänge verständlich.

Als zuverlässiges Reagens zum Nachweis von Hydroxylgruppen in tautomeren Verbindungen geben Goldschmidt und Meissler<sup>1)</sup> Phenylisocyanat an. Dieses Reagens dürfte jedoch noch nicht eine so allgemeine Prüfung erfahren haben, dass seine Stichhaltigkeit über allen Zweifel erhoben ist, allein es kann als eine gute Bestätigung für die Annahme einer Hydroxylgruppe in den fraglichen Monoalkylformoïnen betrachtet werden, dass das Aethylbenzoylformoïn mit Phenylisocyanat einen gut krystallisirenden Phenylcarbaminsäureester giebt.

In der That bietet die von den erörterten Erscheinungen begründete Auffassung, dass die Formoïne in ihren Reactionen wie dihydroxylierte Verbindungen auftreten, keinerlei Schwierigkeiten dar. Auf Grund analoger Verhältnisse bei dem Acetessigester und ähnlich constituirten 1:3-Diketonen<sup>2)</sup> liegt es nahe, anzunehmen, dass in den Formoïnen:



das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom der Oxymethylen-gruppe eine sehr labile Stellung einnimmt und sehr geneigt ist, mit einem der benachbarten Carboxyle eine zweite Hydroxylgruppe zu bilden. Von den zwei denkbaren Dihydroxylformeln:



kann nur die letztere in Betracht kommen, da sie die einzige ist, die die Existenz von zwei Reihen isomerer Monoalkylverbindungen zu erklären vermag.

An der Hand dieser Auffassung kommt man zu der Constitutionsformel:



für die durch Alkohole und Salzsäure dargestellten Monoalkylderivate des Benzoylformoïns, die kurzweg als  $\beta$ -Alkylbenzoylformoïne bezeichnet werden. Die Formel entspricht in befriedigender Weise dem Verhalten der fraglichen Körper gegen Essigsäureanhydrid, ebenso wie die von derselben abgeleitete Formel für die Säurederivate:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 253.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. 277, 162. Diese Berichte 27, 114.



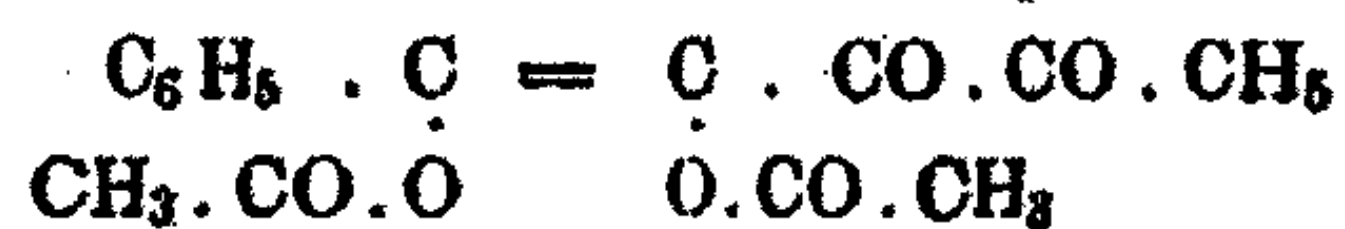
die einzige ist, die ihren Spaltungen bei der Verseifung Rechnung trägt. Für die dialkylierten Benzoylformoïne kommt man mithin zu der Formel:



und für die aus denselben durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden, neuen Monoalkylderivate zu der Formel:

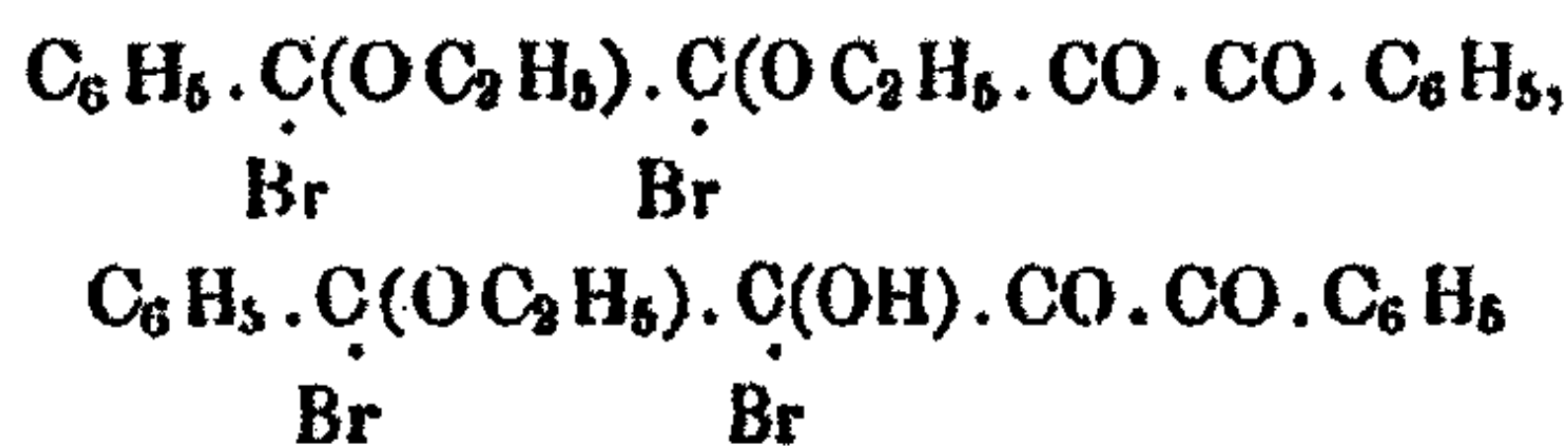


welch letztere Verbindungen  $\alpha$ -Alkybenzoylformoïne genannt werden. Die von Anfang an vorgeschlagene Constitutionsformel für das Diacetylbenzoylformoïn ist folglich mit den folgenden:

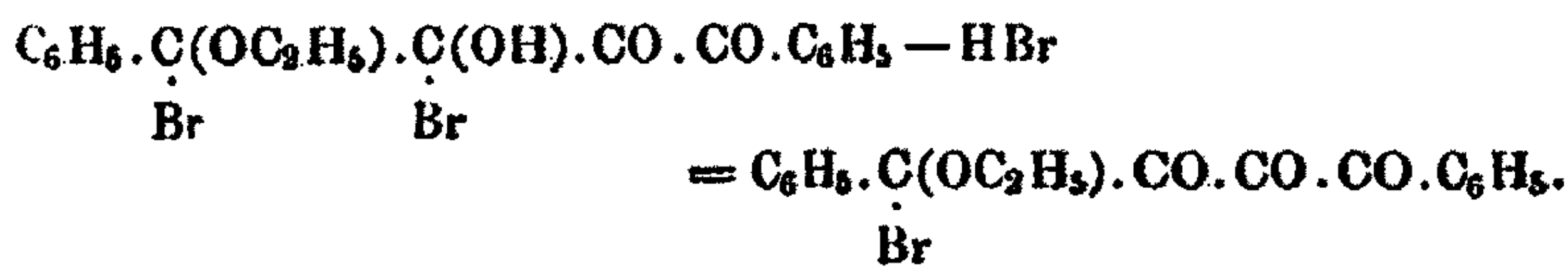
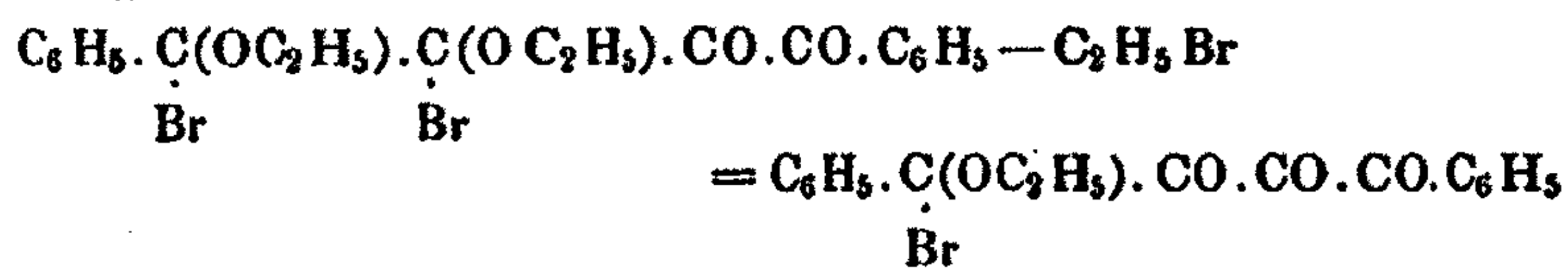


zu vertauschen, die zweifelsohne besser sowohl der Bildung des Körpers, als auch der Leichtigkeit, mit der die beiden Acetylgruppen abgespalten werden können, entspricht.

Als gute Stütze für die entwickelte Auffassung der Constitutionsfrage kann ferner das Verhalten des Diäthyl- und  $\alpha$ -Aethylbenzoylformoïns gegen Bromwasser herbeigezogen werden. In der Absicht, einen directen Nachweis der doppelten Bindung beizubringen, werden die genannten Körper mit Bromwasser geschüttelt. Aus beiden Körpern wurde als Endproduct der Einwirkung die vorher erwähnte Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$  gewonnen, deren Bildung in einfachster Weise folgendermaassen erklärt wird: aus den intermediären (nicht isolirten) Dibromiden:



wird Bromäthyl resp. Bromwasserstoff abgespalten nach den Gleichungen:



Die Bildung des Bromkörpers mittels der zuerst vorgeschlagenen Formeln zu erklären, scheint mit fast unüberwindlicher Schwierigkeit verbunden.

Nach diesen Erörterungen dürfte nicht geleugnet werden können, dass die grösste Wahrscheinlichkeit dafür spricht, dass die Derivate der Formoïne von der Dihydroxylformel abgeleitet werden müssen. Inwiefern diese Formoïne im freien Zustande dessenungeachtet der Formel:



entsprechen, lässt sich zur Zeit nicht sicher entscheiden. Für diese Formel spricht theils die Synthese des Benzoylformoïns durch Condensation von Phenylglyoxal:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$  mittels alkoholischer Cyankaliumlösung<sup>1)</sup>, welche Entstehungsweise der Benzoinbildung vollkommen analog ist, theils die leichte Ueberführbarkeit der Formoïne in hydratisirte Tetraketone, bei Einwirkung oxydirender Agentien:



Es scheint mir deshalb angemessen, dieselbe für die freien Formoïne bis auf Weiteres beizubehalten und die Dihydroxylformel als Ausdruck für eine tautomere Form zu betrachten.

Durch fortgesetzte Untersuchungen glaube ich weitere Belege zur Beurtheilung dieser interessanten Körperklasse beizubringen zu können.

#### Experimenteller Theil<sup>2)</sup>.

$\beta$ -Aethylbenzoylformoïn,  $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Diese Verbindung wurde wie erwähnt zuerst durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine äthylalkoholische Lösung von Benzoylformoïn als Nebenproduct erhalten. In theoretischer Menge wird dieselbe gewonnen, wenn man das Benzoylformoïn in der 20- bis 15fachen Menge Aethylalkohol löst und dann trockenes Salzsäuregas bis zur Abscheidung einer reichlichen Krystallisation hineinleitet. Nach dem Erkalten werden die Krystalle abfiltrirt und durch Auspressen und Trocknen von anhaftender Salzsäure befreit. Zur Analyse wurde die Verbindung noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}O_4$ .

Procente: C 72.97, H 5.41.

Gef. » » 72.88, » 5.58.

Das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind früher (l. c.) beschrieben worden. Hier sei nur Folgendes hinzugefügt.

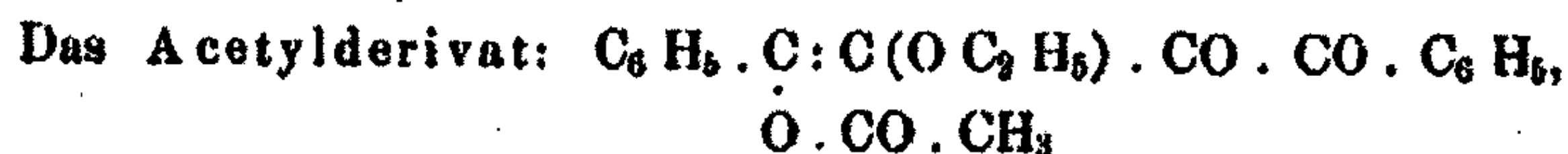
Uebergiesst man dieselben mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, so wird eine Umsetzung in gelbe Alkalisalze bewirkt, die sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3033.

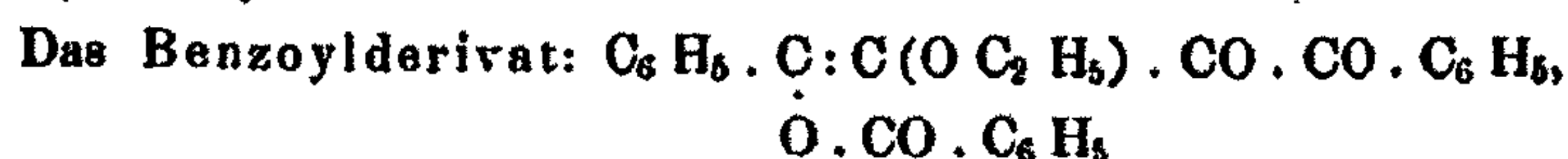
<sup>2)</sup> Eine ausführliche Mittheilung wird in Ofversigt af Kongl. Uet. Akad. i. Stockholm Förhandlingar erscheinen.



war schwierig in den überschüssigen Alkalilaugen lösen. Durch verdünnte Kali- oder Natronlauge wird er jedoch unschwer aufgenommen, und aus der Lösung, die gelb gefärbt ist, durch verdünnte Säuren sowie durch Kohlensäure vollständig ausgefällt. Beim Eintragen in starke Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.4) zerfließt es sofort zu einem rothen Oele, welches bald wieder erstarrt und gelbe Farbe annimmt. Der neue Körper erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt, als die übrigen Eigenschaften als das Diphenyltetraketon. Dieselbe Oxydation wird durch Bromwasser bewirkt.



entsteht durch kurzzeitiges Kochen der soeben beschriebenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid. Nach Verdampfen des überschüssigen Anhydrids im Vacuum über Kali, wurde der schön krystallisirende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und dabei als kurze, farblose, zu Warzen vereinigte Prismen erhalten, die bei 121—122° schmolzen. Die Analyse des Körpers ist früher veröffentlicht worden. Kocht man denselben mit ziemlich starker Kalilauge, scheidet sich bald das gelbe Kaliumsalz des *p*-Aethylbenzoylformoïns ölig ab. Beim Verdünnen mit Wasser löst sich Alles und Salzsäure fällt das  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn in reinem Zustande aus. Die Mutterlauge wurde mit negativem Erfolg auf Benzoësäure durch Schütteln mit Aether geprüft. Das Acetylderivat wird auch, wie im theoretischen Theile erwähnt, leicht durch Zusatz von rauchender Salzsäure zu der warmen Lösung in Aethylalkohol verseift. Beim Erkalten krystallisirt das  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn aus.



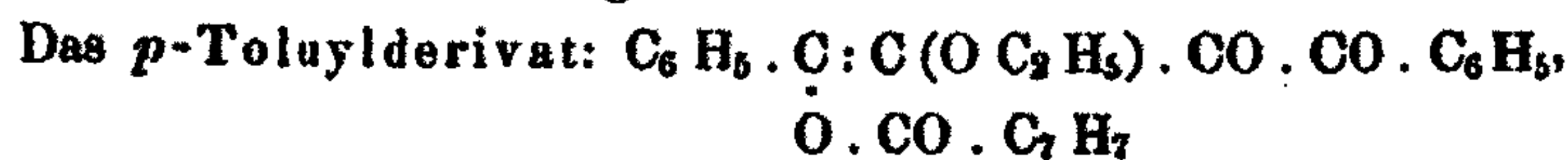
nach der Methode von Baumann-Schotten gewonnen, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, weissen Krystallaggregaten, die bei 147° schmelzen, und sich in warmem Alkohol und in Benzol leicht, in Aether und Ligroïn nur schwierig lösen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_5$ .

Procente: C 75, H 5.

Gef. » » 74.84, » 5.07.

Wird ebenfalls sehr leicht in Benzoësäure und  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn durch starke Kalilauge verseift.



entsteht wie die vorige Verbindung, wenn eine alkoholische Lösung von  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn mit *p*-Toluylochlorid geschüttelt wird. Aus heissem Alkohol krystallisirte es in zu Gruppen, vereinigten farblosen, lanzenähnlichen Krystallen, die bei 125—126° schmolzen und sich

leicht in warmem Alkohol, in Benzol und Aether, schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Ligroin lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{22}O_5$ .

Procente: C 75.36, H 5.31.

Gef. » » 75.29, » 5.75.

Die Verseifung des Körpers lässt sich ziemlich leicht durch Kochen mit Kalilauge bewerkstelligen. Sobald die Umsetzung in das gelbe Kaliumsalz des  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïns vollständig war, wurde mit Wasser verdünnt, und Salzsäure in Ueberschuss hinzugefügt. Die Fällung wurde auf ein Filter genommen, mit heissem Wasser ein paar Mal gewaschen und die Lösung mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren blieb keine einzige Spur von Benzoesäure zurück. Die Fällung wurde mit kaltem Alkohol digerirt, nach dessen Verdampfen reine *p*-Toluylsäure gewonnen wurde. Der Rückstand schmolz bei  $215^{\circ}$ , und erwies sich somit als  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn. Es hat sich in Folge dessen ausser dem letzten Körper nur *p*-Toluylsäure bei der Verseifung gebildet.

Das Cuminoylderivat, 
$$C_6H_5 \cdot C : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$$
  

$$OCO \cdot C_9H_{11}$$

wurde ebenfalls aus Cuminoylchlorid und dem Natriumsalz des  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïns nach der Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt. Reinweisse, kurze Prismen (aus Alkohol), die sich in kaltem Alkohol nur spärlich, in heissem Alkohol ebenso wie in Benzol und Aether sehr leicht, und in Ligroin fast gar nicht lösten. Sie schmolzen bei  $108 - 109^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{28}O_5$ .

Procente C 76.02, H 5.88.

Gef. » » 75.49, » 5.98.

Um den Zerfall des Körpers bei der Saponification genau zu ermitteln, wurde er bis zur vollständigen Zersetzung mit Kalilauge gekocht, und die Lösung nach Verdünnen mit Wasser mit Kohlensäure gesättigt. Der gelbe Körper, der dabei ausfiel, schmolz bei  $215^{\circ}$  und erwies sich somit als reines  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung wurden grosse Mengen von Cuminsäure abgeschieden und das Filtrat von derselben wurde mit Aether ausgezogen, ohne dass eine Spur von Benzoesäure nachgewiesen werden konnte. Der Körper wird somit glatt in  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn und Cuminsäure gespalten.

Phenylcarbaminsäureester, 
$$C_6H_5 \cdot C : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$$
  

$$O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Da das Phenylisocyanat und  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken, wurden die genannten Körper in molecularen Mengen mit etwas Benzol im Einschmelzrohr



auf 140—150° 3 Stunden erhitzt. Das Benzol wurde verdampft und das zurückbleibende Oel durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Anfänglich wurde der Körper immer als Oel abgetrennt, aber nachdem die genannte Operation mehrmals wiederholt worden war, krystallisierte er in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen oder Prismen, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, sehr leicht löslich waren, und in reinem Zustande bei 159—160° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{21}NO_5$ .

Procente: C 72.29, H 5.06, N 3.37.

Gef. » » 72.22, » 5.71, » 3.65.

$\beta$ -Methylbenzoylformoin,  $C_6H_5.C(OH):C(OCH_3).CO.CO.C_6H_5$ .

Dieser Körper wurde in ganz derselben Weise wie die entsprechende Aethylverbindung durch Einleitung von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von Benzoylformoin dargestellt.

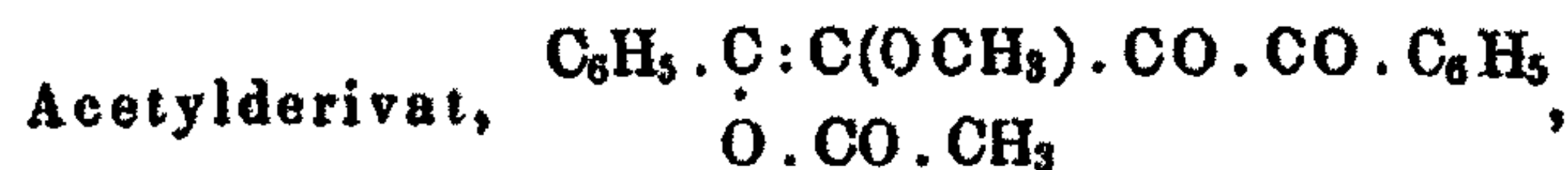
Behufs Reinigung wird er am besten aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_4$ .

Procente: C 72.34, H 4.96.

Gef. » » 72.13, » 5.03.

Der Körper ist in Aethyl- und Methylalkohol ebenso wie in Aether, Aceton und warmem Benzol sehr leicht, in kaltem Benzol ziemlich schwer, in Ligroin fast nicht löslich. Von verdünnter Kali- oder Natronlauge wird er leicht aufgenommen und von Säuren wieder gefällt. Von Salpetersäure wird er zu Diphenyltetraketon oxydirt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt er das



welches aus Alkohol in farblosen, glänzenden, kurzen Prismen krystallisirt, die von Aether und Benzol sehr leicht gelöst werden und bei 95° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}O_5$ .

Procente: C 70.37, H 4.94.

Gef. » » 70.29, » 5.01.

Das Cuminoylderivat, 
$$C_6H_5.C:C(OCH_3).CO.CO.C_6H_5$$
  

$$O.CO.C_3H_7$$

krystallisirt aus kochendem Alkohol in zu weissen Ballen vereinigten, kurzen Prismen, die bei 112° schmolzen und sich leicht in Benzol, Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und kaum in Ligroin lösten.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{24}O_7$ .

Procente: C 75.70, H 5.61.

Gef. » » 75.16, » 5.75.

Bei der Verseifung wurden nur Cuminsäure und  $\beta$ -Methylbenzoylformoïn gebildet.

$\beta$ -Amylbenzoylformoïn:  $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OC_5H_{11}) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Wird das Benzoylformoïn in Amylalkohol gelöst, und die Lösung mit rauchender Salzsäure versetzt, so erstarrt bald Alles zu einem Brei von gelben Krystallnadeln. Dieselben wurden durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten von der Mutterlauge befreit und aus verdünntem Alkohol unkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{29}O_4$ .

Procente: C 74.55, H 6.51.

Gef. » » 74.55, » 6.56.

Sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwieriger in Ligroïn löslich.

$\beta$ -Benzylbenzoylformoïn:  $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Ebenso wie die vorige Verbindung dargestellt. Krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei  $182^\circ$ — $183^\circ$  schmolzen. Sehr leicht sowohl in heissem Alkohol und Benzol wie in Aether, schwieriger in Ligroïn löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{18}O_4$ .

Procente: C 77.10, H 5.02

Gef. » » 76.64, » 5.10.

$\beta$ -Aethyl-*p*-toluylformoïn:  $C_7H_7 \cdot C(OH) : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Wird Salzsäuregas in eine äthylalkoholische Lösung von *p*-Toluylformoïn bis fast zur Sättigung eingeleitet, so entsteht auch beim Erkalten keine Krystallisation. Die Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene gelbe Harz in sehr verdünnter Kalilauge gelöst. Bei Zusatz von Salzsäure fiel ein gelber Körper aus, der aus Ligroïn in dünnen, bei  $146^\circ$ — $146^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisirte.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}O_4$ .

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.96, » 6.52.

Leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwieriger in Ligroïn löslich.

Das Benzoylderivat, in gewöhnlicher Weise dargestellt, bildete ein amorphes Harz, das in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich war und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Um den Zerfall des Körpers bei der Verseifung zu ermitteln, wurde das Rohproduct mit Kalilauge gekocht, bis der Körper vollständig zersetzt worden war, und die verdünnte Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Der gelbe Niederschlag, der dabei entstand, schmolz nach einer Um-



krystallisation aus Ligroin bei 147°, und erwies sich somit als reines  $\beta$ -Aethyl-*p*-toluylformoïn. Das Filtrat von demselben blieb beim Zusatze von Salzsäure vollkommen klar. Es enthielt somit keine Spur von *p*-Toluylsäure; dagegen konnten reichliche Mengen von Benzoesäure durch Aether ausgezogen werden. Die Saponification war somit in normaler Weise verlaufen.

$\alpha\beta$ -Diäthylbenzoylformoïn:  $C_6H_5 \cdot C(O C_2H_5) : C(O C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

$\beta$ -Aethylbenzoylformoïn wurde in alkoholischer Lösung mit der äquimolecularen Menge Natriumalkoholat und überschüssigem Jodäthyl 2 Stunden gekocht. Der Alkohol wurde dann zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Das anfangs ölige Reactionsproduct, welches bald erstarrte, wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}O_4$ .

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 74.01, » 6.44.

Aus heissem Alkohol, worin leicht löslich, krystallisirt der Körper beim Erkalten in flächenreichen, glänzenden Krystallen, die bei 83°–84° schmelzen und in Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Gegen Alkalien und verdünnte Säuren verhält er sich vollkommen neutral. Von starker Salpetersäure wird er in amorphes Harz verwandelt, das nicht näher untersucht wurde.

$\alpha$ -Aethylbenzoylformoïn:

$C_6H_5 \cdot C(O C_2H_5) : C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

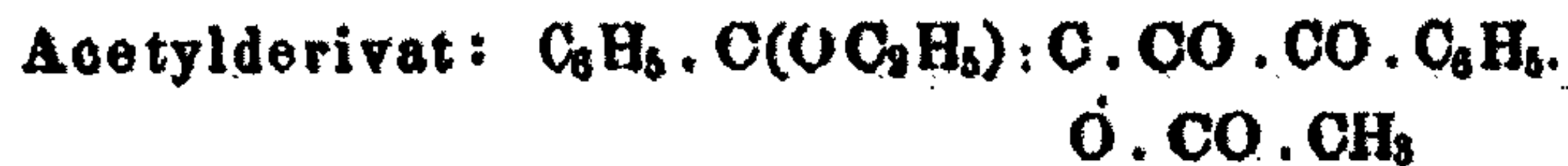
Die eben beschriebene Verbindung wurde fein gepulvert in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei sie sich mit grünlichgelber Fluorescenz löste. Die Lösung wurde in Eiswasser ausgezogen, und der dabei ausgeschiedene neue Körper aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}O_4$ .

Procente: C 72.97, H 5.41.

Gef. » » 72.70, » 5.75.

Schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Aether und den beiden ersten Lösungsmitteln bei der Siedehitze löslich. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in kurzen, monoklinen Prismen von gelber Farbe, die bei 137–138° schmelzen. Von verdünnter Kali- oder Natronlauge und Ammoniak wird er leicht gelöst und von Säuren nebst Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt. Ebenso wie die vorige Verbindung wird er von starker Salpetersäure zu einem amorphen Körper oxydirt. Sättigt man seine äthylalkoholische Lösung mit Salzsäuregas, so wird das Diäethylbenzoylformoïn wiedergewonnen.



Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf  $\alpha$ -Aethylbenzoylformoïn entstehen zwei verschiedene Körper. Wird das Rohproduct in nicht zu wenig Alkohol in der Wärme gelöst, so krystallisiren beim Erkalten zuerst kleine Mengen einer um  $134^\circ$  schmelzenden Verbindung aus, die aus Mangel an Material nicht näher untersucht wurde. Wird die Mutterlauge behutsam abgezogen, so krystallisirt das niedriger schmelzende Hauptproduct sofort aus und wird durch ein mehrmaliges Umkrystallisiren, bis sich der Schmelzpunkt auf  $114-115^\circ$  einstellt, gereinigt.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}O_5$ .

Procente: C 71.01, H 5.33.

Gef. » » 70.55, » 5.38.

Das Methylderivat krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schönen Prismen, die sich in heissem Alkohol, in Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroïn nur schwer lösen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es leicht verseift.



Schüttelt man das Diäthyl- und  $\alpha$ -Aethylbenzoylformoïn mit der berechneten Meng ein Wasser suspendirten Broms, so zerfließen sie sofort zu rothen Oelen (Dibromide?), die jedoch bald wieder erstarren. Das Endproduct bei der Einwirkung, welches sich in beiden Fällen als identisch erwies, wurde aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}BrO_4$ .

Procente: C 57.60, H 4.00, Br 21.33.

Gef. » » 57.61, » 4.53, » 21.09.

Der Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn nur sehr schwer löslich. Aus einer Mischung von den beiden letzten Flüssigkeiten krystallisirt er in sehr schönen glänzenden, hochgelben Tafeln oder Prismen, die bei  $101-102^\circ$  schmelzen. Der Körper krystallisirt auch sehr schön aus Alkohol, erleidet jedoch beim Kochen mit diesem Lösungsmittel eine geringe Zersetzung. Von Alkalien wird er nicht unmittelbar gelöst, aber beim Kochen damit wird es unter Abscheidung von einem Oele zersetzt, und die Lösung enthält reichliche Mengen von Bromwasserstoff und Benzoësäure. Der wahrscheinliche Reactionsverlauf bei der Bildung dieses Bromides ist in dem theoretischen Theile beschrieben.



Durch zweistündiges Kochen von  $\beta$ -Aethylbenzoylformoïn in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl.



Aus Alkohol krystallisirt der Körper in kleinen Krystallgruppen mit undeutlich ausgebildeten Individuen, die bei 105° schmelzen und leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwerer in Ligroin löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}O_4$ .

Procente: C 73.55, H 5.81.

Gef. » » 73.20, » 5.97.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung in das  $\alpha$ -Methylbenzoylformoin übergeführt, welches jedoch noch einer näheren Untersuchung bedarf.



Das Benzoylformoin wurde gegen 15 Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht, und der Ueberschuss an dem letzteren im Vacuum über Kali verdampft. Der schön krystallisirte Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich constant auf 158° einstellte.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{16}O_4$ .

Procente: C 68.18, H 4.55.

Gef. » » 68.00, » 4.65.

Ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroin löslich. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, aus farblosen Tafeln zusammengesetzten Rosetten.

Die Verseifung des Körpers durch alkoholische Salzsäure ist früher in dem theoretischen Theile beschrieben. Auch beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge wird er unschwer in Essigsäure und Benzoylformoin zerlegt.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte noch eine Verbindung isolirt werden, die in schönen glänzenden, bei 124—125° schmelzenden Prismen krystallisirt. Der Analyse zufolge erwies sich dieselbe als isomer mit dem vorigen Diacetat.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{16}O_6$ .

Procente: C 68.18, H 4.55.

Gef. » » 67.72, » 4.89.

Bei der geringen zu Gebote stehenden Quantität konnte der Körper nicht einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Upsala, Universitätslaboratorium. Februar 1894.

129. Martin Freund und Paul Beck: Zur Kenntniss  
des Aconitins.

[Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. März.)

Die ausserordentliche Giftigkeit des zur Familie der Ranunculaceae gehörenden, in Europa fast überall verbreiteten Sturmhuts (*Aconitum Napellus* L.) hat frühzeitig das Interesse der Chemiker sowohl wie der Physiologen erregt. Die mannigfachen Widersprüche, welche sich in den älteren Arbeiten über die Alkaloide der verschiedenen *Aconitum*-arten vorfinden, sind durch die neueren Untersuchungen Wright's<sup>1)</sup> wesentlich vermindert worden. Das krystallinische Aconitin, der wirksame Bestandtheil von *Aconitum Napellus* L. besitzt nach seinen Analysen die Formel



Es lässt sich nach Wright durch Abspaltung von einem Molekül Wasser in eine neue Verbindung von sehr ähnlichen Eigenschaften, das Apoaconitin



verwandeln. Durch Hydrolyse zerfällt das Aconitin in Benzoësäure und eine amorphe Base, das Aconin



Diese Angaben sind in der letzten Zeit von Dunstan<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern vollauf bestätigt worden. Nur wurde von ihnen für das Aconitin, und demzufolge auch für dessen Spaltungsproducte, die um zwei Wasserstoffatome reichere Formel



in Vorschlag gebracht, während Jürgens<sup>3)</sup> schon einige Jahre zuvor sich für die Zusammensetzung



entschieden hatte.

In Bezug auf die Hydrolyse gelangte Dragendorff<sup>4)</sup> zu einer anderen Anschauung. Nach Versuchen von Jürgens, die aber anscheinend nicht veröffentlicht worden sind, soll das Aconitin unter Abspaltung von Benzoësäure in Pikroaconitin und letzteres unter nochmaligem Verlust von Benzoësäure und Methylalkohol in Aconin übergehen.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1877. 143, 1878. 151. 318, 1879. 387.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, 271; 1892, 385, 395; 1893, 443, 991, 994. Proc. of Chem. Soc. 1894. 6.

<sup>3)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russland, 24, 721 ff.

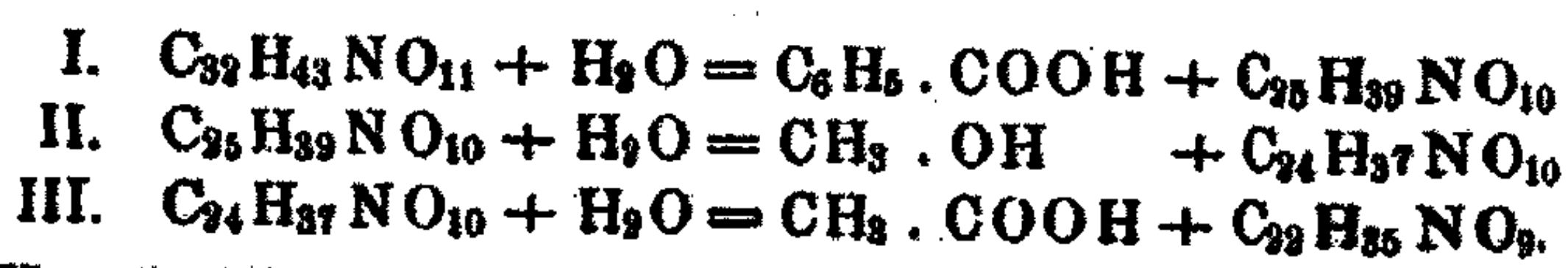
<sup>4)</sup> Pharm. Ztg. 1887, 542.



Eine dritte Ansicht über die Zusammensetzung und den Zerfall des Aconitins haben in jüngster Zeit Ehrenberg und Purfürst<sup>1)</sup> geäußert, welche dem Alkaloid die Formel



ertheilen und die Zerlegung desselben durch folgende Gleichungen darstellen:



Um die Widersprüche, welche sich in diesen Angaben vorfinden, aufzuklären, haben wir die Versuche der letztgenannten Forscher, mit Bewilligung derselben, wiederholt. Ueber die Resultate dieser Untersuchung ist von uns bereits kurzer Bericht erstattet worden<sup>2)</sup>; nachstehend lassen wir die experimentellen Angaben folgen.

#### Zusammensetzung des krystallisirten Aconitins und seiner Salze.

Das von uns verarbeitete Material, welches wir der Firma E. Merck in Darmstadt verdanken, bestand aus weissen, sechsseitigen Tafeln, die einen völlig einheitlichen Eindruck machten. Von den meisten Autoren wird der Schmelzpunkt bei 188—189°, von Ehrenberg und Purfürst bei 194° liegend angegeben; doch lässt sich derselbe nach der Schnelligkeit des Erhitzens auch bei einer etwas höheren oder niedrigeren Temperatur beobachten. Wir haben ihn bei schneller Temperatursteigerung gewöhnlich bei 197—198° beobachtet. Wir haben, da unsere mit dem Ausgangsmaterial angestellten Analysen zu unerwarteten Resultaten führten, eine grosse Anzahl von Bestimmungen ausgeführt, zu welchen die Präparate theils im Exsiccator, theils bei 80—90° getrocknet wurden.

|   | I.     | II.    | III.   | IV.    | V.     | VI.    | VII.   | VIII.  | IX.    | X.    |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| C | 63.73, | 63.96, | 63.50, | 63.92, | 63.56, | 63.89, | 64.08, | 63.78, | 63.80, | 63.37 |
| H | 7.35,  | 7.34,  | 7.37,  | 7.56,  | 7.29,  | 7.53,  | 7.8,   | 8.04,  | 7.62,  | 7.49  |

No. I—VIII sind mit dem nicht weiter gereinigten Alkaloid ausgeführt; zu IX diente einmal aus Alkoholäther umkrystallisirtes Präparat, während zu X ein gut krystallisirtes Aconitin, welches im Jahre 1891 von Trommsdorf in Erfurt bezogen worden war, benutzt wurde.

Diese Zahlen weichen von denen, die sich für die Wright'sche Aconitinformel,  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{NO}_{12}$  (C 61.39 H 6.67) berechnen, erheblich ab, nähern sich aber den Werthen, welche das Apoaconitin,  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_{11}$  (C 63.16 H 6.54) verlangt. Beide Verbindungen sind nach den Angaben von Wright sowohl im freien Zustande, wie in ihren

<sup>1)</sup> Journ. pr. Ch. 45, 604.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 433.

Salzen ausserordentlich ähnlich, so dass ihre Unterscheidung nur durch die Analyse möglich ist. Da Wright darauf aufmerksam gemacht hat, dass bei unvorsichtigem Verarbeiten der Aconitknollen das darin enthaltende Alkaloid partiell in die Apobase übergehen kann, so würden wir zu der Ansicht gelangt sein, dass unser Material aus dieser Verbindung bestände, wenn nicht die neueren Arbeiten von Dunstan in uns Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme erweckt hätten. Dunstan macht über die Salze des von ihm verarbeiteten Aconitins so genaue Angaben, dass wir auf Grund derselben die Frage, ob unsere Substanz die Apobase sei, leicht mussten entscheiden können. Wir waren nicht wenig erstaunt, zu finden, dass die von uns bereiteten Salze mit den von Dunstan beschriebenen identisch sind. Da das Aconitin, welches Dunstan zu seinen Versuchen gedient hat, von Tutten<sup>1)</sup> krystallographisch untersucht worden ist, haben wir Herrn Privatdocenten Dr. Hermann Traube ersucht, unser Material, welches einmal aus Alkoholäther umkrystallisiert worden war, zu messen (dasselbe hatte zur Analyse No. IX gedient). Hr. Dr. Traube, welchem wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten, theilt uns über die Resultate seiner Untersuchung Folgendes mit:

»Die wasserhellen, millimetergrossen Kryställchen gleichen den von Tutton untersuchten, sie zeigen die Formen (100), (010), (110), (120), (121), (101), sowie bisweilen eine nicht bestimmbare Brachypyramide, welche nur mit vier Flächen, als Sphenoïd, auftritt.

|         | Gemessen | Gemessen<br>(Tutton) | Berechnet |
|---------|----------|----------------------|-----------|
| 110:100 | 28° 56'  | 28° 44'              | 28° 37'   |
| 010:120 | 42° 16'  | 42° 53'              | 42° 30'   |
| 121:121 | 65° 2'   |                      |           |
| 121:101 | 32° 8'   | 32° 18'              | 32° 17'   |
| 121:121 | 58° 51'  | 58° 35'              | 58° 42'   |
| 110:120 | 46° 32'  | 46° 37'              | 46° 40'   |

Auch die optischen Eigenschaften stimmen mit den von Tutton angegebenen überein. —

Hiernach kann ein Zweifel darüber, dass Dunstan und wir ein und dasselbe Material in Händen gehabt haben, nicht mehr bestehen.

Während aber Dunstan aus seinen Analysen die Zusammensetzung  $C_{33}H_{45}NO_{12}$  herleitet, stellen wir auf Grund der weiter oben mitgetheilten Analysenergebnisse unter Berücksichtigung der Resultate, welche bei der Untersuchung der Salze und Spaltungsproducte erhalten worden sind, die neue Formel  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  (ber. C 63.25, H 7.28) auf.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, 288.



Dunstan behauptet, dass sein Aconitin mit demjenigen Wright's identisch sei, aber da seine Beweise nur in den analytischen Ergebnissen bestehen und die letzteren zweifellos unrichtig sind, so ist diese Frage noch eine offene.

Wenn man die überaus grosse Aehnlichkeit, welche das Aconitin und das Apoaconitin besitzen sollen, ins Auge fasst und die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung berücksichtigt, so wird man sich der Vermuthung nicht erwehren können, dass Wright ebenso wie später Dunstan durch eine Anzahl falsch ausgefallener Analysen zur Annahme zweier gesonderter Körper geführt worden ist. Solange für die Existenz des Apoaconitins nicht neue Beweise beigebracht worden sind, behaupten wir, dass das in den Napellus-Knollen enthaltene Aconitin die Zusammensetzung



besitzt, und dass das sogenannte Apoaconitin überhaupt nicht existirt<sup>1)</sup>.

Als eine vom Aconitin verschiedene Base findet sich in der Literatur das sogenannte Japaconitin verzeichnet, welches von Paul und Kingzett<sup>2)</sup> aus japanischen Aconitknollen isolirt und von Wright und Luff<sup>3)</sup> näher untersucht worden ist. Die letztgenannten Forscher ertheilen dem Japaconitin auf Grund eines reichen Analysenmaterials die Formel



deren Werthe (C 63.67 H 7.07) mit denen, welche die Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$  erfordert, beinahe zusammenfallen. Das sonstige Verhalten des Japaconitins, zumal seine Unfähigkeit, eine Apobase zu bilden, stimmt mit dem des von uns verarbeiteten Alkaloides vollkommen überein. Wir haben daher im Anfang der Untersuchung geglaubt, dass unser Aconitin und somit auch dasjenige von Dunstan vielleicht aus japanischen Knollen hergestellt worden sei. Diese Vermuthung ist nach Mittheilung der Merck'schen Fabrik für unser Präparat vollkommen ausgeschlossen. Wir zweifeln daher nicht, dass Japaconitin und Aconitin, wie dies auch schon von anderer Seite ausgesprochen worden ist<sup>4)</sup>, identische Körper sind. Eine Untersuchung, welche dies völlig sicher stellen soll, ist bereits im Gange.

Um für unser Material eine so complicirte Formel, wie sie das Japaconitin besitzen soll, auszuschliessen, haben wir (in Benzollösung) eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt, welche den Mittelwerth ergab 663 (ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$  : 645).

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber Mandelin, (Arch. Pharm. [3] 28, 97 ff.) der sich ebenfalls gegen die Existenz der Apobase ausgesprochen hat.

<sup>2)</sup> Pharm. Journ. Trans. 1877, 172.    <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1879, 387.

<sup>4)</sup> Lubbe, Chem. Centralbl. 1890, 148.

Das Aconitin enthält nach Ehrenberg und Purfürst vier, durch Jodwasserstoff abspaltbare Methylgruppen in Form von Methoxyl. Wir können diese Angabe vollauf bestätigen.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{38}NO_7(OCH_3)_4$ .

Procente:  $CH_3$  9.3.

Gef. » » 9.76, 9.39.

Goldsalz,  $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4$ . Der Schmelzpunkt des Goldsalzes hängt, wie Dunstan angegeben hat, von dem Lösungsmittel ab, aus welchem die Krystallisation erfolgt. Dunstan unterscheidet drei isomere Modificationen, von denen wir die aus wässrigem Aceton oder verdünntem Alkohol krystallisierende, bei  $135^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Verbindung, und die aus absol. Alkohol krystallisirte bei  $152^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Verbindung zur Vergleichung herangezogen haben.

#### $\beta$ -Modification.

Wir haben 3 g Aconitin in ganz verdünnter Salzsäure in der Kälte gelöst und in zwei Fractionen mit Goldechlorid gefällt. Beide Fractionen, gut abgesogen und im Exsiccator vollständig getrocknet, zeigen übereinstimmend folgende Erscheinung. Befeuchtet man sie mit absolutem Alkohol, so entsteht eine syrupöse, honigartige Flüssigkeit, die alsbald zu einer Krystallmasse erhärtet. Bringt man durch Zusatz von etwas mehr Alkohol und Erhitzen das Goldsalz in Lösung, so scheidet sich beim Erkalten ein Brei von prachtvollen goldgelben Nadeln ab. Dieselben haben lufttrocken den Schmp.  $134-135^\circ$ , also denselben, welchen Dunstan und Ince<sup>1)</sup> zuerst für das Goldsalz angegeben haben. Bleibt das so bereitete Aurochlorat längere Zeit im Exsiccator, oder erhitzt man es etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $100^\circ$ , so verliert es Alkohol und schmilzt dann bei  $151-152^\circ$ . Zur Analyse diente ein zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirtes, 24 Stdn. im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes Präparat vom Schmelzpunkt  $135^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4 + C_2H_6O$ .

Procente: C 41.90, H 5.23, Au 19.1,  $C_2H_6O$  4.46.

Gef. » » 42.08, » 5.44, » 19.3, » 3.74.

Auch die bei  $100^\circ$  getrocknete, bei  $151^\circ$  schmelzende Substanz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4$ .

Procente: C 41.42, H 4.87, Au 20.00.

Gef. I. » » 41.48, » 5.00, » 19.91.

» II. » » 41.71, » ?) » 19.96.

Ber. für  $C_{33}H_{43}NO_{11} \cdot HAuCl_4$ .

Procente: C 40.86, H 4.51, Au 20.33.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 59, 277.

<sup>2)</sup> Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.



Wir haben ferner noch ein Präparat analysirt, welches aus amorphem, gut getrocknetem Goldsalz durch Krystallisation aus Methylalkohol gewonnen war. Dasselbe bestand aus prachtvollen Nadeln, welche, obwohl sie Methylalkohol enthielten, von vornherein bei 151—152° schmolzen. Die lufttrockene Substanz wurde zur Analyse bei 105° getrocknet, wobei ein Gewichtsverlust von 2.2 pCt. eintrat.

Analyse: Gef. Procente: C 41.65, H 5.22, Au 19.66, 19.99.

Es ist bemerkenswerth, dass Dunstan und Ince bei sieben Analysen des Goldsalzes ( $\beta$ -Modification) zu genau denselben Werthen gelangt sind. Sie weisen auch darauf hin, dass diese Zahlen mit ihrer Aconitformel nicht in Einklang stehen, glauben aber die Abweichung der Unreinheit ihrer Präparate zuschreiben zu müssen.

Wir haben aus 2 g des bei 151—152° schmelzenden Goldsalzes das Aconitin in der von Dunstan und Ince beschriebenen Weise regenerirt und die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrannt.

Analyse: Gef. Procente: C 63.15, H 8.20.

#### $\alpha$ -Modification.

Wir haben sowohl die von Dunstan beschriebenen, aus verdünntem Alkohol sich absondernden rechteckigen Platten, wie auch die aus wässrigem Aceton krystallisirenden Nadeln beobachtet. Beide Formen schmolzen bei 135—136°. Während die ebenfalls bei 135° schmelzenden, alkoholhaltigen Krystalle der  $\beta$ -Modification durch kurzes Trocknen bei 90—100° den Schmelzpunkt auf 152° erhöhen, ist dies bei der  $\alpha$ -Verbindung nicht der Fall. Dieselbe enthält 3 Moleküle Krystallwasser (ber.  $3\text{H}_2\text{O} = 5.19$  pCt.), welches erst bei 110 bis 115° langsam entweicht (gef. 4.59 : 5.3 pCt.). Die trockene Substanz ergab:

Gef. Procente: C 41.93, H 4.97, Au 20.02.

Das bis zur Constanz getrocknete Präparat schmolz nicht bei 151—152°, sondern bei 145°, wahrscheinlich hatte es sich ein wenig zersetzt.

Nitrat.  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11} \cdot \text{HNO}_3$ . Das durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Nitrat ist wiederholt beschrieben, aber niemals verbrannt worden. Wir haben verschiedene, durch Krystallisation aus warmem Wasser gereinigte Präparate analysirt. Das Salz verwittert schon an der Luft; es wurde zur Analyse erst im Vacuum, dann bei 105° getrocknet und verlor 8.27; 8.09 pCt. an Gewicht (ber. für  $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 8.1 pCt.).

I. II. III. IV. V. VI. VII. VIII.

Gef. Proc.: C 57.24, 57.15, 57.51, 57.34, 57.27, 57.44, 57.48, 57.92.

» » H 6.73, 6.92, 7.13, — 7.07, 6.73, 6.91, 6.9.

Zur Entscheidung zwischen den Formeln  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{NO}_{11}$  und  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$  tragen die Analysen des Nitrats wenig bei.

Ber. für  $C_{33}H_{43}NO_{11} \cdot HNO_3$ . Proc.: C 57.22, H 6.36.

» »  $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HNO_3$ . » » 57.62, » 6.78.

Das getrocknete Salz fängt bei  $160^\circ$  an sich gelb zu färben und zersetzt sich zwischen  $190-200^\circ$ .

**Bromhydrat.** Wir haben das Salz durch Auflösen der Base in ganz verdünnter kalter Essigsäure und Zusatz von Bromkalliumlösung bereitet. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei prachtvoller, dünner rhombischer Tafeln, welche, bei  $100^\circ$  getrocknet, den von Dunstan und Umuey<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt  $163^\circ$  zeigten. Das Salz eignet sich nicht besonders zur Analyse; es scheint selbst bei  $120-125^\circ$  noch etwas von seinem Krystallwasser zurückzuhalten.

Ber. für  $C_{33}H_{43}NO_{11} \cdot HBr$ . Proc.: C 55.77, H 6.19, Br 11.26,

» »  $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HBr$ . » » 56.19, » 6.61, » 11.01,

Gef. » » 55.65, 55.74, » 6.92, 6.69, » 10.9, 11.2.

Präparate, welche bei  $130-140^\circ$  getrocknet waren, ergaben höhere Kohlenstoffzahlen; doch tritt bei dieser Temperatur schon gelinde Zersetzung ein.

Gef. Proc.: C 55.99, 56.11, 56.58, H 6.48, 6.53, 6.74.

Das Aconitin, welches durch Zersetzung des bei  $163^\circ$  schmelzenden Bromhydrats mittels Natriumbicarbonat und Ausschütteln mit Aether gewonnen war, ergab bei der Analyse folgende Zahlen.

Gef. Proc.: C 63.13, 63.44, H 7.68, 7.5.

#### Spaltung des Aconitins durch Kochen mit Wasser.

50 g fein gepulvertes Aconitin wurden in fünf Portionen zu 10 g mit je 200 ccm Wasser nach der Vorschrift von Ehrenberg und Purfürst unter Rückfluss 6-7 Stunden gekocht, nach welcher Zeit klare Lösung entstanden war. Die Flüssigkeit reagiert nur sehr schwach sauer. Der Inhalt eines Kolbens wurde unter Ersetzung des verdampfenden Wassers der Destillation unterworfen und letztere, nachdem etwa 200 ccm übergegangen waren, unterbrochen, obgleich das Destillat immer noch schwach sauer reagierte.

Zur Neutralisation der übergegangenen Säure (Essigsäure) wurden nur 13 ccm  $\frac{1}{10}$  n - Kalilauge verbraucht.

Der Inhalt aller fünf Kolben wurde nunmehr vereinigt und etwa auf ein Viertel des Volumens eingedampft. Nach 12stündigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit mit prachtvollen Nadeln erfüllt (12 g Product A), welche abfiltriert wurden.

Das Filtrat wurde weiter eingedampft und ergab bei mehrtägigem Stehen eine neue Krystallisation (14.4 g Product B), die sich schon bei oberflächlicher Betrachtung verschieden von der vorigen erwies.

Das Filtrat wurde nunmehr mit Aether überschichtet, tropfenweise Soda zugefügt, solange noch ein Niederschlag entstand und

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1892, 360.



letzterer stets sofort in den Aether geschüttelt. Die ätherische, mit Wasser gewaschene Lösung hinterliess 7.4 g vacuumtrockne Substanz (Product C).

Die nach dem Ausschütteln verbleibende alkalische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich ein braunes Oel abschied. Nachdem die ganze Masse vorsichtig bis fast zur Trockne gebracht worden war, wurde sie wiederholt mit Chloroform ausgezogen, wobei ein Rückstand (Product D) verblieb.

Die Chloroformlösung hinterliess 14 g einer festen Substanz (Product E).

Product A. Die schönen Nadeln, aus welchen das Product A besteht, sind von Ehrenberg und Purfürst als ein Gemisch der Benzoate zweier Basen angesprochen worden. Wir halten die Substanz für einheitlich und betrachten sie als Picroaconitinbenzoat. Aus der Menge des gebildeten Benzoats ist zu ersehen, dass beim Kochen des Aconitins mit Wasser nur etwa 25 pCt. des Alkaloids unter Abspaltung von Benzoësäure zerfallen. Die Hauptmenge spaltet sich in Essigsäure und Picroaconitin. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, lässt sich aber aus heissem Wasser, besser aus verdünntem Alkohol oder Aceton umkrystallisiren und schmilzt dann glatt bei 203—204°. Präparate verschiedener Darstellung, bei 110° bis zur Constanz getrocknet, ergaben Zahlen, welche die von uns angenommene Formel  $C_{33}H_{45}NO_{10} \cdot C_6H_5 \cdot COOH$  bestätigen.

Ber. Proc.: C 64.55, H 7.03, N 1.9.  
Gef. » » 64.5, 64.64, 64.59, » 7.4, 7.3, 7.16, » 2.09.

Bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel haben Ehrenberg und Purfürst bei zwei Analysen 8 pCt. Methyl gefunden; wir fanden

Analyse: Ber. für 4  $CH_3$  in  $C_{33}H_{45}NO_{10}$ .  
Procente: 8.27.  
Gef. » 8.36.

Suspendirt man das Salz (2 g) in Wasser (10 ccm) und fügt verdünnte Schwefelsäure (3 ccm) hinzu, so entsteht zuerst eine klare Lösung, aus welcher sofort Benzoësäure auskrystallisirt. Letztere wurde mit Aether ausgeschüttelt.

Analyse: Ber. für  $C_{33}H_{45}NO_{10} \cdot C_7H_6O_2$ .  
Procente:  $C_7H_6O_2$  16.8.  
Gef. » 17.2, 17.34.

Das Benzoat vom Schmp. 203—204° entsteht auch, wenn man Aconitin mehrere Stunden mit 50proc. Alkohol kocht.

Pikroaconitin. Die so erhaltene schwefelsaure Lösung wurde vorsichtig mit Soda alkalisch gemacht, dreimal mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung erst mit Wasser gewaschen und dann freiwillig verdunstet. Es hinterbleibt dabei ein farbloser Firniss, welcher beim Stehen im Vacuum sich in eine feste Masse verwandelt.

Ehrenberg und Purfürst haben in der so bereiteten Substanz, welche sie Napellin nennen, 10.12 pCt. durch Jodwasserstoff abspaltbares Methyl gefunden (Ber. f. 4 C<sub>3</sub> in CH<sub>33</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>10</sub> 9.9 pCt.); wir fanden bei einem anscheinend nicht völlig getrockneten Präparat 9.06 pCt.

Die von Ehrenberg und Purfürst als Pikroaconitin bezeichnete Substanz, welche sie durch Ausziehen der zur Trockne gebrachten alkalischen Lösung mit Aether erhielten, war jedenfalls mit Aconin verunreinigt und lieferte deshalb jenen Forschern höhere Methylzahlen.

Die freie Base ist ein schneeweisses, leicht zerreibliches, amorphes Pulver, welches das dem Aconitin charakteristische Prickeln nicht mehr zu erzeugen vermag. Es schmilzt vacuumtrocken gegen 125° unter Aufschäumen, entspricht somit vollkommen der Beschreibung, welche Dunstan von seinem Isaconitin giebt (Journ. chem. Soc. 1893, 445).

In Wasser ist es wenig, in Alkohol leicht löslich. Krystallisationsversuche verliefen resultatlos. Die vacuumtrockne Substanz wurde zur Analyse bei 105–110° bis zur Constanz getrocknet, wobei noch ein kleiner Gewichtsverlust eintrat. Die so getrocknete Substanz fängt bei etwa 150° an weich zu werden und schmilzt dann schlecht zwischen 150–163°.

Analyse: Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>10</sub>.

|      |                    |               |
|------|--------------------|---------------|
|      | Procente: C 63.68, | H 7.46,       |
| Gef. | » » 63.78, 63.90,  | » 7.65, 7.86. |

Fügt man zur Lösung des freien Pikroaconitins in ganz verdünnter, Essigsäure etwas benzoësaures Ammon, so scheidet sich sofort das oben beschriebene Benzoat aus, welches nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Pikroaconitibromid. Zersetzt man das Benzoat, wie oben beschrieben, mit verdünnter Schwefelsäure und setzt zu der Lösung, nach Entfernung der Benzoëssäure, Bromkalium hinzu, so beginnt sehr bald die Abscheidung schöner, derber Nadeln, die nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 282°, also ebenso wie Dunstan's Isaconitinbromid, schmelzen. Das Salz, welches kein Krystallwasser enthält, wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

Analyse: Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>10</sub>.HBr.

|      |                          |                     |                 |
|------|--------------------------|---------------------|-----------------|
|      | Procente: C 56.14,       | H 6.73,             | Br. 11.69.      |
| Gef. | » » 56.28, 56.55, 55.89, | » 6.84, 6.92, 7.06, | » 11.94, 11.64. |

Das Bromid lässt sich auch aus der freien Säure durch Verreiben mit verdünnter Bromwasserstoffsäure bereiten und hat dann denselben Schmelzpunkt.

Pikroaconitinchlorid. Um unsere Substanz mit Dunstan's Isaconitin noch weiter zu identificiren, haben wir auch das Chlor-



hydrat dargestellt. Wird dasselbe durch Verreiben der Base mit verdünnter Salzsäure in der Kälte bereitet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so schmilzt es bei  $217^{\circ}$  unter Zersetzung. Löst man dieses Salz in starker, heisser Salzsäure auf, so erhält man Krystalle, welche gegen  $270^{\circ}$  schmelzen und durch Kochen mit Wasser wieder in die niedrig schmelzende Modification übergeführt werden können. Das bei  $217^{\circ}$  schmelzende Salz wurde mit saurer Goldchloridlösung gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und erst im Vacuum, dann bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{46}NO_{10} \cdot H Au Cl_4$ .  
 Procente: Au 20.89.  
 Gef. » » 20.86.

Das so erhaltene, amorphe Goldsalz schmolz schlecht zwischen  $125-135^{\circ}$ . Durch langsames Verdunsten seiner alkoholischen Lösung konnte die von Dunstan und Harrison beschriebene farblose, bei  $204^{\circ}$  schmelzende Verbindung nicht erhalten werden. Ob letztere bei Anwendung von neutraler Goldchloridlösung gebildet wird, haben wir nicht weiter untersucht.

Pikroaconitinjodhydrat. Der Schmelzpunkt des Isaconitinjodhydrats wird von Dunstan und Harrison bei  $246^{\circ}$  liegend angegeben. Wir haben das bei  $282^{\circ}$  schmelzende Bromhydrat in verdünntem Alkohol gelöst, Jodkalium zugefügt und das beim Stehen sich ausscheidende Jodid einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Prachtvolle, weisse Krystalle, die bei  $201-202^{\circ}$  erweichen, bei  $204-205^{\circ}$  glatt schmelzen. Die lufttrockene Substanz verlor bei  $110^{\circ}$  4.25 resp. 3.7 pCt. an Gewicht.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{46}NO_{10} \cdot HJ$ .  
 Procente: J 17.31.  
 Gef. » » 17.30.

Pikroaconitinnitrat. Das Nitrat ist ebenfalls schwer löslich; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in derben Säulen, welche bei etwa  $210^{\circ}$  sich gelb färben und zwischen  $240-250^{\circ}$  sich zersetzen.

#### Product B.

Das Product besteht der Hauptmenge nach aus Pikroaconitinacetat neben wenig Benzoat. Der Gehalt an Essigsäure giebt sich deutlich beim Uebergiessen mit Schwefelsäure zu erkennen. Beim Verreiben mit lauwarmem Wasser blieb das Benzoat ungelöst zurück; aus dem Filtrat liess sich mit Bromkalium das bei  $282^{\circ}$  schmelzende Bromhydrat, mit benzoösäurem Ammon das bei  $203-204^{\circ}$  schmelzende Benzoat herstellen. Zum Nachweis der Essigsäure wurde die wässrige Lösung mit Soda übersättigt und — nachdem die Base mit Aether

angeschüttelt worden war — zur Trockne gebracht. Dieser Trockenrückstand wurde zusammen mit dem Product D auf Essigsäure verarbeitet.

Zu diesem Zwecke wurde die Masse in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit etwas Aether durchgeschüttelt, welcher noch eine geringe Menge Benzoesäure aufnahm.

Nach Verjagen des gelösten Aethers wurde, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so lange destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte. Das Destillat wurde mit Ammoniak neutralisirt, stark eingedampft und mit Silbernitrat gefällt. Beim Umkrystallisiren des Silbersalzes aus heissem Wasser trat — wie auch Ehrenberg und Parfürst angeben — partielle Reduction ein. Die vom abgeschiedenen Silber abfiltrirte Lösung lieferte graue, glänzende Nadeln, deren Hauptmenge leider durch einen Unfall verloren ging, sodass die Menge der erhaltenen Essigsäure nicht festgestellt werden konnte.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_5\text{CO}_2\text{Ag}$ .

Procente: Ag 64.67.

Gef. » » 65.2.

Wir sind der Ansicht, dass die der Essigsäure beigemengte, reducirende Verbindung von einer Zersetzung der kleinen Menge organischer Substanz herrührt, welche in dem zur Darstellung der Essigsäure dienenden Material vorhanden ist.

Die von Ehrenberg und Parfürst zuerst constatirte Abspaltung von Essigsäure ist neuerdings auch von Dunstan (Proceed. Chem. Soc. 1894, 6) bestätigt worden.

#### Product C.

Product C erwies sich als Pikroaconitin anscheinend verunreinigt mit etwas Aconitin, da es noch starkes Prickeln zu erzeugen vermochte.

#### Product F.

Die Lösung, welche zur Darstellung des Productes F diente, sollte, wenn die früher von uns entwickelten Anschauungen richtig sind, das nach der Gleichung:



zu erwartende Acetylaconin enthalten. Da jene alkalische Lösung zur Trockne eingedampft wurde, so war von vornherein zu erwarten, dass in dem Product F nicht die Acetylverbindung, sondern das freie Aconin vorliege. Da es Dunstan und Passmore vor einiger Zeit gelungen ist (Journ. Chem. Soc. 1892, 397) das Wright'sche Aconin in das gut krystallisirende Chlorhydrat zu verwandeln, so haben wir, um die Identität



des von uns erhaltenen Productes F mit dem Aconin darzuthun, dasselbe in Wasser gelöst, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt und eingedampft. Es entwich dabei etwas Chloroform; ausserdem trat unverkennbar der Geruch nach Essigsäure auf. Die syrupdicke Flüssigkeit erstarrte zu einem dicken Brei von Krystallen, welche auf Thon getrocknet und nochmals in Wasser gelöst wurden. Die stark eingedampfte Flüssigkeit ergab prächtige weisse Krystalle, anscheinend Rhomboëder, mit stark glänzenden Flächen. Dieselben wurden herausgefischt und auf Thon getrocknet; die Mutterlange lieferte weitere Mengen eines ebenfalls noch sehr reinen Materials.

Das lufttrockne Salz fängt bei  $160^{\circ}$  an zusammen zu sintern und schmilzt gegen  $175^{\circ}$  unter Aufschäumen. Die bei  $120^{\circ}$  getrocknete Substanz wird erst gegen  $175^{\circ}$  weich und verwandelt sich zwischen  $175-183^{\circ}$  allmählich in eine halb feste, durchsichtige Masse, welche gegen  $190^{\circ}$  unter Aufschäumen sich in eine Flüssigkeit verwandelt. Letztere erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Wie im Schmelzpunkt, so entspricht auch in seinem sonstigen Verhalten unser Salz ganz der Beschreibung, welche Dunetan und Passmore vom Aconinchlorhydrat gegeben haben. Wir zweifeln daher nicht an der Identität beider Producte. Während aber die englischen Forscher dem Aconinchlorhydrat die Formel



ertheilen, führen unsere Analysen des getrockneten Salzes zur Zusammensetzung



0.5312 g exsiccatorgetrocknete Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  0.0142 (2.67 pCt.).  
Gesamtverlust der noch bei  $120^{\circ}$  getrockneten Substanz 0.0288 g (5.32 pCt.).

Das Salz war anscheinend schon etwas verwittert, da sich für  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot NCl \cdot 2H_2O$  6.29 pCt.  $H_2O$ , für  $1\frac{1}{2} H_2O$  hingegen nur 4.8 pCt. berechnen. Dieses Präparat ergab bei der Verbrennung

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: C 53.33, H 8.00.

Gef. » » 53.70, » 8.07.

0.2298 g trockne Substanz gaben 0.4725 g  $CO_2O$ . 1652  $H_2O$ .

0.2643 g trockne Substanz gaben 0.0719 g AgCl.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl$ .

Procente: C 56.02, H 7.80, Cl 6.62.

Gef. » » 56.08, » 7.99, » 6.73.

Das Aconin enthält ebenso wie das Pikroaconitin noch sämtliche vier im Aconitin vorhandenen, durch Jodwasserstoff abspaltbaren Methylgruppen.

Analyse: Ber. für 4  $CH_3$  in  $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl$ .

Procente:  $CH_3$  11.2.

Gef. » » 10.9.

Wir möchten noch bemerken, dass aus der wässrigen Lösung unseres Salzes durch 30procentige Kali- oder Natronlauge ein weisser, amorpher Niederschlag ausgefällt wird.

#### Darstellung von Aconin aus Pikroaconitin.

Isaconitin zerfällt in Benzoësäure und Aconin (Journ. chem. Soc. 1893, 448); zum weiteren Nachweis der Identität von Isaconitin und unserem Pikroaconitin wurden 2 g desselben mit 20 ccm einer gesättigten alkoholischen Kalilösung 2—3 Stunden gekocht. Die vom Alkohol befreite, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung gab an Aether 19.6 pCt. Benzoësäure ab (ber. 20.23 pCt.). Die schwefelsaure Lösung wurde genau neutralisirt, zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten hinterblieb ein Salz, welches alle vorher für das Aconinchlorhydrat beschriebenen Eigenschaften besass. Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° 2.82 pCt, bei 120° im Ganzen 5.8 pCt. an Gewicht.

0.2164 g der trocknen Substanz gaben 0.4476 g CO<sub>2</sub>, 0.1582 H<sub>2</sub>O.  
Gef. Procente: C 56.41, H 8.12.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pikroaconitin.

2 g der Base wurden etwa 15 Minuten mit 5 ccm Essigsäureanhydrid gekocht, Wasser hinzugefügt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch; aus heissem, absolutem Alkohol erhält man Säulen, die bei 255—256° schmelzen. Dieselben wurden bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>10</sub>.COCH<sub>3</sub>.

Procente: C 63.25, H 7.28.

Gef. » » 63.37, » 7.31.

Der Alkohol, welcher zum Anreiben des Aetherrückstandes diente, enthält ein amorphes Product, welches noch nicht näher untersucht ist.

Nachschrift. In der letzten Nummer des Pharmaceut. Journ. and Trans. 1894, 735 befindet sich eine Notiz des Hrn. Dunstan, welche sich mit unserer vorläufigen Mittheilung über das Aconitin (diese Berichte 24, 433) beschäftigt. Hr. Dunstan äussert darin die Ansicht, dass mit dem Nachweis von Essigsäure unter den Spaltungsproducten auch der Schluss gezogen werden musste, Aconitin sei Acetylbenzoylaconin, das sogenannte Isaconitin Benzoylaconin. Hierzu möchte ich bemerken, dass der Nachweis der Essigsäure bereits im Jahre 1892 von Ehrenberg und Purfürst mit Sicherheit erbracht worden ist, Hr. Dunstan also sehr wohl in der Lage gewesen wäre, jenen Schluss früher zu ziehen. Ich will auf diesen



Punkt nicht weiter eingehen, bevor ich aus der demnächst erscheinenden, ausführlichen Publication ersehen habe, wie Hr. Dunstan mit seinen bisher vertretenen Formeln sich die Hydrolyse des Aconitins erklärt.

Was die Ansicht des Hrn. Dunstan betrifft, es sei unhöflich gewesen, ihn nicht von unseren Versuchen in Kenntniss zu setzen, möchte ich bemerken, dass wir uns von jedem Eingriff in sein Arbeitsgebiet vollkommen fern gehalten und nur die Versuche von Ehrenberg und Purfürst wiederholt und ergänzt haben. Wenn wir auch dabei dazu gelangt sind, die Richtigkeit der Wright'schen Formeln anzuzweifeln, so war ich doch nicht im geringsten verpflichtet, dies Hrn. Dunstan mitzuthellen.

Freund.

130. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 8. März.)

[V. Mittheilung.]

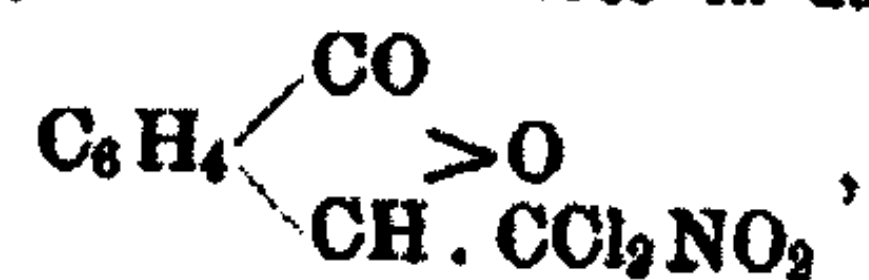
Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Monochlor-, Monobrom- und Dichlor- $\beta$ -naphthochinon.

Von Th. Zincke und W. Schmidt.

Wie die Versuche über die Einwirkung von Chlorkalk auf Nitro- $\beta$ -naphthochinon<sup>1)</sup> zeigen, beeinflusst der Eintritt negativer Gruppen in das Molekül des  $\beta$ -Naphthochinons den Verlauf dieser Reaction ganz bedeutend. Während aus dem  $\beta$ -Naphthochinon<sup>2)</sup> die beiden folgenden Verbindungen entstehen:



geht das Nitro- $\beta$ -naphthochinon über in das Lacton



welches durch Oxydation der zunächst entstehenden Säure:



sich bildet<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 268, 304.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1168.

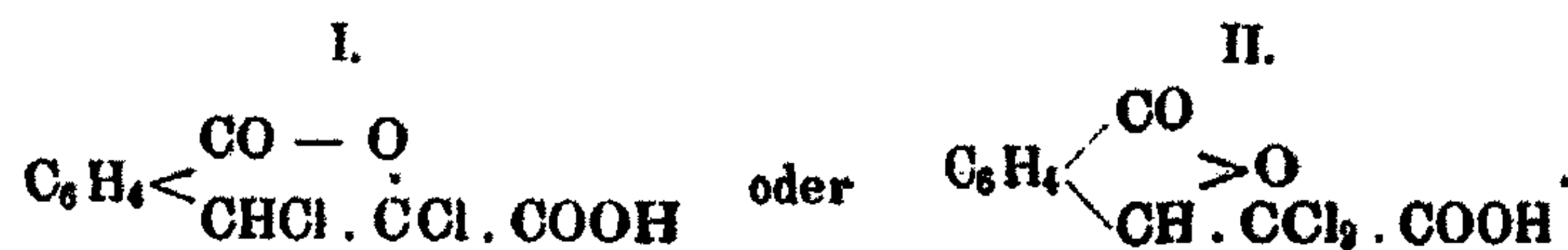
<sup>3)</sup> Ein Derivat dieser Säure:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CCl}_2\text{NO}_2 \end{array}$  bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkalk auf die Methylalkoholverbindung des Nitro- $\beta$ -naphthochinons (Ann. d. Chem. 278, 190).

Diese Beobachtungen haben uns veranlasst, noch andere Substitutionsproducte des  $\beta$ -Naphthochinons in gleicher Weise mit Chlorkalk zu behandeln; ausnahmslos ist der Verlauf der Reaction ein anderer, als beim  $\beta$ -Naphthochinon selbst, in keinem Falle haben wir beispielsweise Producte beobachten können, bei deren Bildung die Addition von 2 OH eine Rolle gespielt hätte, wohl aber lässt sich die Addition von Cl . OH nachweisen.

Die in Anwendung gezogenen Derivate sind: Monochlor-, Dichlor- und Monobrom- $\beta$ -naphthochinon. Das Monochlor- $\beta$ -naphthochinon geht unter dem Einfluss von Chlorkalk der Hauptmenge nach über in eine Säure  $C_{10}H_6Cl_2O_4$ , welche einbasisch ist, bei der Reduction aber die zweibasische *o*-Hydrozimmtcarbonsäure,



gibt, woraus folgt, dass in ihr das  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton einer gechlorten Oxyhydrozimmtcarbonsäure vorliegt:



Im Hinblick auf das Verhalten des  $\beta$ -Naphthochinons, welches durch Chlorkalk in das  $\delta$ -Lacton  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{O} \\ \text{<} \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$  übergeführt wird, erscheint Formel I als die wahrscheinlichere. Das Verhalten der gechlorten Säure spricht aber sehr zu Gunsten der Formel II; wir sind geneigt, diese für die richtige zu halten.

Beim Behandeln mit Baryt tauscht die fragliche Säure beide Chloratome gegen ein Atom Sauerstoff aus; es entsteht die einbasische Ketonsäure  $C_{10}H_6O_5$ , welche ihrerseits leicht durch Oxydation unter Abspaltung von  $CO_2$ , in die ebenfalls einbasische Säure  $C_9H_6O_4$  übergeht, durch weitere Oxydation liefert sie Phtalsäure  $C_8H_6O_4$ .

Die Säuren  $C_{10}H_6O_5$  und  $C_9H_6O_4$  zeigen das Verhalten von Lactonsäuren, sie werden infolgedessen durch die Formeln:

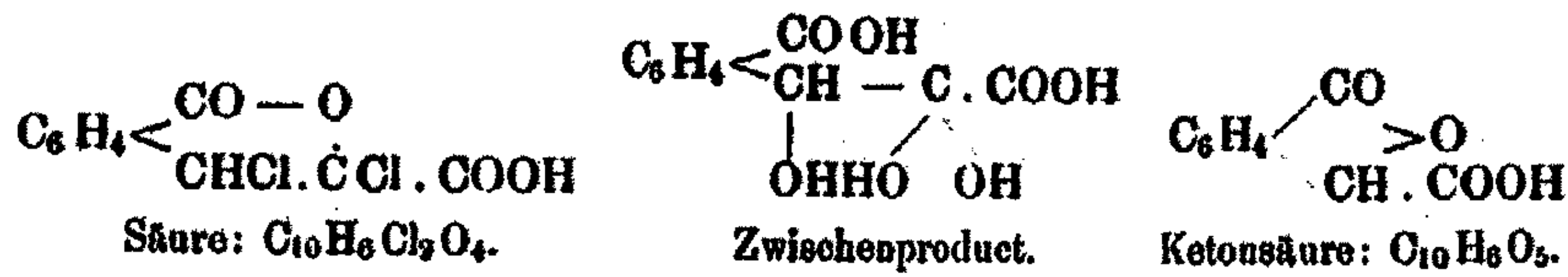


auszudrücken sein, eine andere Constitution erscheint uns nicht denkbar, um so weniger als die Säure IV bei der Reduction Homophtalsäure  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{<} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$  giebt.

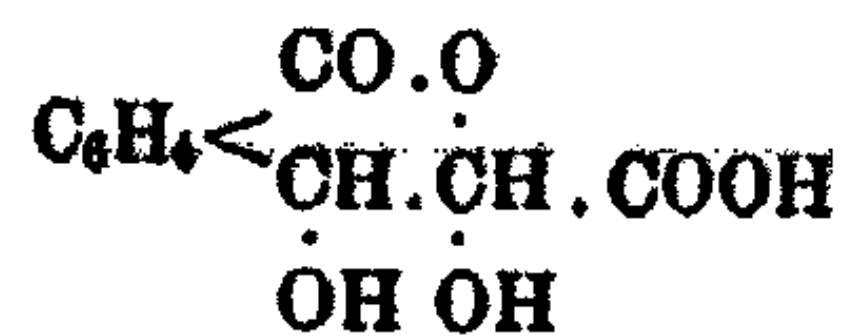
Die Bildung der Ketonsäure (III) und der Säure  $C_{10}H_6Cl_2O_4$  ist ohne weiteres verständlich, wenn dieser die Formel II zukommt, weniger, wenn sie nach der Formel I zusammengesetzt ist, möglich



ist aber auch hier die Umwandlung in eine  $\alpha$ -Ketonsäure. Die Einwirkung wird dann in der Weise verlaufen, dass unter Lösung des Lactonringes eine Trioxysäure sich bildet, welche durch Austritt von 2 Mol. Wasser die Ketonsäure (III) geben kann:

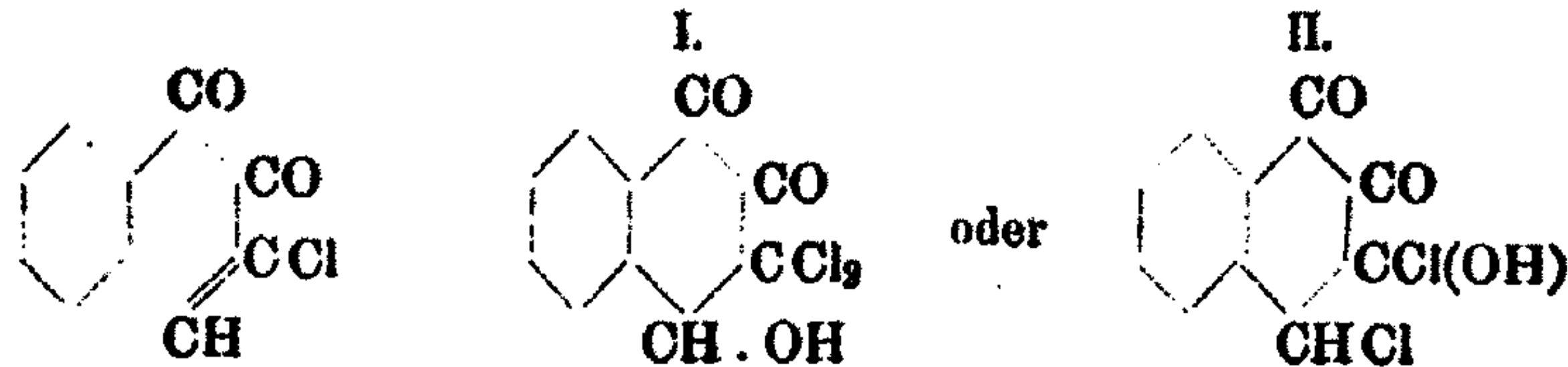


Sehr wahrscheinlich erscheint allerdings ein derartiger Verlauf nicht, man sollte vielmehr die Bildung einer Säure



aus dem Zwischenproduct erwarten, da ja auch das  $\beta$ -Naphtochiun eine  $\delta$ -Lactonsäure giebt, obwohl auch hier die Möglichkeit einer  $\gamma$ -Lactonbildung gegeben ist. Denkbar wäre freilich, dass die Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  in dem Zwischenproduct so rasch in CO übergeht, dass sie für die Lactonbildung gar nicht in Betracht kommt. Jedenfalls kann man aus dem Uebergang der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$  in eine Ketonsäure von der Formel III keinen sicheren Rückschluss auf ihre Constitution machen.

Zu einer sicheren Entscheidung würde man aber kommen, wenn man sich über das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Chlor- $\beta$ -Naphtochinon klar werden könnte, wie dieses beim  $\beta$ -Naphtochinon gelungen ist. Die erste Einwirkung wird in einer Addition von Cl . OH bestehen, die aber in zweierlei Art verlaufen kann:



Chlor- $\beta$ -naphtochinon.

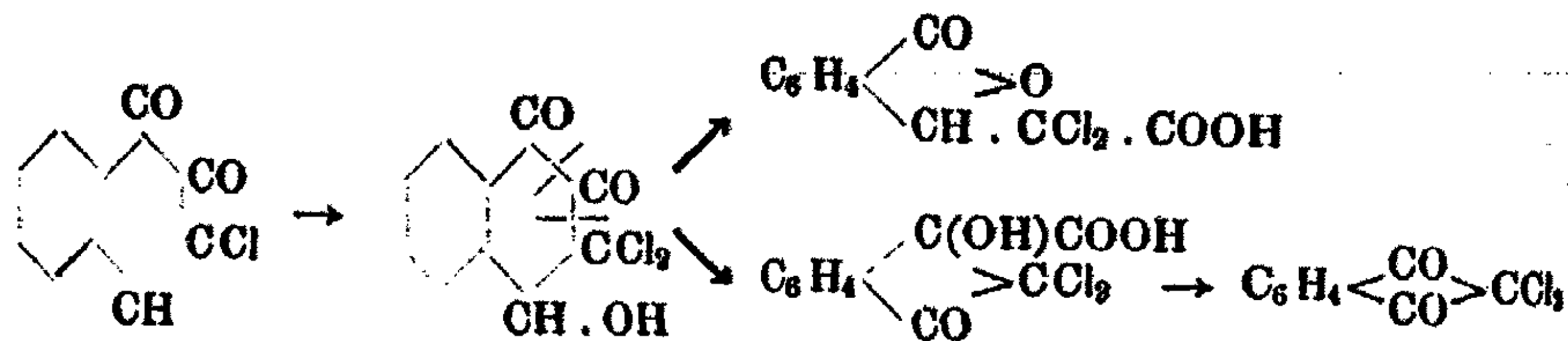
Additionsproduct.

Eine Verbindung, wie sie Formel II. ausdrückt, würde zu der Säure I. führen, die Spaltung würde so verlaufen, wie beim  $\beta$ -Naphtochinon selbst, es ist aber unwahrscheinlich, dass ein solches Zwischenproduct sich bildet, die Gruppe CCl(OH) dürfte wohl sofort in CO übergehen. Nach den bisherigen Erfahrungen muss die Addition von Cl . OH beim Chlor- $\beta$ -naphtochinon zu Verbindung I. führen und diese sich dann durch weitere Aufnahme von Cl . OH . spalten, wobei eine

Oxysäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH(OH)} \end{matrix} \cdot CCl_2 \cdot COOH$  entsteht, welche sofort in das Lacton übergeht.

Dafür, dass zunächst Bildung der Verbindung I. erfolgt, spricht auch das Auftreten des Diketons  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CCl_2$ , welches niemals fehlt und bisweilen in grösserer Menge entsteht, als die Säure  $C_{10}H_6Cl_2O_4$ . Dieses Diketon kann nur aus I., nicht aber aus II. sich bilden, es findet unter Aufnahme von Wasser Spaltung zwischen CO und  $CCl_2$  statt, dann folgt Ringschliessung und Oxydation.

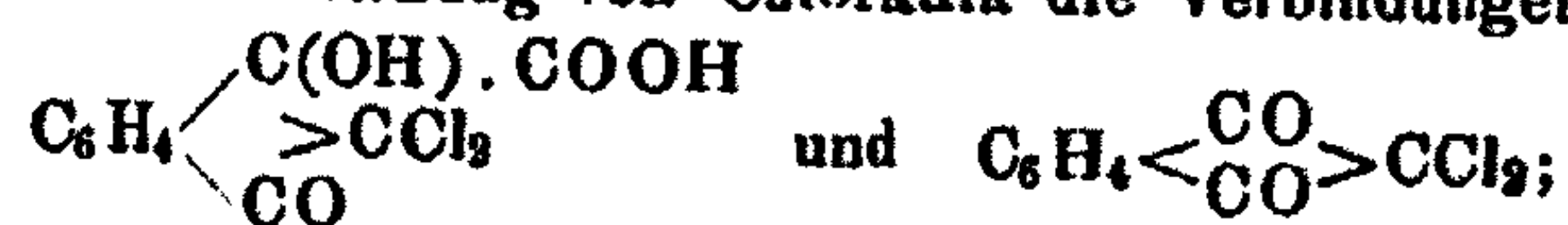
Der Verlauf der Einwirkung von Chlorkalk auf Chlor- $\beta$ -naphthochinon kann sonach in folgender Weise ausgedrückt werden:



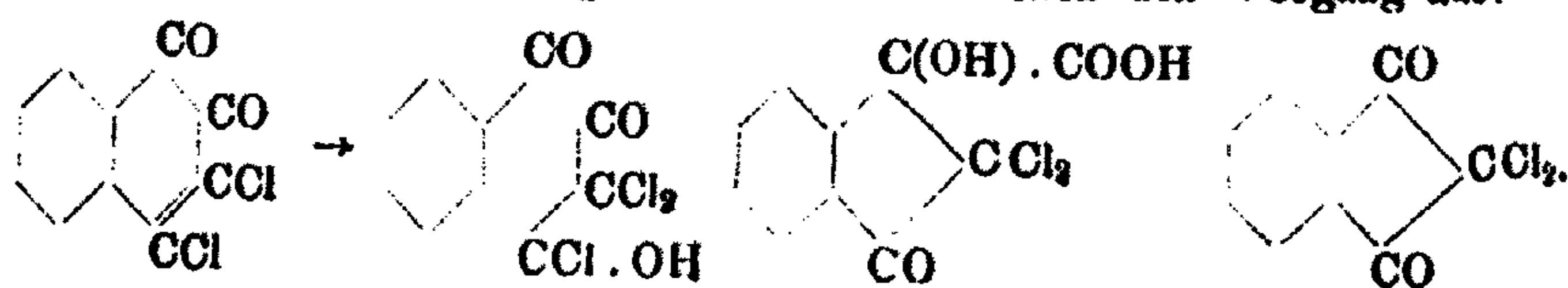
Als weiteres Nebenproduct haben wir noch Chlorphtalsäure aufgefunden, welche aber wohl durch Chlorirung von entstandener Phtalsäure sich gebildet hat (Vergl. den experimentellen Theil).

Das Monobrom- $\beta$ -naphthochinon stimmt in seinem Verhalten gegen Chlorkalk durchaus mit dem Chlorderivat überein, es entsteht neben dem Hydrindenderivat  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > CClBr$  eine Säure  $C_{10}H_6ClBrO_4$ , welche mit Baryhydrat in die oben erwähnte Keton-säure  $C_{10}H_6O_6$  übergeht. Der Verlauf der Reaction muss der gleiche sein, wie bei dem Chlornaphthochinon; es erscheint hier ebenfalls unwahrscheinlich, dass die Addition von  $Cl \cdot OH$  an den Complex  $CH = CBr$  so verlaufen soll, dass  $CHCl - CBr \cdot OH$  entsteht.

Anders verhält sich das Dichlor- $\beta$ -naphthochinon, hier entstehen bei der Einwirkung von Chlorkalk die Verbindungen



eine Spaltung des Chinonmoleküls zwischen den CO-Gruppen findet also nicht statt. Die Reaction beruht auf der Aufnahme von  $Cl \cdot OH$ , Spaltung zwischen CO und  $Cl_2$  unter Bildung eines Hydrindenderivats und Oxydation. Die folgenden Formeln drücken den Vorgang aus:





Das Endproduct ist leicht zu erhalten, auch die Säure kann, wenn ein Ueberschuss von Chlorkalk vermieden wird, ohne Schwierigkeit isolirt werden; das Additionsproduct resp. das aus diesem durch Abspaltung von Salzsäure entstehende Triketochlorid haben wir dagegen nicht rein erhalten können. Bei energischer Einwirkung des Chlorkalks entsteht durch Spaltung des Diketohydrindens auch Trichloracetophenoncarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot CCl_3$ .

Im Anschluss an diese Versuche haben wir die Einwirkung von Chlorkalk resp. unterchloriger Säure auf die Isocumarincarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot O \\ \text{CH} : C \end{matrix} \cdot \text{COOH}$ , untersucht, um zu sehen, in welcher Weise sich bei dem muthmaasslichen Additionsproduct, der Säure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH(OH)} \end{matrix} \cdot \text{CCl(OH)COOH}$ , die Lactonbildung vollzieht, ob hier die schon oben erwähnte Lactonsäure,  $C_{10}H_6O_5$  (Formel III) entsteht oder eine chlorhaltige Säure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} - - O \\ \text{CO(OH)} \end{matrix} \cdot \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ .

Jedenfalls verläuft die Reaction im ersteren Sinne, die Lactonsäure,  $C_{10}H_6O_5$  haben wir zwar nicht erhalten, wohl aber ihr Oxydationsproduct, die Säure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ > O \\ \text{CH} \end{matrix} \cdot \text{COOH}$ .

Indirect spricht auch dieser Versuch zu Gunsten der oben vertretenen Anschauungen, er zeigt jedenfalls, dass die Gruppe  $\text{-CCl(OH)}$ , welche doch ohne Frage bei der Addition von  $\text{Cl} \cdot \text{OH}$  an Isocumarincarbonsäure sich bilden muss, sehr wenig beständig ist und rasch in  $\text{CO}$  unter Abgabe von Salzsäure übergeht.

#### Experimenteller Theil.

Darstellung von Monochlor- und Monobrom- $\beta$ -naphtochinon.

Beide Verbindungen sind bereits in diesen Berichten 19, 2493 beschrieben worden; ihre Darstellung, besonders die des Bromderivats, bietet aber einige Schwierigkeiten.

Um das Chlorderivat zu erhalten, vertheilt man  $\beta$ -Naphtochinon in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet einen raschen Strom Chlor ein, bis Alles mit schwach bernsteingelber Farbe in Lösung gegangen ist. Die klare, eventuell filtrirte Flüssigkeit wird in etwa 3 Thl. heisses Wasser gegossen und dann gekocht, bis sich das Chlornaphtochinon in schönen rothen Nadeln abscheidet; die Ausbeute kommt der des angewandten Chinons gleich.

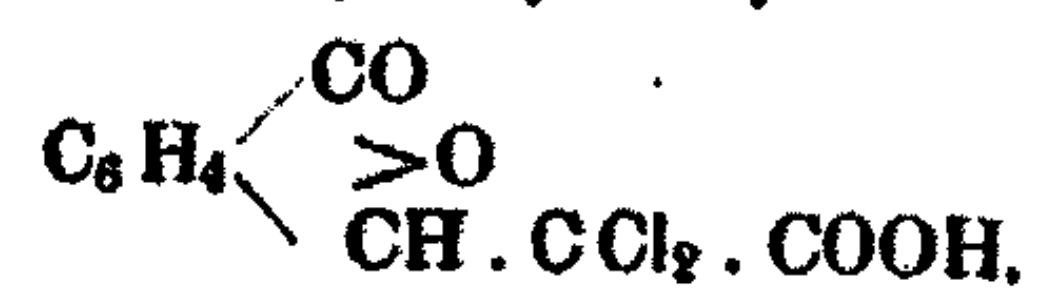
Bei der Einwirkung von Chlor auf das  $\beta$ -Naphtochinon erfolgte zunächst Addition, es entsteht eine Verbindung  $C_{10}H_6Cl_2O_3$ , welche

durch kaltes Wasser abgeschieden werden kann, beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Monochlor- $\beta$ -naphthochinon. Sehr glatt erfolgt diese Zersetzung, wenn man das Dichlorid gar nicht zur Abscheidung kommen lässt, sondern es gleich durch Eingiessen der Eisessiglösung in heisses Wasser zersetzt.

Aehnlich wird zur Darstellung des Brom- $\beta$ -naphthochinone verfahren, auch hier entsteht ein Additionsproduct, welches aber schwer löslich ist; man muss daher 15 Thl. Eisessig anwenden. Auf 5 Thl. Chinon werden 6 Thl. Brom genommen und, sobald Lösung des  $\beta$ -Naphthochinons erfolgt ist, in die dreifache Menge heisses Wasser gegossen und dann gekocht.

Die Ausbeute beträgt soviel als Chinon angewendet wurde, das Präparat ist rein, es bildet schöne rothe Nadeln.

Lacton der  $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -oxy-*o*-hydrozimmtsäure



Monochlor- $\beta$ -naphthochinon wird mit etwas Wasser fein gerieben und dann mit der 30fachen Menge Chlorkalklösung (4—4.5 Cl. OH enthaltend) versetzt. Die Mischung erwärmt sich stark, man kühlt mit Wasser und lässt unter häufigem Umschütteln so lange stehen, bis alles Chlornaphthochinon verschwunden ist. Eine klare Lösung wird nicht erhalten, es scheidet sich immer kohlensaurer Kalk aus, dem sich in mehr oder minder grosser Menge weissliche oder gelbliche Flocken beimengen, die im Wesentlichen aus dem obenerwähnten Hydrindenderivat bestehen <sup>1)</sup>.

Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss conc. Salzsäure, die Säure scheidet sich anfangs ölig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch. Ihre Menge beträgt bei gutem Verlauf der Reaction etwa 60 pCt. des angewandten Chlorchinons, häufig wurde weniger erhalten, namentlich dann, wenn ein frischer Chlorkalk zur Anwendung kam. Augenscheinlich ist es ein grösserer Gehalt an Kalkhydrat, welches wie Alkali wirkend, die Ausbeute an Säure herabdrückt, es entsteht dafür um so mehr das Hydrindenderivat,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Es ist dann zweckmässig, die Chlorkalklösung vor der Anwendung mit etwas Salpetersäure zu versetzen, auf 100 com etwa 20—25 Tropfen Säure von 1.2 spec. Gew.

<sup>1)</sup> Um dieses Derivat abzuscheiden, behandelt man das Ausgeschiedene mit Salzsäure, filtrirt und krystallisirt aus heissem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle. Man erhält farblose Blättchen von 124° Schmp., welche

alle Eigenschaften der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \\ \text{CCl}_2 \end{array}$  zeigen.



Zur Reinigung verwandelt man die auf angegebene Weise erhaltene Säure  $C_{10}H_5Cl_2O_4$  in das Natriumsalz, welches in Soda-lösung schwer löslich ist und zersetzt dieses durch Salzsäure. Zur Analyse wurde aus Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Die Säure  $C_{10}H_5Cl_2O_4$  krystallisirt in kleinen, feinen, prismatischen Nadeln, welche bei  $157^\circ$  schmelzen; sie ist ausser in Benzin in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in heissem Wasser löst sie sich leicht und krystallisirt daraus in länglichen Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten; weniger leicht löst sie sich in verdünnter Salzsäure.

Analyse<sup>1)</sup>: Ber. für  $C_{10}H_5Cl_2O_4$ .

Procente: C 45.99, H 2.32, Cl 27.17.

Gef. » » 45.70, » 2.46, » 27.29.

Ber. für  $C_{10}H_5Cl_2O_4 \cdot H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  6.46.

Gef. » » 6.29.

Von kohlen saurem Natron wird die Säure nicht verändert, sie löst sich zunächst farblos auf, dann scheidet sich das Natriumsalz ab. Natriumhydrat und Barythydrat wirken im Ueberschuss zersetzend ein, es entsteht die unten besprochene Ketonsäure —  $CCl_2$  geht in CO über.

Mit Natronlauge verläuft die Reaction nicht glatt, die entstandene Ketonsäure zersetzt sich rasch weiter, bei Anwendung von Barytwasser scheidet sich das gelbe Baryumsalz der Ketonsäure ab, welches 2 Aeq. Baryum enthält, dieses zersetzt sich erst beim Erwärmen.

Beim Titiren mit  $\frac{1}{10}$ -Barylösung und Phenolphthalein als Indicator wird 1 Aeq. Baryt verbraucht: 0.2671 g verbrauchten 10.27 ccm, während sich 10.26 ccm berechnen, mit überschüssigem Baryt tritt Abscheidung des gelben Baryumsalzes ein, es werden aber mehr als 4 Aeq. Baryt verbraucht, beim Erwärmen trat Lösung ein und schliesslich waren 60.91 ccm verbraucht, während sich für 6 Aeq. berechnen 61.57 ccm. Es hatte sich Baryumcarbonat abgeschieden, so dass wohl eine Spaltung der Gruppe  $CO \cdot COOH$  eingetreten ist.

Das Natriumsalz,  $C_{10}H_5Cl_2O_4Na$ , scheidet sich körnigkrystallinisch aus beim Lösen der Säure in überschüssiger Soda-lösung, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether kann es gereinigt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5Cl_2O_4Na$ .

Procente: Na 8.14.

Gef. » » 7.93.

Der Methylester,  $C_{10}H_5Cl_2O_4CH_3$ . Mit Hilfe von Salzsäure dargestellt, aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Grosse farblose Krystalle, bei  $77^\circ$  schmelzend.

<sup>1)</sup> Den Berechnungen sind die Atomgewichte, O = 16 zu Grunde gelegt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6Cl_2O_4$ .

Procente: Cl 25.78.

Gef. » » 25.96.

*Reduction der Säure*,  $C_{10}H_6Cl_2O_4$ . Die Säure lässt sich in bekannter Weise mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor leicht reduciren; man erhält *o*-Hydrozimmtcarbonsäure, Schmp. 163 bis 164°.

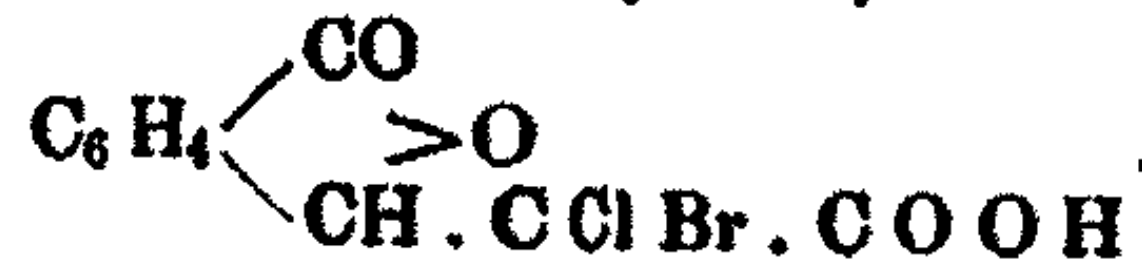
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$ .

Procente: C 61.83, H 5.19.

Gef. » » 61.63, » 5.34.

Auch mit Natriumamalgam gelingt die Redaction sehr leicht, sowohl in alkalischer Lösung unter Einleiten von Kohlensäure als auch in saurer bei Gegenwart von Eisessig.

Lacton der  $\alpha$ -Chlorbrom- $\beta$ -oxy-*o*-hydrozimmtcarbonsäure,



Man verfährt im Allgemeinen wie bei der Darstellung der Dichlorverbindung, wendet aber weniger Chlorkalklösung an, es genügen 24 Th.; auch hier ist es gut, der Chlorkalklösung etwas Salpetersäure zuzusetzen. Die Ausbeute ist wenigstens besser wie bei der Chlorverbindung, doch entsteht auch hier neben kohlensaurem Kalk stets etwas des Hydrinderivates,  $C_9H_4ClBrO_2$ , welches leicht von kohlensaurem Kalk befreit und gereinigt werden kann, es stimmt in allen Eigenschaften mit der auf anderem Wege dargestellten Verbindung:  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown >O \\ \quad \quad \quad CClBr \end{array}$ , überein, es zeigt namentlich das charakteristische Verhalten gegen Natronlauge: Löslichkeit mit braunrother Farbe unter Abspaltung von  $C_6H_4Cl_2BrH$  <sup>1)</sup>).

Die Säure  $C_{10}H_6ClBrO_4$  wird aus dem Filtrat durch viel Salzsäure abgeschieden und dann mit Hilfe des Natriumsalzes gereinigt. Zur Analyse wurde aus Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) umkrystallisirt.

Die Säure bildet farblose, prismatische Nadeln, welche bei 175° schmelzen; sie ist schwerer löslich als die correspondirende Chlorverbindung, namentlich in Chloroform und Benzin löst sie sich schwer.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6ClBrO_4$ .

Procente: C 39.29, H 1.98, Cl 11.60, Br 26.17.

Gef. » » 39.64, » 2.06, » 11.45, » 25.67.

Gegen kohlensaures Natron, Natronlauge und Barytwasser verhält sie sich wie die Dichlorverbindung und da sie leichter und in ebenso guter Ausbeute als diese dargestellt werden kann, so bedient man sich ihrer zweckmässig zur Darstellung der Ketosäure  $C_{10}H_6O_4$ .

<sup>1)</sup> Zincke u. Gerlind, diese Berichte 20, 3227 u. 21, 2391.



Chlorphtalsäure,  $C_6H_4Cl \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$

Die von der Säure  $C_{10}H_6Cl_2O_4$  abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält neben kleinen Mengen dieser Säure noch verschiedene andere saure Producte, aus welchen sich eine Säure von der Zusammensetzung und dem Verhalten einer Monochlorphtalsäure abcheiden liess. Man zieht das saure Filtrat wiederholt mit Aether aus, lässt verdunsten und behandelt den öligen Rückstand mit Barytwasser, wodurch Ausscheidung des chlorphtalsauren Baryts erfolgt. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure wird nochmals in das Barymsalz übergeführt und die Säure schliesslich aus Aether-Benzol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Säure bildet weisse Krystallnadeln, welche bei  $158^\circ$  unter Abgabe von Wasser schmelzen, das entstandene Anhydrid zeigt nach dem Erstarren den Schmp.  $148^\circ$ , durch Lösen im Wasser kann die ursprüngliche Säure zurückgewonnen werden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4ClO$ .

Procente: C 47.87, H 2.51, Cl 17.68.

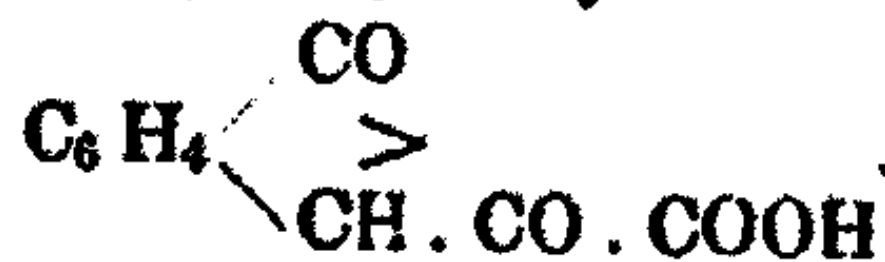
Gef. » » 48.33, » 2.60, » 17.66.

Die Säure ist identisch mit der von Auerbach<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Lösung von Phtalsäure dargestellten Säure; der Schmelzpunkt für Säure und Anhydrid wird zwar niedriger angegeben ( $149-150^\circ$ ;  $140-143^\circ$ ), wir haben uns aber durch eine Wiederholung des Versuchs von Auerbach von der Identität beider Säuren überzeugt.

In welcher Beziehung diese Säure aber zu den aus den Chloro-Toluylsäuren und aus isomerem Dichlornaphtalin dargestellten Chlorphtalsäuren steht, lässt sich zur Zeit nicht angeben. Der Theorie nach können nur zwei Chlorphtalsäuren existiren (1.2.3 und 1.2.4); unsere Säure müsste also identisch sein mit einer der oben erwähnten. Ob das der Fall ist, sollen weitere Versuche entscheiden.

Was die Bildung der gechlorten Phtalsäure angeht, so entsteht sie wahrscheinlich aus Phtalsäure, welche sich leicht durch Oxydation aus dem Chlornaphtochinon oder aus dem Hydrinderivat bilden kann. Der Vorgang der Chlorirung dürfte wohl in einer Anlagerung von Cl.OH und Abspaltung von  $H_2O$  bestehen.

Lacton der  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -oxy- $o$ -hydrozimmtsäure,



Wird durch Einwirkung von Barythydrat auf die Säure  $C_{10}H_6Cl_2O_4$  oder  $C_{10}H_6ClBrO_4$  dargestellt. Man löst die be-

<sup>1)</sup> Jahresber. 1880, 862.

treffende Säure in der eben zureichenden Menge von Barytwasser, filtrirt, wenn nöthig, die farblose Lösung und fügt nun überschüssiges Barytwasser zu, wodurch sofort Abscheidung des gelben Baryumsalzes einer zweibasischen Oxyketonsäure erfolgt; beim Zersetzen desselben auf Salzsäure wird das Lacton dieser Säure, die einbasische Säure  $C_{10}H_6O_5$  erhalten, durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird sie gereinigt.

Die Säure  $C_{10}H_6O_5$  krystallisirt in feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln, welche bei  $246^\circ$  unter Rothfärbung und Zersetzung schmelzen; in Chloroform, Benzol, Benzol ist die Säure schwer löslich, leicht löst sie sich in Alkohol und in heissem Wasser, viel weniger in verdünnter Salzsäure.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6O_5$ .

Procente: C 58.25, H 2.94.

Gef. » » 58.57, » 3.22.

In kohlensaurem Natron und in Natronlauge löst sich die Säure mit gelber Farbe, wohl unter Bildung von Salzen der entsprechenden zweibasischen Oxysäure; beim Titiren mit Barytwasser wird zunächst ein Aeq. Base aufgenommen; der Punkt der Umlagerung in die zweibasische Säure lässt sich nicht scharf wahrnehmen. Beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser und Zurücktitiren wurden 4 Aeq. gesättigt; es muss hier wie bei der gechlorten Säure Zersetzung eingetreten sein.

0.1807 g Säure erforderten bis zur Gelbfärbung der Lösung 8.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Barytlösung, berechnet 8.79 ccm. Beim Erwärmen mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Barytlösung wurden verbraucht 34.44 ccm; berechnet für 4 Aeq. 35.16 ccm.

Das Baryumsalz,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{COO} \text{---} \text{Ba} \\ \text{CH(OH)CO} \cdot \text{COO} \end{array} \cdot H_2O$ , fällt als

gelber krystallinischer Niederschlag aus, wenn das Ammoniumsalz der Säure mit Chlorbaryum versetzt wird.

Analyse: Ber. Procente: Ba 36.34.

Gef. » » 36.25.

Die zweibasische Oxysäure ist nicht beständig; beim Zersetzen des Baryumsalzes erhält man immer die Lactonsäure.

Die Hydroxylaminverbindung,  $C_{10}H_6(N.OH)O_4$ , bildet sich, wenn die Säure in wässrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin gekocht wird; man dampft im Wasserbad zur Trockne, zieht mit wenig Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um, wodurch gut ausgebildete kleine, farblose Prismen erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei  $167-168^\circ$  liegt.

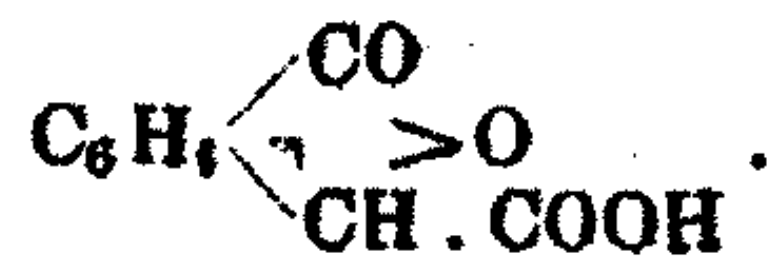
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(N.OH)O_4$ .

Ber. Procente: N 6.35.

Gef. » » 6.64.



Lacton der *o*-Oxyhomophthalsäure oder *o*-Mandelcarbon-  
säurelacton,



Diese Lactonsäure kann aus der oben beschriebenen Keton-  
säure, sowie aus der Isocumarincarbonensäure durch Einwirkung  
von unterchloriger Säure dargestellt werden. Das Verfahren ist in  
beiden Fällen das gleiche, man muss dafür Sorge tragen, dass die  
Einwirkung nicht zu energisch verläuft, da sonst sehr viel Phtalsäure  
durch zu weit gehende Oxydation entsteht. Die Anwendung von  
Chlorkalk ist zu vermeiden, man verfährt am besten nach der von  
Erlenmeyer<sup>1)</sup> angegebenen Methode, löst die Säuren in kohlen-  
saurem Natron, fügt etwas Eis zu und versetzt nun nach und nach  
mit der nöthigen Menge von Unterchlorigsäure — durch Sättigen  
von Sodalösung mit Chlor erhalten. — Die Reaction ist beendet,  
sobald die Lösung dauernd Lakmus stark bleicht.

Der Verlauf der Reactionen ist in der Einleitung besprochen;  
zur Darstellung grösserer Mengen der Säure wird man sich natürlich  
der leicht zugänglichen Isocumarinsäure bedienen<sup>2)</sup>.

Um die Lactonsäure abzuscheiden, säuert man die Flüssigkeit  
mit Salzsäure stark an, zieht wiederholt mit Aether aus und lässt  
verdunsten. Der bald krystallinisch werdende Rückstand wird mit  
wasserfreiem Aether ausgezogen, wobei Phtalsäure ungelöst bleibt,  
wieder verdunsten gelassen und nun aus Benzol unter Zusatz von etwas  
Eisessig umkrystallisirt.

Das *o*-Mandelcarbonensäurelacton krystallisirt in seideglän-  
zenden Blättchen, welche bei 151—152° schmelzen; in Wasser, Alko-  
hol, Eisessig, Aether ist sie leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ .

Procente: C 60.66, H 3.40,

Gef. » » 60.88, 60.26, » 3.66, 3.52.

In der Kälte sättigt die Säure ein Aeq. Alkali, in der Wärme  
zwei Aeq., indem Spaltung der Lactonbindung eintritt.

0.1684 g verbrauchten in der Kälte 9.53 ccm,  $\frac{1}{10}$  Normalalkali, beim  
Erwärmen mit überschüssigem Alkali auf dem Wasserbade weitere 9.63 ccm.:  
berechnet sind 9.46 ccm.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 219, 185.

<sup>2)</sup> Die Isocumarincarbonensäure wird am einfachsten durch Kochen des Lactons  
der *o*-Phenylglycerincarbonensäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid  
dargestellt; auf 1 Theil Säure,  $\frac{1}{2}$  Acetat und 5—6 Theile Anhydrid. Man  
muss das Kochen so lange fortsetzen bis Abscheidung von isocumarinsäurem  
Salz erfolgt, dann lässt man erkalten, löst in Wasser und zersetzt mit Salz-  
säure. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Der Methylester, mit Hilfe von Salzsäure dargestellt und aus Aether-Benzin umkrystallisirt, bildet breite, zu Rosetten angeordnete Nadeln, welche bei 54—55° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$ .

Procente: O 62.47, H 4.20.

Gef. » » 62.23, » 4.43.

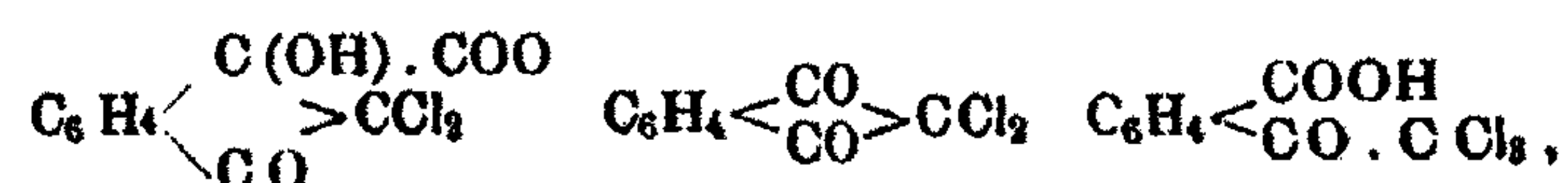
*Reduction der Lactonsäure.* Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor geht die Lactonsäure in Homophthalsäure über; durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, schmolz dieselbe bei 177° unter Abgabe von Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_6$ .

Procente: C 59.98, H 4.48.

Gef. » » 59.55, » 4.64.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf Dichlor- $\beta$ -naphtochinon führt zu bekannten Verbindungen, man erhält die folgenden darunter:



deren Bildungsweise leicht verständlich ist. Die Menge der einzelnen Producte richtet sich nach dem Verlauf der Einwirkung. Bei Anwendung von überschüssigem Chlorkalk verschwindet die Dichlorketohydrindencarbonsäure fast gänzlich, man erhält mehr des Dichlordiketohydrindens und der Trichloracetophenoncarbonsäure, bei Anwendung von einer unzureichenden Menge von Chlorkalk ist es leicht, auch die Ketoxysäure zu isoliren.

Auf 5 Th. Dichlor- $\beta$ -naphtochinon genügen 30 Th. der Chlorkalklösung; findet keine Einwirkung mehr statt, so wird filtrirt, der kohlensaure Kalk in Lösung gebracht und das Diketochlorid aus Alkohol umkrystallisirt; es wurde in Form farbloser, bei 124—125° schmelzender Blättchen erhalten; durch Behandeln mit Alkali ging es über in Dichloracetophenoncarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH.COCl}_2 \end{array}$  (gef. 30.54 Cl, ber. 30.45 Cl).

Das Filtrat wird mit viel conc. Salzsäure versetzt und längere Zeit stehen gelassen; die Trichloracetophenoncarbonsäure scheidet sich dann aus; durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure gereinigt, schmolz sie bei 142° (gef. 39.77 Cl, ber. 39.81 Cl).

Die Ketoxysäure kann mit Aether dem Filtrat entzogen werden; sie wird am besten durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 127—128°, die Chlorbestimmung ergab 25.33 Cl, während sich 25.44 Cl berechnen.



## Berichtigungen:

- Jahrg. 27, Heft 1, S. 24, Z. 9 von oben lies: » $C_{10}H_5(OH)(NH_2)SO_3Na$ « statt  
 » $C_{10}H_5(OH)(NH_2)SO_3Na$ «.
- » 27, » 1, S. 25, Z. 10 von oben lies: »Das trockene Kalisalz zersetzt  
 sich gegen  $240^\circ$ « statt »verpufft  
 zwischen  $170^\circ$  bis  $175^\circ$ «.
- » 27, » 1, S. 27, Z. 9 von unten lies: » $\overset{\cdot}{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ « statt  
 » $\overset{\cdot}{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \end{array} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ «.
- » 27, » 3, S. 444, Z. 19 von oben lies: »Schmelzpunkt des  $\Delta^{(6)}$ -Terpen-  
 1-ols  $69-70^\circ$ « statt » $69-90^\circ$ «.





## Inhaltsangabe zu No. 6.

|                                                                                                                                                                         | Seite |                                                                                                              | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Sitzung vom 19. März 1894 . . .                                                                                                                                         | 747   | 144. Hantzsch, A., Ueber die Bildung von Hydroxamsäuren aus Säureäthern . . . . .                            | 799   |
| Protocoll der Vorstandssitzung vom 9. März 1894 . . . . .                                                                                                               | 749   | 145. Brühl, J. W., Berichtigung . . . . .                                                                    | 805   |
| Protocoll der Sitzung der ständigen Commission zur Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses                                                                       | 751   | 146. Brand, J., Ueber Maltol . . . . .                                                                       | 806   |
| Mittheilungen:                                                                                                                                                          |       |                                                                                                              |       |
| 131. Friedländer, P. und Zakrzewski, A. v., Ueber 2.8-Naphtylendiamin . . . . .                                                                                         | 761   | 147. Baeyer, Adolf, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe . . . . .                                            | 810   |
| 132. Meyer, Victor und Riddle, Walter, Ueber Schmelzpunktbestimmungen bei Glühhitze . . . . .                                                                           | 766   | 148. Tafel, Julius, Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren . . . . .                         | 816   |
| 133. Herschmann, Paul, Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido- <i>p</i> -Dichlorbenzol . . . . .                                                          | 767   | 149. —, Ueber die Oxydation hydrirter Chinoline . . . . .                                                    | 824   |
| 134. Schulze, E. und Frankfurt, S., Ueber das Vorkommen von Trigonellin in dem Samen von <i>Pisum sativum</i> und <i>Cannabis sativa</i> . . . . .                      | 769   | 150. Kann, Moses, u. Tafel, Julius, Ueber die Oxydation hydrirter Indole . . . . .                           | 826   |
| 135. Curtius, Th., und Försterling, H. A., Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline . . . . .                                                                             | 770   | 151. Gabriel, S., u. Posner, Theodor, Zur Kenntniss des <i>o</i> -Cyano-benzyleyanids . . . . .              | 827   |
| 136. Curtius, Th., und Heidenreich, K., Ueber Hydrazid- und Azodicarbonester . . . . .                                                                                  | 778   | 152. Otto, Robert, Die Krystallform des Kaliumisocyanates . . . . .                                          | 837   |
| 137. Jay, R., und Curtius, Th., Zur Reduction des Diazoessigesters . . . . .                                                                                            | 775   | 153. —, Freiwillige (?) Bildung von Brenztraubensäure in einer wässrigen Lösung von Weinsäure . . . . .      | 838   |
| 138. Curtius, Th., Umlagerung von Säureaziden, $R \cdot CO \cdot N_3$ , in Derivate alkylirter Amine (Ersatz von Carboxyl durch Amid) . . . . .                         | 778   | 154. Philips, A., Zur Kenntniss der Amidopyridincarbonsäuren . . . . .                                       | 839   |
| 139. Rothenburg, B. v., Pyrazolonreac-tionen . . . . .                                                                                                                  | 782   | 155. Ciamician, Giacomo, und Silber, P., Ueber einen neuen Bestandtheil der wahren Cotorinde . . . . .       | 841   |
| 140. —, Pyrazolone aus Phenylpropionsäure und deren Azoderivate; ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azokörper und der Constitutionsfrage der Pyrazolone . . . . . | 788   | 156. Meyer, Lothar, Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungs-versuch . . . . .                               | 850   |
| 141. —, Ueber (5)-Phenylpyrazolin . . . . .                                                                                                                             | 788   | 157. Ladenburg, A., Ueber das Isopipicolin und den asymmetrischen Stickstoff . . . . .                       | 858   |
| 142. —, Pyrazolonderivate aus Dehydracetsäure und Cumalinsäure . . . . .                                                                                                | 790   | 158. —, Ueber reines $\alpha$ -Coniin . . . . .                                                              | 858   |
| 143. Wislicenus, Wilhelm, Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate . . . . .                                                                | 792   | 159. —, Ueber die Krystallformen des Isoconiinplatins . . . . .                                              | 859   |
|                                                                                                                                                                         |       | 160. Harries, C. D., u. Loewenstein, E., Ueber die Constitution der Carbazine . . . . .                      | 861   |
|                                                                                                                                                                         |       | 161. Buchner, Eduard, u. Witter, Hugo, Einwirkung von Diazoessigestern auf ungesättigte Säureester . . . . . | 868   |
|                                                                                                                                                                         |       | 162. —, u. Dessauer, Hans, Einwirkung von Diazoessigestern auf ungesättigte Säureester . . . . .             | 877   |
|                                                                                                                                                                         |       | 163. —, Einwirkung von Diazoessigestern auf ungesättigte Säureester . . . . .                                | 879   |
|                                                                                                                                                                         |       | 164. —, Notiz über <i>cis</i> -Glutaconsäure . . . . .                                                       | 881   |

|                                                                                                                                           | Seite |                                                                                                                                                                                                                | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 165. Hirsch, Robert, Zur Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch-activen Modificationen . . . . .                                | 888   | 174. Nosvay von Nagy Nosva, Ueber das in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffhyperoxyd . . . . .                                                                         | 920   |
| 166. Finkenbeiner, H., Ueber optisch-actives Zimmtsäuredichlorid . . . . .                                                                | 889   | 175. Salkowski, E., Notiz über das Hefegummi . . . . .                                                                                                                                                         | 925   |
| 167. Meyer jun., Loth., u. Stein, Otto, Ueber die Zerlegung der Phenylidibrombuttersäure in ihre optisch-activen Modificationen . . . . . | 890   | 176. Lengfeld, Felix, u. Stieglitz, Julius, Ueber Alkylisoharnstoffe (Imidocarbaminsäureäther) . . . . .                                                                                                       | 926   |
| 168. Semmler, F. W., Ueber Tannacetone und seine Beziehungen zu Thujon . . . . .                                                          | 895   | 177. Diefenbach, R., Zur Kenntniss des <i>o</i> -Anisidins . . . . .                                                                                                                                           | 928   |
| 169. Pechmann, H. v., u. Frobenius, L., Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol . . . . .                                       | 898   | 178. Apetz, Heinrich, u. Hell, Carl, Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone, insbesondere auf Dimethylketon . . . . .                                                                            | 933   |
| 170. Koenigs, Wilhelm, Ueber hydrolytische Spaltungen des Chinens und Cinchens . . . . .                                                  | 900   | 179. Rothenburg, R. v., Ueber Isomere ( <i>n</i> )-Phenylparazolone . . . . .                                                                                                                                  | 946   |
| 171. Besthorn, E., u. Jaeglé, G., Ueber das $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolin . . . . .                                                    | 907   | 180. Otto, Robert, Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäuren aus der $\alpha$ -Dichlor- <i>s</i> -dimethylbernsteinsäure . . . . . | 948   |
| 172. Bamberger, Eug., Weiteres über Diazo- und Isodiazverbindungen . . . . .                                                              | 914   | Referate: Siehe nachstehend.                                                                                                                                                                                   |       |
| 173. Noyes, W. A., Ueber die Camphersäure . . . . .                                                                                       | 917   | Bericht über Patente von Ulrich Sachsé: Siehe nachstehend.                                                                                                                                                     |       |

#### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                                 |                              |                          |
|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Apetz, H. 888.                  | Hantzsch, A. 799.            | Otto, R. 887. 888. 948.  |
| Baeyer, A. 810.                 | Harries, C. D. 861.          | Pechmann, H. v. 898.     |
| Bamberger, E. 914.              | Heidenreich, K. 778.         | Philips, A. 839.         |
| Besthorn, E. 907.               | Hell, C. 933.                | Posner, Th. 827.         |
| Brand, J. 806.                  | Herschmann, P. 767.          | Rothenburg, R. v. 782.   |
| Buchner, E. 868. 877. 879. 881. | Hirsch, R. 888.              | 783. 788. 790. 946.      |
| Brühl, J. W. 805.               | Nosva, N. I. v. 920.         | Riddle, W. 766.          |
| Ciamiceian, G. 841.             | Jaeglé, G. 907.              | Salkowski, E. 925.       |
| Cartus, Th. 770. 778. 775. 778. | Jay, R. 775.                 | Schulze, E. 769.         |
| Deasauer, H. 877. 879.          | Kann, M. 826.                | Semmler, F. W. 895.      |
| Diefenbach, R. 928.             | Koenigs, W. 900.             | Silber, P. 841.          |
| Finkenbeiner, H. 889.           | Ladenburg, A. 853. 858. 859. | Stein, O. 890.           |
| Försterling, H. A. 770.         | Lengfeld, F. 926.            | Stieglitz. 926.          |
| Frankfurt, S. 769.              | Loewenstein, E. 861.         | Tafel, J. 816. 824. 826. |
| Friedländer, P. 761.            | Meyer, L. 850.               | Witter, H. 868.          |
| Frobenius, L. 898.              | Meyer, L., jun. 890.         | Wislicenus, W. 792.      |
| Gabriel, S. 827.                | Meyer, V. 766.               | Zakrzewski, A. v. 761.   |
|                                 | Noyes, W. A. 917.            |                          |



|                                                                                                                                          | Seite |                                                                                                                                                                                                                | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 165. Hirsch, Robert, Zur Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch-activen Modificationen . . . . .                               | 888   | 174. Hosvay von Nagy Hosva, Ueber das in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffhyperoxyd . . . . .                                                                         | 920   |
| 166. Finkenbeiner, H., Ueber optisch-actives Zimmtsäuredichlorid . . . . .                                                               | 889   | 175. Salkowski, E., Notiz über das Hefegummi . . . . .                                                                                                                                                         | 925   |
| 167. Meyer jun., Loth., u. Stein, Otto, Ueber die Zerlegung der Phenylidbrombuttersäure in ihre optisch-activen Modificationen . . . . . | 890   | 176. Lengfeld, Felix, u. Stieglitz, Julius, Ueber Alkylisoharnstoffe (Imidocarbaminsäureäther) . . . . .                                                                                                       | 928   |
| 168. Semmler, F. W., Ueber Tannacetone und seine Beziehungen zu Thujon . . . . .                                                         | 895   | 177. Diefenbach, R., Zur Kenntniss des <i>o</i> -Anisidins . . . . .                                                                                                                                           | 928   |
| 169. Pechmann, H. v., u. Probenius, L., Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol . . . . .                                      | 898   | 178. Apetz, Heur., u. Hell, Carl, Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone, insbesondere auf Dimethylketon . . . . .                                                                               | 933   |
| 170. Koenigs, Wilhelm, Ueber hydrolytische Spaltungen des Chinens und Cinchens . . . . .                                                 | 900   | 179. Rothenburg, R. v., Ueber isomere ( <i>n</i> )-Phenylparazolone . . . . .                                                                                                                                  | 940   |
| 171. Besthorn, E., u. Jaeglé, G., Ueber das $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolin . . . . .                                                   | 907   | 180. Otto, Robert, Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäuren aus der $\alpha$ -Dichlor- $\alpha$ -dimethylbernsteinsäure . . . . . | 948   |
| 172. Bamberger, Eug., Weiteres über Diazo- und Isodiazoverbindungen . . . . .                                                            | 914   |                                                                                                                                                                                                                |       |
| 173. Noyes, W. A., Ueber die Camphersäure . . . . .                                                                                      | 917   | Referate: Siehe nachstehend.                                                                                                                                                                                   |       |
|                                                                                                                                          |       | Bericht über Patente von Ulrich Sachs: Siehe nachstehend.                                                                                                                                                      |       |

#### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                                  |                              |                          |
|----------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Apetz, H. 933.                   | Hantzsch, A. 799.            | Otto, R. 837. 888. 948.  |
| Baeyer, A. 810.                  | Harries, C. D. 861.          | Pechmann, H. v. 898.     |
| Bamberger, E. 914.               | Heidenreich, K. 778.         | Phillips, A. 839.        |
| Besthorn, E. 907.                | Hell, C. 933.                | Posner, Th. 827.         |
| Brand, J. 806.                   | Herschmann, P. 767.          | Rothenburg, R. v. 782.   |
| Buchner, E. 868. 877. 879. 881.  | Hirsch, R. 888.              | 783. 788. 790. 946.      |
| Brühl, J. W. 805.                | Hosva, N. I. v. 920.         | Riddle, W. 766.          |
| Ciamician, G. 841.               | Jaeglé, G. 907.              | Salkowski, E. 925.       |
| Curtius, Th. 770. 778. 775. 778. | Jay, R. 775.                 | Schulze, E. 769.         |
| Dessauer, H. 877. 879.           | Kann, M. 826.                | Semmler, F. W. 895.      |
| Diefenbach, R. 929.              | Koenigs, W. 900.             | Silber, P. 841.          |
| Finkenbeiner, H. 889.            | Ladenburg, A. 853. 858. 859. | Stein, O. 890.           |
| Försterling, H. A. 770.          | Lengfeld, F. 926.            | Stieglitz. 926.          |
| Frankfurt, S. 769.               | Loewenstein, E. 861.         | Tafel, J. 816. 824. 826. |
| Friedländer, P. 761.             | Meyer, L. 850.               | Witter, H. 868.          |
| Probenius, L. 898.               | Meyer, L., jun. 890.         | Wislicenus, W. 792.      |
| Gabriel, S. 827.                 | Meyer, V. 766.               | Zakrzewski, A. v. 761.   |
|                                  | Noyes, W. A. 917.            |                          |

## Referate.

|                                                                                                                                 | Seite |                                                                                                                                           | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>                                                                       |       | <b>Organische Chemie.</b>                                                                                                                 |       |
| Charpy, G., Die allotropische Verwandlung des Eisens durch Wärme                                                                | 183   | Kosmann, B., Ueber die Bildung halofidischer Krze                                                                                         | 187   |
| Joly, A. u. Leidié, E., Wirkung der Hitze auf Doppelsalze von Alkalinitriten mit Nitriten der Platinmetalle: Ruthenverbindungen | 183   | Stadt, H. J. van de, Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff                                                                | 187   |
| Faasy, J., Ueber den Geruch der Benzoesäure; Bemerkungen über geruchlose Körper                                                 | 184   | Shenstone, W. A. u. Priest, M., Untersuchungen über die Bildung von Ozon aus Sauerstoff. Theil II.                                        | 188   |
| Wood, R. W., Die Einwirkung von Salzen auf Säuren                                                                               | 184   |                                                                                                                                           |       |
| Moissan, Erwiderung an Hrn. Luzzi in Betreff des aufquellenden Graphites                                                        | 184   | Béhal, A. u. Choay, E., Ueber die Aethylphenole                                                                                           | 189   |
| Lespiau, R., Kryoskopie des Hydrates $SO_4H_2 \cdot H_2O$                                                                       | 184   | Oechaner de Conjock, Ueber die isomeren Nitrobenzoesäuren                                                                                 | 190   |
| Matignon, C., Die Harnstoffverbindungen mehrbasischer Säuren und die Harnsäure                                                  | 184   | Lauth, Ch., Ueber Oxazin- und Eurhodinderivate                                                                                            | 190   |
| —, Einige allgemeine Ergebnisse des Studiums der Thermochemie der Harnstoffderivate                                             | 184   | Kostanecki, St. v. u. Tambor, J., Synthese des Gentisins                                                                                  | 190   |
| Berthelot und Matignon, Verbrennungswärme verschiedener Chlorderivate                                                           | 185   | Panics, L., Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure                                                                           | 191   |
| Parmontier, Studien über den Ursprung des in der Luft enthaltenen Natriumsulfates; mechanische Wirkungen des Natriumsulfates    | 185   | König, J., Zur Kenntniss der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Calcium-, Baryum- und Silbersalze                           | 191   |
| Amagat, E. H., Ueber die Elasticität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Pressionen                              | 185   | Zellner, J., Ueber einige Derivate der $\delta$ -Oxycapronsäure                                                                           | 192   |
| Chassevant, A., Ueber einige neue Doppelchloride                                                                                | 185   | Skraup, Zd. H. u. Norwall, F. K. v., Ueber neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Aethyljodid                                           | 192   |
| Forcrand, R. de, Untersuchungen über die Alkaliphenolate                                                                        | 185   | Smoluchowsky, Th. v., Ueber die Zersetzung der $\alpha_1$ -Oxynicotinsäure durch nasirenden Wasserstoff                                   | 192   |
| Ssanoschnikow, W., Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Ameisensäure                                                         | 186   | Konowalow, M., Ueber die nitrirende Einwirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe | 192   |
| Haeussermann, C. u. Fein, E., Vergleichung des elektrischen Verhaltens einer gewöhnlichen und einer Pukall'schen Thonzelle      | 186   | Markownikow, W., Isomere Oktonaphtensäuren                                                                                                | 195   |
| Voigt, A., Ueber einige elektrische Versuche                                                                                    | 187   | —, Ueber die niederen Ester der natürlichen Naphtensäuren                                                                                 | 197   |
| Kosmann, B., Ueber die Entwässerung des Glaubersalzes durch Kochsalz                                                            | 187   | Demjanow, N., Einwirkung von salpetriger Säure auf Pentamethyldiamin                                                                      | 197   |
|                                                                                                                                 |       | —, Einwirkung von salpetriger Säure auf Trimethyldiamin                                                                                   | 198   |



|                                                                                                                                                 | Seite |                                                                                                                                                             | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Krausky, K., Einwirkung von Brom auf Diallyl . . . . .                                                                                          | 199   | Henry, E., Zur Bestimmung des Salpeterstickstoffes mittels des Nitrometers . . . . .                                                                        | 207   |
| Hjelt, E., Zur Frage von der Constitution der Alkaliverbindungen des Phenolphthaleins . . . . .                                                 | 199   | Malfatti, H., Ein Versuch, den Kohlenstoff, Stickstoff u. Wasserstoff gleichzeitig zu bestimmen . . . . .                                                   | 207   |
| Noyes, W. A., Ueber die Nitrite einiger Amins . . . . .                                                                                         | 200   | Jolles, A., Ueber den Nachweis von Nitriten im Harn . . . . .                                                                                               | 207   |
| Jackson, L. u. Warren, W. H., Die Reactionen der Natriumalkoholate mit Tribromtrinitrobenzol [II. Abthg.] . . . . .                             | 200   | Kunze, W. E., Ueber die quantitative Bestimmung und Trennung der Cacao-Alkaloide . . . . .                                                                  | 207   |
| Petit, A. u. Polonowsky, M., Studien über das Eserin . . . . .                                                                                  | 201   | Gregor, G., Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Cyanwasserstoffes . . . . .                                                                            | 208   |
| — —, Ueber einige neue Tropine                                                                                                                  | 202   | Emmerling, A., Ueber eine einfache Methode für den Nachweis und die annähernde Bestimmung von Sand in Futtermitteln, Mehlen u. dergl. . . . .               | 209   |
| Simon, L., Ueber das isoconicin und den asymmetrischen Stickstoff. Antwort an Hrn. Ladenburg . . . . .                                          | 203   | Riegler, E., Eine leicht und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des Harnstoffs, beruhend auf der Zerlegung desselben durch Millon's Reagens . . . . . | 209   |
| Kolb, W., Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid . . . . .                                                      | 203   | Gabriel, S., Zur Frage über den Fluorgehalt der Knochen und Zähne . . . . .                                                                                 | 209   |
| Heermann, P., Ueber Naphtolätherderivate. III. Sulfonirung des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtoläthyläthers                                       | 203   | Gil, J. C., Reaction, um die Anwesenheit freien Schwefels zu erkennen . . . . .                                                                             | 209   |
| Seelig, Stereochemisches . . . . .                                                                                                              | 204   | Gröger, M., Darstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung . . . . .                                                                                  | 210   |
| Weber, C. O., Ueber die Vulkanisirung des Kautschuks . . . . .                                                                                  | 204   | Bornträger, A., Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol in Naturweinen . . . . .                                                                | 210   |
| Diamond, B., Eine Erklärung der Molecularstruktur des Benzols . . . . .                                                                         | 204   | Donath, E. und Strasser, R., Ueber die Bestimmung des Indigotins im Indigo . . . . .                                                                        | 210   |
| Meineke, C., Studien über die Jodstärke-Reaction . . . . .                                                                                      | 205   | Gröger, M., Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor . . . . .                                                                                               | 211   |
| <b>Physiologische Chemie.</b>                                                                                                                   |       | Bornträger, A., Nochmals über die Anwendung des Weinstein für die Stellung der Normalaugen . . . . .                                                        | 211   |
| Jensch, E., Die Aufnahme von Calciumchlorid in den Pflanzenkörper . . . . .                                                                     | 205   | —, Nochmals zur Alkoholbestimmung im Weine durch Destillation und Ermittlung der Dichte des Destillates . . . . .                                           | 211   |
| Lepierre, Ch., Analyse eines verdorbenen Käses; Gewinnung eines neuen Ptomain . . . . .                                                         | 205   | Stern, J. u. Hirsch, P., Ueber die Löslichkeit von Bleisalzen in Zuckerlösungen und eine Modification der Zuckerbestimmung in Süssweinen . . . . .          | 211   |
| <b>Analytische Chemie.</b>                                                                                                                      |       | Lobry de Bruyn, C. A. u. van Leent, F. H., Untersuchung über Kautschukgegenstände . . . . .                                                                 | 211   |
| Neumann, G., Ueber den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang . . . . .                                                                   | 206   | Mirus, C., Ein neuer Gasentwicklungsapparat . . . . .                                                                                                       | 212   |
| Bidet, A., Ueber einige Laboratoriumsapparate . . . . .                                                                                         | 206   |                                                                                                                                                             |       |
| Henry, E., Bestimmung des Ammoniaks in den ammoniakhaltigen Gaswässern oder in einer Flüssigkeit, welche Sulfure oder Cyanüre enthält . . . . . | 206   |                                                                                                                                                             |       |
| Guichard, Automatische Bürette                                                                                                                  | 206   |                                                                                                                                                             |       |
| Meineke, C., Unterschwefligsaures Natrium als Urmaass der Jodometrie . . . . .                                                                  | 206   |                                                                                                                                                             |       |

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                        |                            |                           |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Amagat, E. H. 185.     | Jensch, E. 205.            | Noyes, W. A. 200.         |
| Bchal, A. 189.         | Jolles, A. 207.            | Oechner de Coninck. 190.  |
| Berthelot, 185.        | Joly, A. 183.              | Panica, L. 191.           |
| Bornträger, 210. 211.  | Kolb, W. 209.              | Parmentier, 185.          |
| Bidet, A. 206.         | Konowalow, M. 193.         | Petit, A. 201. 202.       |
| Charpy, G. 183.        | Kosmann, B. 187.           | Polonowsky, M. 201. 202.  |
| Chassevant, A. 185.    | Kostanecki, St. v. 190.    | Passy, J. 184.            |
| Choay, E. 189.         | König, J. 191.             | Priest, M. 188.           |
| Demjanow, N. 197. 198. | Krassusky, K. 199.         | Riegler, E. 209.          |
| Diamand, B. 204.       | Kunze, W. E. 207.          | Seelig, 204.              |
| Donath, E. 210.        | Lauth, Ch. 190.            | Shenstone, W. A. 189.     |
| Emmerling, A. 209.     | Leent, F. H. van, 211.     | Simon, L. 203.            |
| Fein, E. 186.          | Leidré, E. 183.            | Skraup, Zd. H. 192.       |
| Forcrand, R. de. 185.  | Lepierre, Ch. 205.         | Smoluchowsky, Th. v. 193. |
| Gabriel, S. 209.       | Lespieau, R. 184.          | Ssanoshaikow, W. 186.     |
| Gil, J. C. 209.        | Lobry de Bruyn, C. A. 211. | Stadt, H. J. van de, 187. |
| Gregor, G. 208.        | Malfatti, H. 207.          | Stern, J. 211.            |
| Gröger, M. 210. 211.   | Markownikow, W. 195.       | Strasser, R. 210.         |
| Guichard, 206.         | 197.                       | Tambor, J. 190.           |
| Haussermann, C. 186.   | Matignob, C. 184. 184.     | Voigt, A. 187.            |
| Heermann, P. 203.      | Meineke, C. 205. 206.      | Warren, W. H. 200.        |
| Henry, E. 206. 207.    | Mirus, C. 212.             | Weber, C. O. 204.         |
| Hirsch, P. 211.        | Moissan, 184.              | Wood, R. W. 184.          |
| Hjelt, E. 109.         | Neumann, G. 206.           | Zellner, J. 192.          |
| Jackson, L. 200.       | Norwall, F. K. v. 192.     |                           |

### Bericht über Patente.

|                                                                                                                                 | Seite |                                                                                                                                              | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Hertel, C. W. A., in Berlin. Galvanisches Element (D. P. 72018 1892) . . . . .                                                  | 212   | Georg, J. A., in Bretzenheim (Rheinhessen). Apparat zum Desinficiren von Draincanalisations- und Abwasserröhren (D. P. 72266 1892) . . . . . | 214   |
| Wieso, E., in Hamburg-Eilbeck. Verfahren zum Präpariren von Thieren (D. P. 72229/1892) . . . . .                                | 213   | Delhotel, E., und Meride, E. Sandfilter (D. P. 72269/1892) . . . . .                                                                         | 215   |
| Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Mittel zur Vertilgung von Insecten und Pilzen (D. P. 72097 1892) . . . . . | 213   | Flori, Ch., in Boulogna. Wasserreiniger (D. P. 72285/1892) . . . . .                                                                         | 215   |
| Dervaux, A., in Brüssel. Apparat zum Reinigen und Klären von Wasser (D. P. 72007/1891) . . . . .                                | 213   | Taussig, E., in Bahrenfeld (Holstein). Darstellung der Metalle mittels Elektrizität (D. P. 72129 1892) . . . . .                             | 215   |
| Durand & Cie., in Paris. Apparat zum Reinigen und Klären von Abwässern (D. P. 72052 1892) . . . . .                             | 213   | Grassmann, Fr., in Marchienne au Pont (Belgien). Verfahren zum Frischen von Roheisen mit gepresstem Gas (D. P. 72096 1892) . . . . .         | 215   |
| Peachges, H., in Potsdam. Klär- und Reinigungsapparat (D. P. 72065/1892) . . . . .                                              | 214   | Haubold jr., C. G., in Chemnitz. Elektrolytische Herstellung gelochter Metall-Hohlcylinder (D. P. 71861/1893) . . . . .                      | 216   |
| Schuhmacher, G., in Hamburg. Dachrinnenfallrohr mit Filtrirvorrichtung (D. P. 72085/1893) . . . . .                             | 214   | Bücher, A., in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung eines stein-                                                                            |       |



| Seite                                                                                                                                                                      | Seite |                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| artigen Materials zur Vertilgung von Rost auf Eisen- und Stahlgegenständen (D. P. 72866/1892) . . . . .                                                                    | 216   | Dulitz, H., in Düren. Platzpatrone mit einem Geschoss und Ladung bildenden Einsatz aus nitrirtem Papier (D. P. 72220/1898) . . . . .                                                 | 220 |
| Seybold, C., u. Heeder, F., in Wülfrath. Verfahren zur Aufschliessung von natürlichen oder künstlichen Phosphaten (D. P. 72171/1892) . . . . .                             | 216   | Blakemann, W. N., in Mount Vernon (Grafsch. Westchester, Staat New-York, V. St. A.), Verfahren zum Verdicken trocknender Oele (D. P. 72889/1898) . . . . .                           | 220 |
| Hughes, H. Cl., in London. Verfahren zur Herstellung bemalter Glasscheiben für Fenster, Transparents und Wanddecorationen (D. P. 72280/1898) . . . . .                     | 217   | Bücher, A., in Heidelberg. Herstellung von Rostschutz-Anstrichmassen (D. P. 72820/1893) . . . . .                                                                                    | 221 |
| Lucke, C., in Eilenburg, Prov. Sachsen. Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger verschieden gemusterter Cementplatten (D. P. 72078/1898) . . . . .                          | 217   | Mitscherlich, A., in Freiburg i. B. Verfahren zur Herstellung eines Klebe-, Binde- und Eindickungsmittels aus Zellstoffablaugen (D. P. 72862/1891) . . . . .                         | 221 |
| Sächsische Ofen- und Chamottewaaren-Fabrik vorm. Teichert in Cöln a./Elbe. Verfahren zur Herstellung von Mosaikfliesen (D. P. 72088/1898) . . . . .                        | 217   | Grün, G., in Prag. Verfahren zur Darstellung von Lackfarben (D. P. 72887/1898) . . . . .                                                                                             | 221 |
| Schimm, C., in Witterschlick. Verfahren zur Herstellung reinfarbiger Verblendsteine (D. P. 72841/1898) . . . . .                                                           | 217   | Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung nitrirter Basen aus Benzylidenverbindungen primärer aromatischer Monamine (D. P. 72173/1892) . . . . . | 222 |
| Kiesewalter, A., in Limburg a. Lahn. Verfahren zur Herstellung von Barytporcellan (D. P. 72475/1892) . . . . .                                                             | 218   | Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1\beta_3$ -Naphthalenyldiaminmonosulfosäure (D. P. 72222/1898) . . . . .                     | 222 |
| Heyden, F. von, Nachf., in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin (D. P. 72600/1893) . . . . .                                                       | 218   | Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Anthracensulfosäure aus Anthracen (D. P. 72226/1893) . . . . .    | 223 |
| Springer, Th. Gr., in Chicago, V. St. A. Apparat zur Herstellung von carburirtem Wasser gas (D. P. 71541/1892) . . . . .                                                   | 218   | Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz in Bettenhausen-Kassel. Verfahren zur Darstellung alkylirter o-Nitraniline (D. P. 72258/1898) . . . . .                             | 223 |
| Fourness, H., in Manchester, England. Ofen-Anlage zum Erhitzen der Fixir- bzw. Carburirretorten bei der Herstellung von Wasser-Oelgas (D. P. 71622/1892) . . . . .         | 219   | Oehler, K., in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäuren aus halogen-substituirten Naphthalinsulfosäuren (D. P. 72386/1893) . . . . .          | 223 |
| Marcus, S., und Bothe, E. F., in Wien. Luft- und Gas-Carburirapparat (D. P. 71668/1892) . . . . .                                                                          | 219   | Kalle & Co., in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Rosindonsulfosäuren. (D. P. 72848/1891) . . . . .                                                                      | 224 |
| Schneider, E., in Chemnitz. Glühkörper für Gasglühlicht (D. P. 72202/1892) . . . . .                                                                                       | 219   | Actiengesellschaft für Anilinfabrication, in Berlin. (Verfahren zur Darstellung direct färbender Diazofarbstoffe aus p-Diamidoazobenzol. (D. P. 72891/1891) . . . . .                | 224 |
| Finot, E. J., in Paris. Verfahren der Gerbung unter Anwendung von Kohlensäure und elektrischem Strom (D. P. 72058/1892) . . . . .                                          | 220   |                                                                                                                                                                                      |     |
| Dürr, Fr., & Co., in Breslau. Verfahren und Einrichtung zum Entsäuern der Kochlauge bei der Zellfabrication nach Beendigung des Kochprocesses (D. P. 71942/1898) . . . . . | 220   |                                                                                                                                                                                      |     |

| Seite                                                                                                                                                                                    | Seite |                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Actiengesellschaft für Anilin-fabrication, in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Homologen des Diamidoazobenzols. (D. P. 72392/1892) . . . . .                 | 224   | Brougier, A., in München. (Behandlung minderwerthigen Kaffees vor und bei dem Rösten. (D. P. 72384/1892) . . . . .                                               | 228 |
| —, Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidokthoxynaphtalin. (D. P. 72398/1892) . . . . .                                                                 | 224   | Berlit, J., in Kassel. Verfahren zur Herstellung eines Hafer-Cacaos. (D. P. 72449/1892) . . . . .                                                                | 228 |
| —, Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo- $\alpha$ -amido-naphalin. (D. P. 72394/1892) . . . . .                                                    | 225   | Spindler, W., u. C. Stauts, in Darmstadt. Auspressen des Oels u. ölhaltiger Pflanzen u. Früchten unter Zusatz von Salz oder Zucker. (D. P. 72211/1892) . . . . . | 228 |
| —, Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Triamidoazobenzol. (D. P. 72395/1892) . . . . .                                                                                      | 225   | Koser, W., in Antonshof bei Lissai. P. Ausblaserohr für Kartoffel- und Getreide-Dämpfer. (D. P. 72278/1892) . . . . .                                            | 228 |
| Durand, L., Huguenin & Co., Hünningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und Anilin mit Formaldehyd. (D. P. 72481/1892) . . . . . | 226   | Brockhaus, B., in Köln a. Rh. Taschenkühlwerk. (D. P. 71886/1892) . . . . .                                                                                      | 228 |
| Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von gelben Oxyketonfarbstoffen aus Protocatechusäure. (D. P. 72446/1891) . . . . .                   | 226   | Bender, P., in Mannheim. Rotirender Kühl- und Beleuchtungsapparat. (D. P. 72301/1892) . . . . .                                                                  | 229 |
| —, Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten von Formaldehyd und Nitrophenolen und Nitrophenoläthern. (D. P. 72490/1892) . . . . .                                            | 226   | Rau, F., in Berlin. Maische-Kühlapparat. (D. P. 72532/1892) . . . . .                                                                                            | 229 |
| Weber, C. & Comp., in Asten. Viehfutter-Dämpfapparat. (D. P. 71616/1892) . . . . .                                                                                                       | 226   | Schlagenhauser, K., u. Blumer, J., in New-York. Verfahren zur Gewinnung von Hefe. (D. P. 72521/1892) . . . . .                                                   | 229 |
| Soxhlet, Fr., in München. Selbstthätiger Ventil- und pneumatischer Flaschenverschluss. (D. P. 72201/1892) . . . . .                                                                      | 227   | Hornung, F., in Berlin. Schaumvertheiler für Gährbottiche. (D. P. 72535/1892) . . . . .                                                                          | 230 |
| Dietsche, Gebr., in Waldshut (Baden). Pasteurisirapparat. (D. P. 72277/1892) . . . . .                                                                                                   | 227   | Graeger, F., in Vysocan bei Prag. Verfahren zur Verbesserung der Vergärbbarkeit von Melasse. (D. P. 72605/1892) . . . . .                                        | 230 |
| Koeckritz, von, Biender & Co. Herstellung eines entölten Kaffeeauszuges. (D. P. 72284/1892) . . . . .                                                                                    | 227   | Jenik, A., in Skalat (Galizien). Dephlegmator. (D. P. 72278/1892) . . . . .                                                                                      | 230 |
| La Société Fontenilles & Desormeaux, in Paris. Verfahren zum Rösten von Kaffee. (D. P. 72388/1892) . . . . .                                                                             | 227   | Mohaupt, R., in Worms a. Rh. Verfahren, die Hopfendolden in der Würze behufs besserer Extraction aufzupflücken. (D. P. 72277/1892) . . . . .                     | 230 |
|                                                                                                                                                                                          |       | Adams, M., in Maidstone (Grafschaft Kent, England). Verfahren und Apparat zur Conservirung von Hopfen. (D. P. 72529/1892) . . . . .                              | 230 |
|                                                                                                                                                                                          |       | Lipps, J., in Dresden. Dampfbraupfanne. (D. P. 72358/1892) . . . . .                                                                                             | 231 |
|                                                                                                                                                                                          |       | Power, J. R., in Malaga (Spanien). Verfahren zum Schwefeln von Bierwürze und Wein. (D. P. 72375/1892) . . . . .                                                  | 231 |

#### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                                                     |                       |                                                        |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| Actiengesellschaft für Anilin-fabrication 224. 225. | Blakemann, W. N. 220. | Bücher, A. 216. 221.                                   |
| Adams, M. 230.                                      | Blumer, J. 229.       | Chemische Fabrik Bettenhausen (Marquart & Schulz) 223. |
| Bender, P. 229.                                     | Bothe, E. F. 219.     |                                                        |
| Berlit, J. 228.                                     | Brougier, A. 228.     | Delhotel, E. 215.                                      |
|                                                     | Brockhaus, B. 228.    |                                                        |

|                                                |                                           |                                                                                 |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Dietsche, Gebr. 227.                           | Heyden, F. von, Nachf., 218.              | Sächsische Ofen- und Chamottewaaren - Fabrik vorm. E. Teichert. 217.            |
| Dervaux, A. 213.                               | Hornung, F. 230.                          | Seybold, C. 216.                                                                |
| Dublitz, H. 220.                               | Hughes, Ch. 217.                          | Schimm, C. 217.                                                                 |
| Durand & Cie. 218.                             | Jenik, A. 230.                            | Schlagenbauer, K. 220.                                                          |
| Durand, Huguenin & Co. 225.                    | Kalle & Co. 224.                          | Schneider, E. 219.                                                              |
| Dürr, Fr. & Co. 220.                           | Kiesewalter, A. 218.                      | Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis 223. |
| Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 218. 222. | Koecritz, von, Blender & Co. 227.         | Soxhlet, Fr. 227.                                                               |
| Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 226. | Koser, W. 228.                            | Spindler, W. 228.                                                               |
| Finot, E. J. 220.                              | La Société Fontenilles et Desormeaux 227. | Springer, Th. Gr. 218.                                                          |
| Flori, Ch. 215.                                | Lippe, J. 231.                            | Stauts, C., 228.                                                                |
| Fourness, H. 219.                              | Lucke, C. 217.                            | Schuhmacher, G. 214.                                                            |
| Georg, J. A. 214.                              | Marcus, S. 219.                           | Taussig, E. 215.                                                                |
| Graeger, F. 230.                               | Mitscherlich, A. 221.                     | Weber, C. & Co. 226.                                                            |
| Grassmann, Fr. 215.                            | Mohaupt, R. 230.                          | Wiese, E. 213.                                                                  |
| Grün, G. 221.                                  | Oehler, K. 228.                           |                                                                                 |
| Haubold jr., C. G. 216.                        | Peschges, H. 214.                         |                                                                                 |
| Hertel, C. W. A. 212.                          | Power, J. R. 231.                         |                                                                                 |
| Heeder, F. 216.                                | Rau, F. 229.                              |                                                                                 |



## Sitzung vom 19. März 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit der Trauermeldung, dass der Professor emer. der Chemie an der Universität Dorpat,

### HERR CARL SCHMIDT,

ein langjähriges Mitglied der Gesellschaft, am 27. Februar d. J. sein arbeitsreiches Leben abgeschlossen habe

Geboren 1822 zu Mitau in Kurland, erhielt derselbe seine chemische Ausbildung in Deutschland unter H. Rose, Liebig und Wöhler. Schon im Alter von 24 Jahren habilitirte er sich für physiologische Chemie an der Universität Dorpat und wurde 1852 daselbst zum ordentlichen Professor der allgemeinen Chemie ernannt.

Als Forscher ist Schmidt auf sehr verschiedenen Gebieten thätig gewesen, aber sein Interesse war doch vorzugsweise physiologisch-chemischen Fragen zugewandt. Dafür spricht die lange Reihe von Untersuchungen über Blut, Gährung, thierischen Stoffwechsel, Magensaft, Pankreassekret, Knochenerweichung, Transsudation im Thierkörper, thierisches Amyloid, Bildung der Lymphe und des Chylus, Zusammensetzung des Hämoglobins u. s. w. In späteren Jahren beschäftigte er sich vielfach mit Mineral- und Wasseranalysen für geologische resp. hygienische Zwecke, sowie mit agriculturchemischen Fragen lokaler Art. Von seinen selbstständigen Schriften sind zu nennen: »Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere«, »Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excremente des thierischen Organismus« und namentlich die in den Kreisen der Physiologen hochgeschätzte Abhandlung »Charakteristik der epidemischen Cholera«.

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

Sodann begrüsst der Vorsitzende die der Versammlung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, Hrn. Prof. G. Merling aus Hannover und Hrn. Dr. J. Conen aus Buenos-Aires.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 9. März 1894.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Raum, W., Heidelberg;  
 Flimm, Dr. W. Darmstadt;  
 Kalle, W., Erlangen;  
 Braun, E., Berlin;  
 Ewing, Dr., Kirn;  
 Bartolotti, Prof. Dr. P., Melfi;  
 Rochnosen, F. H., }  
 Schultze, Herm. } Bonn;  
 Uexküll, Baron A., Riga;  
 Lyons, R. E., }  
 Taverne, H. J., }  
 Zeiser, F., } Heidelberg;  
 Clayton, G. C., }  
 Eitner, Dr. P., }  
 Keyes, H. E., }  
 Baumann, M., Zürich;  
 Rubinovitsch, D., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Stelzner, Dr. Rob., Alt-Moabit 19, III (durch S. Gabriel und Th. Posner);  
 Schubmacher, Dr. Peter, Gr. Hamburgerstr. 24, III, Berlin N. (durch R. J. Meyer und A. Rosenheim);  
 Niederhofheim, Dr. Rob., Eschenheimer Landstr. 12, Frankfurt a. M. (durch A. D. Herzfelder und R. D. Phookan);  
 Coblitz, Franz, { Arcisstr. 1, München (durch J. Thiele  
 Oehler, Eugen, { und W. Koenigs);  
 Clemm, Hans, Schiffbauerdamm 16, I, Berlin NW. (durch C. Clemm und C. Liebermann).

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 I. V.:  
 W. Will.

Auszug aus dem  
 Protocoll der Vorstands-Sitzung  
 vom 9. März 1894.

Anwesend die HHrn: E. Fischer, H. Drehschmidt, S. Gabriel, H. Jahn, C. Liebermann, A. Kossel, G. Krämer, C. A. Martius, A. Pinner, F. Tiemann, W. Will, O. N. Witt.

30. Der Vorsitzende theilt mit, dass die in Chicago von der chemischen Gesellschaft ausgestellten Präparate unversehrt zurückgekommen und den einzelnen Ausstellern wieder zugestellt seien. Im Anschluss daran berichtet Herr O. N. Witt kurz über die chemische Ausstellung in Chicago und erklärt sich bereit, darüber später einen Vortrag in einer Sitzung der Gesellschaft zu halten.

38. Hr. A. Pinner begründet den von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. E. Fischer und F. Tiemann gestellten Antrag, über die von aussen eingegangenen Mittheilungen in den Gesellschaftssitzungen von einzelnen auf den einschlägigen Gebieten besonders bewanderten Fachgenossen berichten zu lassen. Der Antrag wird vom Vorstand angenommen, welcher Hrn. Pinner mit dem Verfolgen dieser Angelegenheit und namentlich dem Anwerben geeigneter Referenten betraut. Die neue Berichterstattung soll mit Beginn des Sommersemesters ins Leben treten. Hr. Pinner wird beauftragt, den Mitgliedern der Gesellschaft auf einem den Berichten beizulegenden rothen Zettel davon Mittheilung zu machen. Auf diesem Zettel sollen diejenigen, welche mündliche Vorträge in einer Gesellschaftssitzung zu halten wünschen, aufgefordert werden, dieselben 4 Tage vor der Sitzung bei Hrn. Prof. Dr. A. Pinner, Berlin NW., Luisenstr. 56, anzumelden, und gleichzeitig sind die auswärtigen Mitglieder, welche ein ausführliches Referat über die von ihnen eingesandten Mittheilungen in den Sitzungen wünschen, einzuladen, die betreffenden Arbeiten bis zum Mittwoch Morgen 9 Uhr der dem Sitzungstage vorangehenden Woche der Redaction zuzustellen, damit die Tagesordnung einer Sitzung möglichst schon in dem am Sitzungstage zur Versendung kommenden Hefte der Berichte veröffentlicht werden kann.

40. In Verfolg des sub 18 im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1894 verzeichneten, von Hrn. C. A. Martius gemachten, und vom Vorstande einstimmig angenommenen Vorschlages, die nachstehende Statutenänderung zu beantragen:

In § 7 dem Absatz 3 der Statuten statt den bisherigen den folgenden Wortlaut zu geben: Die Ernennung der Ehrenmitglieder erfolgt in der General-Versammlung. Die nicht in Berlin oder in den unmittelbar angrenzenden Gemeindebezirken wohnenden stimmfähigen Mit-



glieder haben das Recht, ihre Stimmzettel, — für jeden zur Wahl Gestellten gesondert, — einem der Schriftführer (§ 11 Ziffer 3) verschlossen einzusenden. Alle übrigen Mitglieder dürfen ihr Wahlrecht nur persönlich in der General-Versammlung ausüben. Als gewählt gelten nur diejenigen, auf welche eine Mehrheit von mindestens zwei Dritteln der solchergestalt in zulässiger Weise eingesandten und abgegebenen Stimmen lautet.

wird beschlossen, auf Montag, den 28. Mai 1894 Abends 7 Uhr im grossen Hörsaale des I. chemischen Instituts, Georgenstr. 35, eine ausserordentliche General-Versammlung zu berufen, welche über den betreffenden Antrag Beschluss zu fassen hat. Die Einladungen sollen gemäss § 20 der Statuten spätestens auf dem Umschlage des am 23. April zur Versendung kommenden Heftes der Berichte erlassen werden.

41. Der Vorsitzende theilt mit, dass die Herren: F. v. Dechend, E. Fischer, A. Kossel, H. Landolt, C. Liebermann, F. Mahla, V. Meyer, E. Noelting, A. Pinner, A. Reissert, F. Tiemann, J. Volhard, Cl. Winkler, den von ihnen bereits im Vorjahre gestellten Antrag, die Herren M. Berthelot, C. Friedel und D. Mendelejeff zu Ehrenmitgliedern der deutschen chemischen Gesellschaft zu erwählen, erneuert haben, und dass sich diesem Antrage inzwischen die folgenden ordentlichen Mitglieder der Gesellschaft angeschlossen haben: R. Anschütz, K. Auwers, A. von Baeyer, E. Bamberger, H. Beckurts, A. Bernthsen, H. T. Boettinger, J. W. Brühl, G. von Brüning, H. Brunck, H. Caro, L. Claisen, A. Classen, Th. Curtius, O. Doebner, H. Drehschmidt, C. Duisberg, A. Einhorn, C. Engler, E. Erlenmeyer, R. Fittig, R. Fresenius, H. Fritzsche, L. Gattermann, C. Glaser, G. Goldschmidt, C. Graebe, W. Haarmann, A. Hantzsch, C. Hell, W. Hempel, E. Hepp, A. Hilger, J. F. Holtz, F. Hoppe-Seyler, E. Jacobsen, P. Jacobson, P. Jannasch, A. Kekulé, W. Kelbe, H. Kiliari, E. Knoevenagel, L. Knorr, W. Königs, G. Krämer, J. Krafft, K. Kraut, A. Ladenburg, A. Laubenheimer, A. Lieben, H. Limpricht, W. Lossen, W. v. Miller, R. Möhlau, F. Mylius, R. Nietzki, H. Ost, R. Otto, H. v. Pechmann, M. v. Pettenkofer, Th. Poleck, H. Schwanert, E. Sell, Z. H. Skraup, J. Thiele, B. Tollens, O. Wallach, W. Will, J. Wislicenus, W. Wislicenus, O. N. Witt, Th. Zincke.

42. Der Vorsitzende theilt ferner mit, dass von den Herren: R. Anschütz, A. v. Baeyer, E. Bamberger, E. Baumann, A. Bernthsen, H. Caro, Th. Curtius, O. Doebner, F. v. Dechend, H. Drehschmidt, E. Erlenmeyer, E. Fischer, R. Fittig, S. Gabriel, C. Glaser, A. Hilger, J. F. Holtz, F. Hoppe-Seyler, E. Jacobsen, H. Jahn, L. Knorr, W. Koenigs, A. Kossel, G. Krämer, A. Ladenburg, H. Landolt, A. Laubenheimer, C. Liebermann, F. Mahla, C. A. Martius,

L. Meyer, V. Meyer, W. v. Miller, F. Mylius, E. Noelting, H. v. Pechmann, A. Pinner, A. Reissert, E. Sell, J. Thiele, F. Tiemann, J. Volhard, O. Wallach, H. Wichelhaus, W. Will, Cl. Winkler, J. Wislicenus, W. Wislicenus, O. N. Witt der Antrag gestellt worden sei, in der nächsten ordentlichen General-Versammlung Herrn F. Beilstein ebenfalls zum Ehrenmitgliede der Gesellschaft zu erwählen.

44. Der Vorstand beschliesst, das Protocoll der Commission zur Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses vom 25. November 1893, ohne indess schon jetzt bestimmte Stellung zu den einzelnen, darin verzeichneten Beschlüssen zu nehmen, hinter dem Auszuge aus diesem Protocoll in den Berichten zum Abdruck zu bringen.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

---

### Protocoll der Sitzung der ständigen Commission zur Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses vom 25. November 1893.

Anwesend die Herren: E. Fischer, C. Duisberg, C. Glaser, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, R. G. Siegle, F. Tiemann.

1. Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

2. Die Commission beschliesst, für die Dauer ihres Bestehens die Herren O. N. Witt und Stadtrath A. Marggraff als Mitglieder zu cooptiren. Hr. O. N. Witt, welcher anwesend ist, betheiltigt sich alsbald an den Berathungen der Commission.

3. Die Herren J. F. Holtz und C. A. Martius legen, dem ihnen in der Sitzung vom 17. Juni ertheilten Auftrage entsprechend, ein eingehend begründetes Programm, sowie Pläne einiger hervorragender Architekten für den Bau eines Hofmann-Hauses vor. Sie kommen in demselben zu dem Ergebniss, dass das zu errichtende Gebäude keinesfalls darauf beschränkt werden dürfe, ausschliesslich den unmittelbaren Bedürfnissen der Deutschen chemischen Gesellschaft zu dienen, sondern dass dasselbe eine Ausdehnung erhalten müsse, die es befähige, in umfassenderer Weise der Förderung der Naturwissenschaften, insbesondere der chemischen Wissenschaft, zu dienen. Nur so könne der Gedanke, mit der Begründung des Hofmann-Hauses



dem Manne, dessen Namen es trage, ein würdiges Denkmal zu setzen, verwirklicht werden.

Das einzige Bedenken, das diesem Plane entgegengestellt werden könne, sei die Besorgniss, dass die für den Bau bereits vorhandenen und in nächster Zeit etwa noch zu erwartenden Mittel nicht hinreichen würden, ein so weitgehendes Programm ohne finanzielle Ueberlastung der Chemischen Gesellschaft durchzuführen. Wäre dies Bedenken thatsächlich gerechtfertigt, so würde doch immer zu erwägen sein, ob man nicht besser thue, mit der Ausführung des Baues noch eine Reihe von Jahren zu warten, als jetzt ein Gebäude zu errichten, das seinem Zwecke nur in unvollkommener Weise entspreche. Eine nähere Prüfung werde aber ergeben, dass jene Besorgniss in der That unbegründet sei, und dass die Deutsche chemische Gesellschaft vom finanziellen Standpunkte sogar besser thue, ein erweitertes Bauprogramm ins Auge zu fassen, als nur ein Haus für ihre eigenen geschäftlichen Zwecke zu errichten.

Um diesem letzteren Erfordernisse zu genügen, bedürfe man eines Gebäudes, das einen geeigneten Sitzungssaal, die nöthigen Räume für Vorstandssitzungen, für das Bureau und die Bibliothek, sowie eine Beamtenwohnung enthalte. Ein derartiges Haus in der inneren Stadt würde ein Kapital erfordern, das durch den Gesamtbetrag der vorhandenen Mittel bei weitem nicht gedeckt ist, und der Gesellschaft eine über ihre Leistungsfähigkeit hinausgehende Zinsenlast auferlegen würde. Auch die Aussicht, dass weitere Sammlungen für diesen Zweck ein nennenswerthes Ergebniss haben würden, erscheine ausgeschlossen. Diejenigen Mitglieder, die finanziell in der Lage wären, grössere Summen für das Hofmann-Haus zu zeichnen, seien nicht geneigt, erhebliche Capitalien beizusteuern nur zu dem Zwecke, der Gesellschaft geeignete Räumlichkeiten für etwa zwanzig jährliche Vereinssitzungen und für die bescheidene Bibliothek zur Verfügung zu stellen. Hierzu komme bei den auswärtigen Mitgliedern noch die Erwägung, dass ein solches Unternehmen doch lediglich den in Berlin wohnenden Mitgliedern einen Vortheil bieten, zur Förderung und Entwicklung der Deutschen chemischen Gesellschaft aber nichts Wesentliches beitragen werde. Andererseits würden auch die Berliner Mitglieder wenig geneigt sein, die Lasten eines Unternehmens mit so beschränkten Zwecken auf ihre eigenen Schultern zu nehmen, und der Versuch, von den städtischen, Staats- oder Reichsbehörden eine Beihilfe aus öffentlichen Mitteln zu erlangen, sei völlig aussichtslos. Man würde der Gesellschaft mit Recht entgegenhalten, dass in Berlin eine hinreichende Menge von Räumlichkeiten, zum Theil sogar unentgeltlich, zu finden seien, die den Bedürfnissen der Gesellschaft in der Hauptsache genügen könnten, und dass deshalb durchaus keine Veranlassung vorliege, für diesen Zweck Mittel aus öffentlichen Fonds bereit zu stellen.



Wesentlich anders würde sich das Verhältniss gestalten, wenn man für den Bau des Hofmann-Hauses ein erweitertes Programm aufstellte, das geeignet wäre, das Interesse nicht nur der Berliner, sondern auch aller auswärtigen Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft, sowie aller Freunde der Naturwissenschaften und namentlich auch der öffentlichen Behörden, zu erwecken.

Ein vortreffliches Vorbild für das geplante Unternehmen liefere die Geschichte des Langenbeck-Hauses. Nach dem Tode Langenbeck's einigten sich gelegentlich der gemeinsam begangenen Todtenfeier für den Verstorbenen am 3. April 1888 die »Berliner Medicinische Gesellschaft« und die »Deutsche Gesellschaft für Chirurgie« dahin, eine Centralstelle für die medicinische Wissenschaft nach dem Muster des Londoner College of Surgeons zu begründen. Der Staat unterstützte das Unternehmen in der Weise, dass er zur Erwerbung des Bauterrains, das im Ganzen einen Kostenaufwand von 540,000 Mk. erforderte, die Summe von 300,000 Mk. beitrug mit der Bedingung, dass der nördliche Theil des ausreichend grossen Bauplatzes dem Staate für öffentliche Zwecke überlassen würde. Auf diese Weise wurde es den beiden Gesellschaften ermöglicht, das für ihre Zwecke erforderliche Terrain für den verhältnissmässig billigen Preis von 240,000 Mk. zu erwerben. Die Baukosten einschliesslich der inneren Einrichtung des Hauses stellten sich auf 300,000 Mk., so dass die Gesamtausgaben für die Durchführung des Unternehmens 540,000 Mk. betragen.

Zur Beschaffung dieses Betrages hatte die »Deutsche Gesellschaft für Chirurgie« ihr Gesamtvermögen in Höhe von 100,000 Mk. zur Verfügung gestellt. Die »Berliner Medicinische Gesellschaft« überwies eine Summe von 54,000 Mk. als zinsfreies Darlehn für die Zeit von 25 Jahren.

Hierzu kam ein Geschenk Kaiser Wilhelms II. im Betrage von 100,000 Mk., sowie ein zinsfreies Darlehn eines Berliner Arztes in Höhe von 12,000 Mk. Ferner als Vermächtniss der Kaiserin Augusta 10,000 Mk., als zinsfreies Darlehn der Berliner Medicinischen Gesellschaft (Eulenburg-Stiftung) 10,000 Mk. und endlich aus Sammlungen, zu denen u. A. die Berliner Kaufmannschaft 12,000 Mk., die Firma Mendelsohn & Co. 10,000 Mk., die Nordamerikanischen Aerzte 10,000 Mk., die Russischen Militärärzte 2000 Mk. beigetragen hatten, im Ganzen 54,000 Mk.

Der Rest von 200,000 Mk. wurde durch eine Hypothek bei der Mecklenburgischen Hypotheken- und Wechselbank gedeckt.

Mk. 100,000

» 54,000

» 100,000

» 12,000

» 10,000

« 10,000

» 54,000

Mk. 340,000

» 200,000

Mk. 540,000

Eigentümerin des Langenbeck-Hauses ist die »Deutsche Gesellschaft für Chirurgie«, die der Berliner Medicinischen Gesellschaft den Sitzungssaal und einen Theil der Räume gegen eine Jahresmiete von 5000 Mk. auf 25 Jahre überlassen hat.

Dass auch für die chemische Wissenschaft das Bedürfniss einer solchen Centralstätte vorliegt, werde von keiner Seite bestritten. Insbesondere habe Hofmann selbst den Gedanken der Begründung eines solchen Hauses — etwa nach dem Muster des Burlington House oder der Royal Institution in London — wiederholt erörtert. Es gebe kaum eine grössere europäische Stadt, in welcher z. Z. für die Popularisirung der Naturwissenschaften weniger geschehe, als in Berlin. Die Mehrzahl der Berliner Gelehrten beschränke sich darauf, in den specialwissenschaftlichen Vereinen Vorträge zu halten, die nur für ihre Fachgenossen berechnet sind. Zum Theil liege dies an dem weit verbreiteten Vorurtheil, dass es der Würde eines Gelehrten nicht entspreche, vor einem Publikum öffentlich zu sprechen, das nicht vollständig auf der Höhe seiner Wissenschaft stehe; und doch seien es gerade die hervorragendsten Gelehrten, die bedeutendsten Experimentatoren, wie Liebig, Magnus, Dove, Hofmann gewesen, die es für ihre Pflicht hielten, die Ergebnisse ihrer Forschungen in Experimentalvorlesungen auch dem ferner stehenden Publikum zugänglich zu machen. Zum Theil liege die Schuld auch an dem Mangel an geeigneten Localen für derartige, namentlich mit Experimenten verbundene populärwissenschaftliche Vorträge.

Wenn nunmehr das Hofmann-Haus sich die Aufgabe stellte, diesem Mangel abzuhelfen, indem es eine Centralstätte biete für die Förderung der Naturwissenschaften, nicht nur für die Vertreter der Wissenschaft selbst, sondern für die gebildete Welt im Allgemeinen, so würde ein solches Unternehmen das Interesse der weitesten Kreise, insbesondere auch der öffentlichen Behörden erwecken, und ganz dem Sinne des Mannes entsprechen, dessen Namen es zu tragen bestimmt sei.

Es genüge, auf das Beispiel der bereits erwähnten Royal Institution in London hinzuweisen. In diesem Institut werden während der sechs Wintermonate wöchentlich an jedem Freitage populärwissenschaftliche Vorträge gehalten, die von der besten Londoner Gesellschaft besucht werden. Für jeden englischen Gelehrten gelte es als eine Ehre, zur Uebernahme eines solchen Vortrages von dem Comité der Royal Institution aufgefordert zu werden.

Die Ausführung des angedeuteten Planes würde keine so erheblichen Schwierigkeiten bieten, wie es auf den ersten Anblick erscheine. Die »Deutsche chemische Gesellschaft« würde mit den ihr für diesen Zweck bereits zur Verfügung stehenden und den weiter zu beschaffenden



Mitteln ein Haus errichten, dessen Besitzerin sie bliebe, und das den Zweck hätte,

- a) in erster Linie der Deutschen chemischen Gesellschaft eine Heimstätte zu bieten und ihren Sitzungssaal, ihre Verwaltung und ihre Bibliothek aufzunehmen,
- b) der Popularisierung der Naturwissenschaften nach dem Muster der Royal Institution in London zu dienen.

Zu letzterem Behufe sollen in dem Hörsaal, der mit geeigneten Vorbereitungsziimmern verbunden wird, regelmässige Vorträge über die neuesten Forschungen und Erfindungen auf dem Gebiete der gesamten Naturwissenschaften gehalten und ferner ein Lesezimmer eingerichtet werden, in welchem die wichtigsten naturwissenschaftlichen Journale aufliegen.

- c) Ausserdem sollen gewissen, der chemischen Gesellschaft näher stehenden industriellen Gesellschaften sowie den grösseren naturwissenschaftlichen Vereinen zur Abhaltung ihrer Sitzungen, Unterbringung ihrer Bibliotheken und Einrichtung ihrer Bureaux Räumlichkeiten miethsweise überlassen und Gelegenheit geboten werden, ihre Vereinssitzungen daselbst abzuhalten.

Die Verwaltung des Hauses hätte durch den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft zu erfolgen. Ausserdem wäre ein Curatorium einzusetzen, in welchem neben einer Vertretung des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft Delegirte der anderen naturwissenschaftlichen Vereine, die zu dem Hofmann-Haus in ein Miethsverhältniss getreten sind, sowie derjenigen Behörden, die das Hofmann-Haus durch einmalige Zuwendungen oder regelmässige Jahresbeiträge unterstützen, ihren Einfluss auf die Verwaltung betheiligen können.

Dass sowohl die städtischen Behörden als auch das Preussische Cultusministerium — vielleicht sogar die Reichsregierung — ein solches Unternehmen in jeder Weise zu fördern und ihm auch materielle Unterstützung zu gewähren bereit sein würden, sei nicht zu bezweifeln.

Was die Kosten der Herstellung des Gebäudes einschliesslich des Erwerbes des Bauplatzes betreffe, so würden sich dieselben nach der Berechnung Sachverständiger bei dem erweiterten Bauplan etwa doppelt so hoch stellen, als die Kosten eines Hauses, das ausschliesslich den geschäftlichen Zwecken der Deutschen chemischen Gesellschaft zu dienen hätte, nämlich auf 750,000 bis 800,000 Mk., ausschliesslich der inneren Einrichtung.

Zur Deckung dieser Kosten würden ausser den Beständen der A. W. Hofmann-Stiftung und den für das Hofmann-Haus bereits vor-



handenen und weiter fortzusetzenden Sammlungen, die Beiträge der städtischen und staatlichen Behörden in Betracht kommen, der Rest aber durch eine hypothekarische Anleihe zu decken sein. Nach den oben gemachten Ausführungen werde selbst bei vorsichtiger Schätzung das Ergebniss der zu beschaffenden Mittel mindestens so hoch zu veranschlagen sein, dass für die Verzinsung der Hypothek nebst der Unterhaltung des Hauses, einschliesslich Beaufsichtigung, Heizung und Beleuchtung ungefähr die Summe von jährlich 35,000 bis 40,000 Mk. erforderlich sein würde.

Unter der Voraussetzung, dass die Deutsche chemische Gesellschaft für die eigene Benutzung des Hauses einen jährlichen Zuschuss von 5000 Mk. leiste, würde also noch eine Summe von 30,000 bis 35,000 Mk. verbleiben, die auf andere Weise zu decken wäre. Zu diesem Zwecke sei in Aussicht zu nehmen, dass die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie und der »Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands« in ein dauerndes Miethsverhältniss zu dem Hofmann-Hause träten, sowie dass noch einige andere wissenschaftliche Vereine ihre Bureaux und Sitzungsräume in das Hofmann-Haus verlegten. Endlich würde die Einrichtung der oben erwähnten wöchentlichen Vorträge regelmässige Zuschüsse liefern. Bezüglich der letzteren dürfte es nicht schwer sein, in Berlin etwa 200 Personen zu finden, die geneigt wären, gegen einen Jahresbeitrag von 100 Mk. auf die wöchentlichen Vorlesungen zu abonniren.

Hiernach würde sich die Beschaffung der Mittel zur Deckung der laufenden Ausgaben in Höhe von 30,000—35,000 Mk. wie folgt gestalten:

|                                                                                                                               |                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| a) Abonnements auf die wöchentlichen Vorträge . . . . .                                                                       | 10,000 Mk.       |
| b) Mieth der Berufsgenossenschaft und des »Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands . . . . . | 8,000 Mk.        |
| anderer Vereine . . . . .                                                                                                     | 3,000 » 11,000 » |
| c) jährliche Subvention der Aeltesten der Kaufmannschaft und anderer Corporationen . . . . .                                  | 5,000 »          |
| d) Vermietten des Hörsaals für Zwecke anderer wissenschaftlicher Vereine . . . . .                                            | 5,000 »          |
|                                                                                                                               | 31,000 Mk.       |

Hiernach würde — ungerechnet die Subvention von Staatsbehörden — die Deutsche chemische Gesellschaft nur geringe jährliche Zuschüsse zu machen haben und überdies noch Vorsorge treffen können, dass ein ständiger Geschäftsführer der Gesellschaft, der zu-

gleich die Geschäftsführung des Hauses übernehme, in dem Hofmann-Hause unentgeltlich Wohnung fände.

Alle diese Ziffern basieren auf Bauplänen, die von bewährten Architekten für verschiedene im Innern der Stadt liegende geeignete Grundstücke bereits entworfen sind und in der Sitzung vorgelegt wurden.

Der Plan, ein Geschäftshaus nur für die Zwecke der Gesellschaft zu errichten, würde allerdings erheblich geringere Kosten verursachen, zur Deckung der letzteren würden aber, wie erwähnt, die verfügbaren und die etwa noch zu beschaffenden Mittel doch bei weitem nicht ausreichen, und die Verzinsung der erforderlichen Hypothekenschuld würde vollständig von den Mitgliedern der Gesellschaft allein getragen werden müssen. Ein erweitertes Bauprogramm erscheine hiernach auch finanziell bei weitem vorteilhafter.

4. Hr. F. Tiemann glaubt, dass ein neuer Aufruf, Beiträge für das Hofmann-Haus zu spenden, erfolgreich erst wirken werde, nachdem ein bestimmtes Bauprogramm von der Commission vereinbart und von dem Vorstände der Deutschen chemischen Gesellschaft genehmigt worden sei. Obschon der bisherige Verlauf der Sammlungen nicht als ein unbefriedigender bezeichnet werden dürfe, erscheine es doch in erster Linie wichtig, darüber klar zu werden, welcher Mindestbetrag zur Errichtung eines würdigen Hofmann-Hauses erforderlich sei. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe er im Einverständnis mit den Herren E. Fischer und H. Landolt einen namhaften Architekten aufgefordert, sich sachverständig über die soeben erwähnte Frage zu äussern. Hr. F. Tiemann erläutert die dabei erhaltene Auskunft und legt einige von dem Architekten entworfene Bauskizzen vor, welche incl. Platz mit 350,000 bis 400,000 Mk. ausgeführt werden können.

Hr. Martius erwidert hierauf, dass er schon zur Zeit des Erlasses des ersten Aufrufs für das Hofmann-Haus seine Bedenken ausgesprochen habe: ob es richtig sei, zu einer Sammlung aufzufordern, bevor noch die Grundlagen über das, was eigentlich geschaffen werden solle, genauer präzisirt bzw. endgiltig bestimmt wären. Auch heute noch sei er der Ansicht, dass es nicht gelingen werde, die erforderlichen Summen gezeichnet zu erhalten, bevor ein ganz bestimmter Plan bezüglich dessen, was man sich unter dem Hofmann-Haus denke und was diese Anstalt leisten solle, vorliege. Er sei allerdings der Ansicht, dass man mit einem Kapital von etwa 400,000 bis 500,000 Mark das schaffen könne, was Prof. Tiemann angedeutet habe; aber hierzu kämen noch die Unterhaltungs- und Verwaltungskosten, welche für ein derartiges Gebäude sich auf mindestens 25,000 Mark jährlich stellen, also immerhin einem Kapital von 500,000 Mark entsprechen würden. Einen solchen Jahresbetrag könne die Deutsche chemische Gesellschaft unmöglich aus eigenen Mitteln aufbringen.



Ferner bemerkt Hr. Martius, dass er principiell gegen die Aufnahme eines chemischen Laboratoriums nichts einzuwenden habe unter der Voraussetzung, dass der Leiter dieses Laboratoriums in ein ganz bestimmtes Abhängigkeitsverhältniss zum Hofmann-Hause resp. zu dessen Verwaltung gestellt werde, und dass dieses Laboratorium unter jeder Bedingung in erster Linie der Förderung der Deutschen chemischen Gesellschaft diene. Hr. Martius machte auch darauf aufmerksam, dass event. die Verbindung mit einem städtischen chemischen Laboratorium ins Auge zu fassen wäre. Bekanntlich habe schon vor einer Reihe von Jahren der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands an den Magistrat von Berlin das Ersuchen gerichtet, ein chemisches Laboratorium für die Stadt Berlin zu schaffen, welchem eine ähnliche Thätigkeit zuzuweisen wäre, wie sie das Laboratoire municipal de la Préfecture de Police in Paris ausübt.

Hr. Tiemann bemerkt dazu, dass die Frage der Unterhaltungs- und Verwaltungskosten des Hofmann-Hauses bei den Besprechungen, welche zwischen den HHrn. Fischer, Landolt, dem Architekten und ihm stattgefunden haben, keineswegs unberücksichtigt geblieben sei. Nach Ansicht des Sachverständigen würden diese Kosten sich nicht auf 25,000, sondern höchstens auf 10,000 Mk. jährlich belaufen, wenn die Errichtung des Hofmann-Hauses innerhalb des engeren Rahmens geschähe.

5. An der durch die gemachten Vorlagen veranlassten Discussion betheiligten sich alle Anwesenden, wobei die Herren C. Duisberg, C. Glaser und R. G. Siegle eingehend ihre Ansichten und diejenigen ihrer Freunde über die Errichtung und den anzustrebenden Charakter des Hofmann-Hauses darlegten. Sie sind übereinstimmend der Meinung, dass es in hohem Grade wünschenswerth sei, dass das Hofmann-Haus wesentlich ohne Zubülfenahme fremder Kapitalien errichtet werde, und warnen davor, dem Unternehmen zu weite Grenzen zu stecken, vielmehr seien in erster Linie lediglich die Interessen der Deutschen chemischen Gesellschaft im Auge zu behalten. Man müsse zunächst den Versuch machen, das ganze Unternehmen mit eigenem Kapital, bezw. auf Grund der Ausgabe von unkündbaren Antheilscheinen, ins Leben zu rufen.

Im Verlaufe der weiteren Erörterung der Vorschläge der Herren Holtz und Martius ist die Commission der Ansicht, dass das Hofmann-Haus zunächst rein wissenschaftlichen Zwecken dienen, und daher keine Restaurationsräume, Festsäle u. s. w. enthalten solle.

Bezüglich der Frage, ob es sich empfehle, in dem Hofmann-Haus allwöchentlich oder doch mehrere Male im Monate regelmässige populäre Vorträge aus dem Gebiete der Naturwissenschaften zu veranstalten, dazu namhafte Gelehrte heranzuziehen, für diese Vorträge



Eintrittsgeld zu erheben und dadurch eine besondere Einnahmequelle für das Hofmann-Haus zu schaffen, sind die Meinungen verschieden.

Herr E. Fischer bestritt das Bedürfnis, in Berlin eine neue Gelegenheit für solche Vorträge zu schaffen. Dieselbe sei in der vortrefflich ausgestatteten Urania und in den zahlreichen Bildungsvereinen so vielfach gegeben, dass es schon jetzt sehr schwer werde, die nöthige Anzahl von Rednern ausfindig zu machen.

Der Vergleich des Hofmann-Hauses mit der Royal Institution wäre auch nicht zutreffend, da letztere ein mit grossen Mitteln ausgerüstetes Unternehmen sei. Dieselbe besitze vollständige Laboratorien und Apparatsammlungen und besolde mehrere Professoren, denen als einzige Amtspflicht die Abhaltung von populären Vorträgen zufalle.

Besonders schwere Bedenken aber habe er gegen die Veranstaltung von Abonnementsvorträgen. Der Vorstand der chemischen Gesellschaft würde dadurch geradezu in ein Abhängigkeitsverhältniss zu einigen hundert Berliner Familien treten und eine Verpflichtung übernehmen, welche nicht allein sehr unbequem werden müsse, sondern auch mit den Zwecken der Gesellschaft in gar keinem Zusammenhang mehr stehe. Er warne dringend davor, die ohnehin überlasteten Chemiker Berlins auch noch auf diese Weise in Anspruch zu nehmen und der Gesellschaft in dem Hofmann-Hause eine dauernde Sorge aufzubürden.

Die Commission lässt die Frage, ob solche Vorträge überhaupt veranstaltet werden sollen, unentschieden; sie glaubt aber auf keinen Fall, dass eine derartige Einrichtung sich zu einer sicheren Einnahmequelle für das Hofmann-Haus gestalten lasse. Auch aus der Ueberlassung der Räume des Hofmann-Hauses gegen angemessene Vergütung an andere naturwissenschaftliche Gesellschaften zur Abhaltung von Sitzungen dürften nach Ansicht der Commission erhebliche Einnahmen nicht erzielt werden, da von dem Vorstände der Deutschen chemischen Gesellschaft nach dieser Richtung im Verlauf der drei letzten Lustren wiederholt Erhebungen angestellt, diese aber wenig befriedigend ausgefallen sind.

Bei der Besprechung des in dem vorgelegten Programm gemachten Vorschlages: das Hofmann-Haus so einzurichten, dass davon ein beträchtlicher Theil zu einer dauernden miethweisen Ueberlassung an Vereine, Corporationen u. s. f., deren Bestrebungen denen der Deutschen chemischen Gesellschaft verwandt sind, bestimmt werde, spricht die Commission zunächst übereinstimmend ihre Ansicht dahin aus, dass die Verwaltung des Hofmann-Hauses und die Verfügung über dasselbe im Sinne des erlassenen Aufrufes ausschliesslich dem Vorstände der Deutschen chemischen Gesellschaft zufallen und zustehen solle; die Ansichten sind aber noch getheilt darüber, ob man angesichts des bisherigen Verlaufs der Sammlungen in absehbarer Frist ohne Be-

nutzung der oben angedeuteten Einnahmequelle zur Errichtung eines würdigen Baues wird schreiten können.

Ein Theil der anwesenden Commissionsmitglieder sieht keine Bedenken darin, dass das Hofmann-Haus theilweise zu den gedachten Zwecken vermietet wird; er glaubt, dass passende Miether dazu sich immer finden werden und dass es auch unbedenklich sei, eine durch diese Einnahme verzinsbare Anleihe für den Bau zu verwenden. Der andere Theil der Commission erhebt zwar keinerlei Einwände gegen die zeitweise Ueberlassung einzelner Räume des Hofmann-Hauses an andere wissenschaftliche Gesellschaften, er möchte aber die finanzielle Fundirung des Unternehmens so selbständig wie möglich gestalten und eine Verquickung der Interessen der Deutschen chemischen Gesellschaft, welchen das Hofmann-Haus in erster Linie dienen soll, mit den Bestrebungen anderer Corporationen, Vereine u. s. f. gänzlich vermeiden, selbst wenn sich daraus engere Grenzen für das ganze Unternehmen ergeben sollten. Dieser Standpunkt wird namentlich auch von dem Vorsitzenden der Commission, Hrn. E. Fischer, vertreten. In dem einen wie in dem anderen Falle genügen aber nach Ansicht der Commission die heutigen Mittel im Gesamtbetrage von ca. 220000 Mk., einschliesslich der Hofmann-Stiftung, nicht, um den Bau zu beginnen. Wie bald diese Möglichkeit gegeben sein wird, hängt ab: erstens von einem gedeiblichen Fortgang der Sammlungen, zweitens von der Erwerbung eines für den Bau geeigneten Grundstückes und drittens davon, ob und in wie weit Staat und Stadt das Unternehmen unterstützen werden.

6. Die Commission hält es für wünschenswerth, dass zunächst neue Entwürfe, denen aber bestimmte finanzielle Unterlagen beizugeben seien, gemacht werden. Diese Entwürfe sollen sich in den engeren Grenzen bewegen und sich lediglich auf die folgenden Räume beschränken:

- I. Sitzungssaal von 260—300 Plätzen.
- II. Vorbereitungsraum für denselben.
- III. 1 Garderobe für denselben.
- IV. 1 Vorstandszimmer für 25 Personen.
- V. 1 Bureau für Redaction und Secretariat.
- VI. 1 geräumiges Zimmer für die Bibliothek.
- VII. 1 Lesezimmer für etwa 20 Personen.
- VIII. 1 chemisches Laboratorium bestehend aus 3 bis 4 Zimmern.
- IX. 1 Beamtenwohnung.
- X. 1 Wohnung für den Diener bezw. Portier.

7. Die Commission beschliesst, dass alle weiteren, für das Hofmann-Haus zu entwerfenden Pläne diesem Minimalbedürfniss an Raum Rechnung zu tragen haben.



8. Die Commission beauftragt ihre Mitglieder, über den Erwerb geeigneter Grundstücke für das Hofmann-Haus mit und ohne Beihilfe von Staat und Stadt weitere Erkundigungen einzuziehen und ihr darüber in der nächsten Sitzung Bericht zu erstatten. Es ist erwünscht, dass die neu zu entwerfenden Baupläne sich möglichst an bestimmte Grundstücke anlehnen.

9. Sobald diese Angelegenheit spruchreif ist, soll zur Berathung der Baupläne ein namhafter unbetheiligter Architekt zugezogen werden.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

## Mittheilungen.

181. P. Friedländer und S. v. Zakrzewski:

Ueber 2.3-Naphtylendiamin.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

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

Vor Kurzem<sup>1)</sup> wurde nachgewiesen, dass sich beim Nitriren des  $\beta$ -Naphtylamins unter bestimmten Bedingungen (Eintragen des Nitrats in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure) heteronucleale Nitronaphtylamine bilden; die durch Reduction in 2.5 resp. 2.8-Naphtylendiamine übergeführt werden können. Von den theoretisch möglichen 10 Isomeren dieser Zusammensetzung sind hierdurch bis jetzt 9 dargestellt und beschrieben. Das noch fehlende Naphtylendiamin enthält die Amidgruppen in der Stellung 2.3, gehört also zu den wenig bekannten  $\beta^1\beta^2$ -Derivaten, die schon als solche ein erhöhtes Interesse beanspruchen dürfen.

Als Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung benutzten wir die leicht darstellbare  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure R, welcher nach den Untersuchungen von Pfitzinger und Duisberg<sup>2)</sup> die Stellung 2.3.6 zukommt, eine Annahme, zu der auf ganz anderem Wege auch das Ergebniss unserer Arbeit führt.

Durch Schmelzen von R-säure mit Aetznatron bei 220–230° wird eine Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht nach den Angaben einer (versagten) Patentanmeldung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning<sup>3)</sup> 2.3-Dioxyaphtalin-6-mono-

<sup>1)</sup> P. Friedländer und Szymanski, diese Berichte 25, 2076.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 396.

<sup>3)</sup> F. 4153.



sulfosäure. Um eine gleichmässige Mischung und Temperatur zu erzielen, empfiehlt es sich, wie stets bei derartigen Operationen im Kleinen, die Menge des Aetznatrons zu erhöhen. Wir erhitzen trocknes  $\beta$ -naphtholdisulfosaures Natron mit 5—6 Th. Aetznatron und wenig Wasser unter Umrühren auf 200—220°. Die Beendigung der Reaction ist an dem Aufhören des Schäumens und dem Dünnerwerden der Schmelze zu erkennen. Dieselbe wird hierauf in Wasser gelöst, nahezu neutralisirt und filtrirt; aus dem heissen Filtrat scheidet sich beim Erkalten nach Zusatz von etwas Salzsäure das in Kochsalzlösung nahezu unlösliche dioxynaphtalinmonosulfosaure Natron in weissen glänzenden Kryställchen ab. Die Umsetzung erfolgt fast quantitativ, eine isomere Säure entsteht nicht in nachweisbarer Menge. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch wenig Eisenchlorid dauernd und intensiv blauviolett gefärbt, wie angegeben. Durch Zusatz von Soda schlägt die Farbe in Braunroth um.

Chlorbaryum fällt aus der concentrirten Lösung ein ziemlich schwer lösliches, krystallinisches Baryumsalz von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_7(OH)_2SO_3)_2Ba$ .

Analyse: Ber. Procente Ba 22.3.  
Gef. » » 22.1.

Die Constitution der Säure ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren. Da hierdurch die Sulfogruppe unter Bildung von Dioxynaphtalin abgespalten wird, müsste, wenn beim Schmelzen der R-säure die Sulfogruppe 6 durch Hydroxyl ersetzt wird, das schon bekannte 2.6-Dioxynaphtalin resultiren, was nicht der Fall ist. Es bleibt daher nur die zweite Möglichkeit, nämlich die gebildete Säure als 2.3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure aufzufassen.

### 2.3-Dioxynaphtalin.

Dioxynaphtalinsulfosaures Natron mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1:3) 10—12 Stdn. im Rohr auf 180—190° erhitzt, geht, beim Verarbeiten kleiner Portionen wenigstens (5—6 g), fast glatt in Dioxynaphtalin über. Bei höherer Temperatur überwiegen schwarze harzige Massen. Der beim Erkalten in blättrigen Krystallen erstarrende Röhreninhalt wird abgesaugt und zur Trennung von etwas Harz einige Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt erhält man das Dioxynaphtalin in farblosen rhombischen Blättchen vom Schmp. 159°, die sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in heissem Wasser, Benzol und Ligroin, fast gar nicht in kaltem Wasser lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7(OH)_2$ .  
Procente: C 75.00, H 5.00.  
Gef. » » 74.7, » 5.2.

Die wässrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelblau gefärbt, bei weiterem Zusatz entsteht ein dunkelblauer

Niederschlag, der beim Erwärmen zu einer harzigen Masse zusammenbackt; Bromwasser giebt eine gelblichweisse, Kaliumbichromat eine braune, in Aether unlösliche Fällung. Im Gegensatz zum 1.2-Dioxy-naphtalin gelang es nicht, die 2.3-Verbindung durch Oxydation in ein 2.3-Naphtochinon überzuführen. Dagegen vereinigt sie sich ausserordentlich leicht mit einem Molekül (sehr viel schwieriger mit zweien) einer Diazoverbindung zu dunkelgefärbten Azofarbstoffen, welche auf gebeizte Baumwolle ziehen.

### 2.3-Amidonaphtol.

Wir versuchten diese Verbindung zunächst durch Hydrolyse der 2.3-Amidonaphtol-6-monosulfosäure darzustellen, die wir nach den Angaben des D. R.-P. 53076<sup>1)</sup> durch Schmelzen von  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure R (236) mit Aetznatron auf 230—240° erhielten. Auch hier ist die Beendigung der Reaction an dem Aufhören des Schäumens und dem Dünnsflüssigwerden der Schmelze zu erkennen. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, nahezu neutralisirt und aus dem Filtrat die Amidonaphtolsulfosäure in weissen flimmernden Kryställchen durch Salzsäure abgeschieden.

Es stellte sich jedoch heraus, dass die Säure beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 180—200° nicht nur eine Sulfogruppe, sondern gleichzeitig auch Ammoniak (unter Ersatz durch Hydroxyl) verliert, was insofern bemerkenswerth ist, als unter diesen Bedingungen bisher nur  $\alpha$ -Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden konnten. Das Reactionsproduct besteht aus Dioxynaphtalin. Zweifellos wird hier die Festigkeit der Stickstoffbindung durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Orthostellung wesentlich verringert, wie ja nach den Beobachtungen von O. N. Witt<sup>2)</sup> 1.2-Amidonaphtolsulfosäuren bei sehr viel niedrigerer Temperatur Ammoniak verlieren, als die übrigen  $\alpha$ -Naphtylaminderivate.

Wir erhielten die gesuchte Verbindung aber sehr leicht durch mehrstündiges Erhitzen von Dioxynaphtalin mit der 10fachen Menge concentrirtem Ammoniak auf 135—140°. Der Röhreninhalt wird nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks filtrirt, der Rückstand zur Trennung von etwas unangegriffenem Dioxynaphtalin mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und aus dem Filtrat das Amidonaphtol in der Hitze durch Ammoniumcarbonat abgeschieden. Zur völligen Reinigung krystallisirt man dasselbe aus viel heissem Wasser um.

Flimmernde, schwach bräunlich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 234°. Leicht löslich in Alkohol, in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, schwer in Aether, Benzol und kaltem Wasser.

<sup>1)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 3468.



Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NH_2OH$ .

Procente: N 8.8.

Gef. » » 8.9.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine hochschmelzende Diacetylverbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NHCOCH_3OCOCH_3$ .

Procente: C 69.1, H 5.3.

Gef. » » 69.3, » 5.3.

### 2.3-Diamidonaphtalin.

Steigert man die Temperatur bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dioxynaphtalin auf  $240^\circ$ , so wird bei 12stündigem Erhitzen fast Alles in Naphtylendiamin übergeführt. Von etwa noch vorhandenem Amidonaphtol lässt sich dasselbe leicht durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge trennen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ .

Procente: N 17.7.

Gef. » » 17.9.

Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, aus dem es in grauweissen Blättern vom Schmp.  $191^\circ$  auskrystallisirt, schwer in Wasser. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich. Das Sulfat löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem, das Platindoppelsalz wird in der Wärme reducirt. Eisenchlorid verursacht in saurer Lösung keine Veränderung, Bichromat liefert einen braunen Niederschlag. Mit 1 Molekül einer Diazoverbindung vereinigt es sich zu rothen Azofarbstoffen.

Diese Reactionen unterscheiden das Naphtylendiamin von den bisher dargestellten Isomeren. Um es als Orthoverbindung näher zu charakterisiren, haben wir noch folgende Derivate dargestellt.

Diacetyl-2.3-naphtylendiamin. Im Einklang mit den Beobachtungen von A. Bistrzycki<sup>1)</sup> geht 2.3-Diamidonaphtalin wie die bisher untersuchten Orthodiamine beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in eine Diacetylverbindung über, die aus Essigsäure in schwach bräunlichen, federförmigen Nadeln vom Schmp.  $247^\circ$  krystallisirt wurde;

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(NHCOCH_3)_2$ .

Procente: C 69.1, H 5.7,

Gef. » » 65.4, » 5.8,

wogegen bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig eine Anhydr o- verbindung resultirt, die in Essigsäure sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und daraus in weissen Nadelchen vom Schmp.  $168^\circ$  krystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1046.



Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6\overset{N}{NH} > CH \cdot CH_3$ .

Procente: C 79.1, H 5.4.

Gef. » » 78.8, » 5.2.

Naphtylenazimid. In schwach saurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, liefert das 2.3-Naphtylendiamin keine Diazo- resp. Tetrazoverbindung, sondern geht in normaler Weise in ein schwach basisches Azimid über, dessen farbloses salzsaures Salz schon durch Wasser unter Gelbfärbung dissociirt wird. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nadelchen, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol und schmilzt bei 187°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6N_3H$ .

Procente: N 24.8.

Gef. » » 24.4.

Chinoxalinderivate. Orthodiketoverbindungen vereinigen sich mit 2.3-Naphtylendiamin, wie zu erwarten war, unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser leicht zu Chinoxalinderivaten, die hinsichtlich ihrer Constitution zu den entsprechenden 1.2-Verbindungen in demselben Verhältniss stehen wie Anthracen zu Phenanthren. So liefert Dioxyweinsäure schon bei gelindem Erwärmen in salzsaurer Lösung einen gelben, schwer löslichen Niederschlag von Naphtyl-2.3-chinoxalinorthodicarbonsäure, die durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Versetzen mit Essigsäure von geringen Mengen brauner Verunreinigungen befreit und durch Salzsäure in hellgelben Nadelchen ausgefüllt wird. Schmp. 192°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_6N_2(COOH)_2$ .

Procente: C 62.6, H 2.9,

Gef. » » 62.1, » 3.0.

Beim Schmelzen mit krystallisirter Oxalsäure (bei 130°) entsteht ein in Wasser fast unlösliches Dioxynaphtylchinoxalin, das sich in verdünnter Natronlauge löst und daraus durch Salzsäure in schimmernden weissen Kryställchen abgeschieden wird, die erst oberhalb 350° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_6N_2(OH)_2$ .

Procente: N 13.2.

Gef. » » 13.0.

182. Victor Meyer und Walter Riddle: Ueber Schmelzpunktsbestimmungen bei Glühhitze.

(Eingegangen am 5. März.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> gaben wir einige Zahlen über die Schmelzpunkte anorganischer Salze, welche wir mit unserem Luftthermometer aus Platin ermittelt hatten. Wir bezeichneten diese Zahlen als vorläufige, da unser Luftthermometer klein war und daher bei den hohen Temperaturen, um die es sich handelte, selbst bei erheblich verschiedenen Wärmegraden doch nur geringe Unterschiede der Luftvolumina geben konnte. Wir haben neuerdings mit einem dreimal so grossen Luftthermometer, welches uns durch die ausserordentliche Liberalität der Firma W. C. Heraeus in Hanau zur Verfügung steht, und nach einer wesentlich verbesserten Methode die Bestimmungen wiederholt. Ueber die neuen Versuche wollen wir heute nur mittheilen, dass die früher von uns erhaltenen Zahlen im Grossen und Ganzen bestätigt wurden, dass wir aber bei der Soda eine erheblich niedrigere Zahl erhielten als früher. Nach unseren jetzigen Bestimmungen liegt der Schmelzpunkt der Soda zwar erheblich höher als derjenige des Kochsalzes und Glaubersalzes, jedoch bedeutend niedriger als der der Pottasche. Eine bestimmte Zahl möchten wir heute noch nicht angeben, da wir noch mit weiteren Controlversuchen beschäftigt sind. Den Grund für die Verschiedenheiten, welche unsere früheren und jetzigen Versuche gerade bei der Soda aufweisen, können wir zur Zeit nicht sicher angeben, erinnern indessen daran, dass bei unseren früheren Versuchsreihen nicht der Moment der Verflüssigung, sondern vielmehr die Erstarrungspunkte der geschmolzenen Substanzen bestimmt wurden. Bei unserer jetzigen Arbeitsmethode werden dagegen die wirklichen Schmelzpunkte bestimmt, d. h. es wird die Temperatur in dem Augenblicke ermittelt, in welchem eine, an dem Luftthermometer befestigte Substanzprobe sich verflüssigt. —

Wir gedenken unsere Versuche demnächst ausführlich zu veröffentlichen und dabei eine genaue Beschreibung der benutzten Apparate und Methoden zu geben.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2443.

189. Paul Herschmann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-*p*-dichlorbenzol.

(Eingegangen am 5. März.)

Im vorigen Jahre wurde von Hrn. Zettel<sup>1)</sup> eine, im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amido-*p*-dichlorbenzol erhaltene Verbindung beschrieben, von welcher derselbe nicht sicher entscheiden konnte, ob dieselbe eine Diazo-amido- oder die isomere Amidoazo-Verbindung darstelle. Hr. Zettel hatte durch Reduction der Verbindung mittels Zinnchlorür Dichloranilin und eine Base von der Formel des Dichlorphenylhydrazins erhalten, welche letztere Fehling'sche Lösung stark reducirte, sich aber mit Aldehyden und Ketonen nicht verband.

Um nun die Frage nach der Constitution des erhaltenen Reductionsproductes, welches als Dichlorphenylhydrazin oder als ein isomeres Dichlorphenylendiamin angesprochen werden konnte, zu entscheiden, wurde zunächst der Versuch gemacht, das Chlor in der Verbindung durch Wasserstoff zu ersetzen, doch gelang dies auf keine Weise, weder bei Anwendung von Zinkstaub, Natriumamalgam, noch selbst von Natriummetall. Es wurde daher die Verbindung nach einem von E. v. Meyer<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren mit einer Jodlösung behandelt, um auf diese Weise das vermuthliche Dichlorphenylhydrazin in ein substituirtes Benzol zu verwandeln. In der That erwies sich das Reactionsproduct als Dichlorjodbenzol, womit nachgewiesen ist, dass die fragliche Verbindung ein Dichlorphenylhydrazin und daher das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Amido-*p*-dichlorbenzol eine Diazoamidoverbindung darstellt.

Darstellung und Reduction des Tetrachlordiazoamidobenzols.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der Vorschrift von Hrn. Zettel. Es empfiehlt sich hierbei, einen ziemlichen Ueberschuss von Amylnitrit anzuwenden, da der Körper sich sodann rascher und in theoretischer Ausbeute ausscheidet. Das auf Thonplatten getrocknete Tetrachlordiazoamidobenzol wurde sodann mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und rauchender Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis Alles gelöst war, und in noch warmem Zustande langsam mit verdünnter Kalilauge bis zur Lösung der anfangs gefällten Zinnsäure versetzt, die beiden abgeschiedenen freien Basen mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgedunstet und der Rückstand mit viel verdünnter Salzsäure behandelt; hierbei bleibt das Dichloranilin grossentheils ungelöst, während das Hydrazin als Salz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2471.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 144, 115.



in Lösung geht. Die vom Dichloranilin abfiltrirte Lösung wurde gekocht, durch Ausziehen mit Aether vollständig von Dichloranilin befreit, zur Trockne gedampft und das ausgeschiedene salzsaure Salz auf Thontellern getrocknet.

#### Darstellung des Dichlorjodbenzols.

Das in viel Wasser gelöste salzsaure Hydrazin wurde langsam in überschüssige Jodlösung eingetragen, wobei sich ein Oel abschied. Die ganze Masse wurde sodann mehrere Stunden im Wasserbad erwärmt, mit schwefliger Säure entfärbt und das am Boden ausgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und das Oel der Destillation unterworfen; hiebei ging es fast vollständig zwischen 250—251° über. Beim Abkühlen erstarrte das Destillat nicht, sondern wurde nur sehr zäh und schied eine kleine Menge von Krystallen ab.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2J$ .

Procente:  $Cl_2 + J$  72.43.

Gef. » » 72.09.

Zur Trennung des zusammenbestimmten Jod- und Chlorsilbers wurden dieselben mit concentrirtem Ammoniak behandelt; durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass hiebei wegen der, wenn auch geringen, Löslichkeit des Jodsilbers eine Correctur anzubringen ist, welche für 10 ccm Ammoniak 0.0055 g beträgt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2J$ .

Procente: J 46.52.

Gef. mit Corr. » » 46.43.

Die Nitroverbindung wurde durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Ausfällen des Reactionsproductes durch Wasser erhalten; dieselbe krystallisirte aus Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln vom scharfen Schmp. 82°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2Cl_2JNO_2$ .

Procente  $Cl_2J$  62.06.

Gef. » » 61.65.

Ber. Procente: J 39.94.

Gef. » » 39.22.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

134. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber das Vorkommen von Trigonellin in den Samen von *Pisum sativum* und *Cannabis sativa*.

(Eingegangen am 5. März.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns<sup>1)</sup> aus den Samen der Erbse (*Pisum sativum*) ausser Cholin eine Base in geringer Menge abgeschieden, deren Chlorhydrat in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich war und sich daher leicht vom salzsauren Cholin trennen liess. Wir haben diese Base nun in etwas grösserer Quantität dargestellt und sie näher untersucht. Die Analyse des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes führte zu der Formel  $(C_7H_7NO_2Cl)_2PtCl_4$ , wie die folgende Zusammenstellung beweist:

Analyse: Ber. Procente: C 24.58, H 2.34, N 4.10, Pt 28.44.  
Gef. » » 24.21, » 2.53, » 4.14, » 28.33.

Der freien Base kann demnach die Formel  $C_7H_7NO_2$  gegeben werden. Eine Base von der gleichen Zusammensetzung ist früher schon durch E. Jahns<sup>2)</sup> aus dem Samen von *Trigonella foenum graecum* abgeschieden und mit dem Namen Trigonellin belegt worden. Mit dieser Stickstoffverbindung, welche ein besonderes Interesse darbietet, weil Jahns ihre Identität mit dem von A. Hantzsch<sup>3)</sup> synthetisch dargestellten Methylbetain der Nicotinsäure nachgewiesen hat, ist die von uns aus dem Erbsensamen dargestellte Base identisch. Den Beweis dafür gab die Untersuchung ihrer Chloraurate. Nach Jahns liefert das Trigonellin zwei Chloraurate; das eine derselben, welches flache Prismen bildet, bei 198° unzersetzt schmilzt und nach der Formel  $C_7H_7NO_2, HCl, AuCl_3$  zusammengesetzt ist, lässt sich erhalten, indem man die Lösung des salzsauren Trigonellins mit Goldchlorid versetzt und den Niederschlag aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; das zweite Chloraurat, welches feine nadelförmige Krystalle bildet, bei 186° schmilzt und nach der Formel  $(C_7H_7NO_2)_4, 3 HCl, 3 AuCl_3$  zusammengesetzt ist, wird erhalten, wenn man den durch Goldchlorid in der Lösung des Chlorhydrats erzeugten Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Wir haben aus dem bei Verarbeitung der Erbsensamen von uns erhaltenen Chlorhydrat beide Chloraurate darstellen können und dieselben zigten die von Jahns beschriebenen Eigenschaften; ihre Schmelzpunkte lagen bei 197° und 185°. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte, bei 185° schmelzende Chloraurat wurde der Analyse unterworfen; dabei ergaben sich Zahlen, welche

<sup>1)</sup> E. Schulze, Ueber basische Stickstoffverbindungen aus dem Samen von *Vicia sativa* und *Pisum sativum*, Zeitschrift für physiolog. Chemie 15, 150.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2521 und 20, 2840; Arch. d. Pharm. 25, 985.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 31.

der von Jahns aufgestellten Formel  $(C_7H_7NO_2)_4, 8 HCl, 3 AuCl_3$  entsprechen<sup>1)</sup>, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Analysé: Ber. Proc.: C 21.53, H 1.98, N 3.58, Au 37.64,  
Gef. » » 21.43, 21.54, » 2.14, 1.93, » 3.59, » 37.95, 37.97.

Da endlich auch das Aussehen des Chlorhydrats und seine Reactionen den von Jahns gemachten Angaben entsprachen, so kann die Identität unserer Base mit dem Trigonellin oder Methyl-betaïn der Nicotinsäure als zweifellos betrachtet werden.

Nur in einem Punkte differirten unsere Beobachtungen von den von Jahns gemachten Angaben; während nämlich das von Jahns untersuchte Chloroplatinat des Trigonellins wasserfrei war, enthielt das Chloroplatinat unserer Base vier Moleküle Krystallwasser (berechnet 9.5%, gef. 9.6%). Diese Differenz erklärt sich aber leicht. Denn nach Hantzsch (loc. cit.) liefert das Methylbetaïn der Nicotinsäure sowohl ein wasserfreies wie ein krystallwasserhaltiges Chloroplatinat.

Wir konnten das Trigonellin sowohl aus grünem wie aus gelbem (ausgereiften) Erbsensamen zur Abscheidung bringen. Wir fanden es aber auch neben Cholin in den Samen des Hanfs (*Cannabis sativa*). Die aus letzterem Material gewonnene Base wurde durch Untersuchung des Chlorhydrats sowie des aus heissem Wasser umkrystallisirten Chloraurats identificirt. Die Quantität, in welcher sie sich in den von uns untersuchten Samen vorfund, war nur sehr gering.

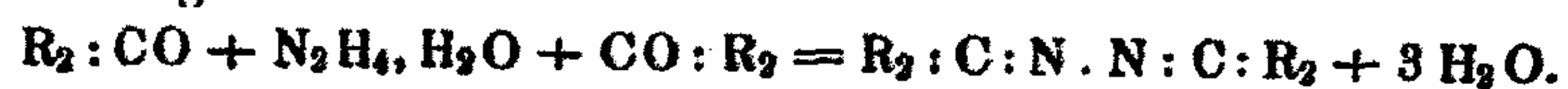
Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

### 195. Th. Curtius und H. A. Försterling<sup>2)</sup>: Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. März.)

Die Ketazine entstehen bekanntlich<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2 Mol. eines Monoketons nach der allgemeinen Gleichung:



Aus Aceton und Hydrazinhydrat entsteht so Bisdimethylazimethylen (Dimethylketazin),  $(CH_3)_2C : N . N : C(CH_3)_2$ , eine unzersetzt siedende

<sup>1)</sup> Die Ausführung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie der Stickstoff-Bestimmung verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Dr. E. Winterstein.

<sup>2)</sup> H. A. Försterling: »Hydrazinhydrat und Anhydride zweibasischer Säuren.« Diss. Kiel 1894.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 44, 161.



Flüssigkeit, welche durch verdünnte Säuren sofort wieder in Aceton- und Hydrazinsalz gespalten wird. Dimethylketazin lagert sich glatt

in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin,  $\text{HN} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , um, wenn

man das Ketazin mit Maleinsäure zusammen bringt, oder maleinsaures Hydrazin,  $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \text{N}_2\text{H}_4$ , mit Aceton behandelt. In letzterem Falle bildet sich natürlich zunächst aus Hydrazin und Aceton Dimethylketazin, welches sich mit Maleinsäure sofort zu maleinsauerm

Trimethylpyrazolin,  $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \text{HN} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , vereinigt.

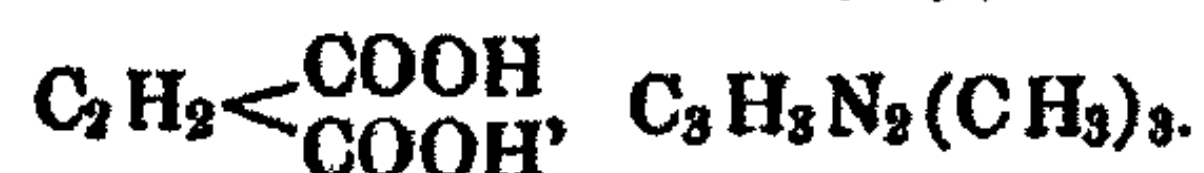
Maleinsaures Hydrazin,  $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \text{N}_2\text{H}_4$ , krystallisirt mit ein oder zwei Molekülen Wasser in farblosen Nadelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Analyse: Ber. auf  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4, \text{N}_2\text{H}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 26.1, H 6.51, N 18.42.

Gef. » » 26.42, » 6.59, » 18.25.

Maleinsaures Trimethylpyrazolin,



1. Ueberschüssiges Aceton auf maleinsaures Hydrazin gegossen, löst das Salz unter lebhafter Erwärmung auf. Aus der Lösung krystallisirt beim Verdunsten die Verbindung in farblosen Nadeln. Dieselbe wird in wenig warmem Alkohol gelöst und mit Aether wieder gefällt, abgepresst und getrocknet.

2. Aequimoleculare Mengen von Dimethylketazin und Maleinsäure vereinigen sich unter Selbsterwärmung zu einem farblosen Krystallkuchen von maleinsauerm Trimethylpyrazolin, der im Weiteren wie unter 1. angegeben behandelt wird.

Maleinsaures Trimethylpyrazolin bildet farblose Krystallnadeln, welche bei  $127^\circ$  schmelzen und unter völliger Zersetzung destilliren. Das Salz dissociirt in wässriger oder alkoholischer Lösung beim Eindampfen. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien, auch kohlensaure Alkalien, wird es sofort zerlegt.

Analyse: Ber. auf  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 52.63, H 7.01, N 12.29.

Gef. » » 52.01, C 52.22, » 7.14, H 7.04, » 12.35.

Giesst man conc. Natronlauge auf maleinsaures Trimethylpyrazolin, so scheidet sich die Base als Oel ab. Die verdünnte alkalische Flüssigkeit lässt alsdann beim Ansäuern Fumarsäure fallen. Trotzdem ist

das Salz eine Verbindung der Maleinsäure; denn, wenn man dasselbe mit verdünnter Potaschelösung in der Kälte zerlegt, so enthält die Flüssigkeit nach dem Ausschütteln des Trimethylpyrazolins nur maleinsaures Alkali.

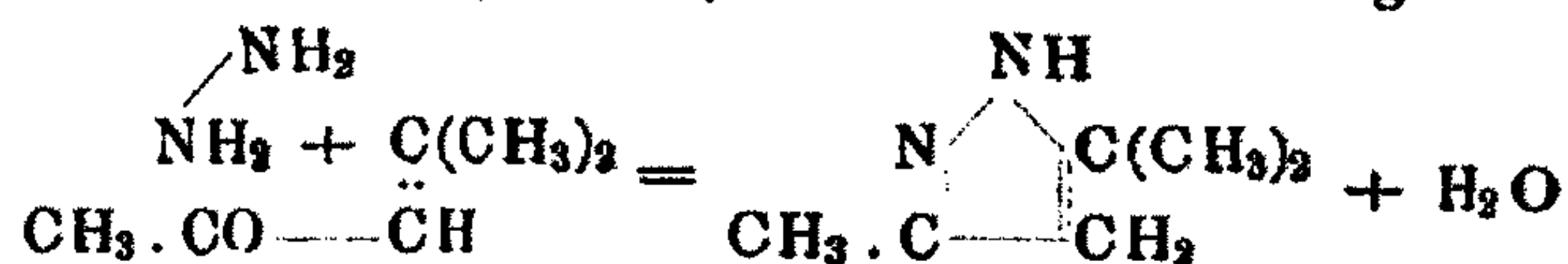
Die ätherische Lösung des (3)-Methyl-(5)-dimethylpyrazolins wird über Potasche getrocknet und durch Destillation im Vacuum gereinigt. In derselben ist kein unverändertes Ketazin mehr enthalten: durch Kochen mit verdünnten Säuren kann aus der Pyrazolinbase kein Hydrazinsalz mehr abgeschieden werden, eine Spaltung, welche bei den Ketazinen schon in der Kälte vor sich geht.

Analyse: Ber. auf  $C_7H_{10}N_2(CH_3)_3$ .

Procent: C 64.29, H 10.71, N 25.0.

Gef. » » 64.08, » 10.71, » 25.21.

Das erhaltene (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin erwies sich als vollkommen identisch mit dem vor Jahresfrist im hiesigen Laboratorium aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat nach der Gleichung:



dargestellten (3)-Methyl-(5)-dimethylpyrazolin<sup>1)</sup>.

Zur Identificirung wurde das Chlorid (Schmp. 170°) und das Pikrat (Schmp. 138°) von dem aus Dimethylketazin erhaltenen Trimethylpyrazolin dargestellt und analysirt. Diese Derivate zeigten sich mit den von Wirsing dargestellten identisch.

Auch Fumarsäure vermag Dimethylketazin in Trimethylpyrazolin umzuwandeln. Jedoch geschieht dies nicht spontan unter Selbsterwärmung, sondern erst durch anhaltendes Erhitzen auf 100°. Das so entstehende fumarsaure Trimethylpyrazolin bildet eine zähe Masse, welche bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Löst man dieselbe in verdünnten Alkalien, so scheidet sich das beschriebene Trimethylpyrazolin ab.

Die Umwandlung von Dimethylketazin in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin vollzieht sich nach dem Bilde:



unter Wanderung eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe des Ketazins an Stickstoff und unter Auflösung der doppelten Bindung zwischen diesem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom zu einer einfachen.

Ob auch andere Säuren Ketazine in Pyrazoline umwandeln können, oder ob dies etwa nur eine Eigenschaft ungesättigter Säuren ist, ist

<sup>1)</sup> F. Wirsing, Pyrazolin und Pyrazolinderivate. Diss. Kiel 1893.

noch nicht genauer untersucht worden. Glatz scheint die Umwandlung nur durch Maleinsäure in der Kälte bewirkt zu werden. Wir hatten anfangs vermuthet, dass Maleinsäure sich hierbei in Fumarsäure umwandle, und dadurch der Anstoss zu der Umlagerung des Ketazins gegeben werde. Dem ist aber, wie gezeigt worden ist, nicht so. Curtius und Thun<sup>1)</sup> haben bereits beobachtet, dass Ketazine mit complicirteren Alkoholradicalen keinen ganz constanten Siedepunkt mehr zeigen und beim Destilliren eine nicht unbedeutliche Menge eines weit höher siedenden Oeles hinterlassen. Vielleicht entstehen schon hierbei durch Umlagerung Pyrazolinderivate.

Die Untersuchung über die Umlagerung der Ketazine in Pyrazoline wird fortgesetzt.

### 186. Th. Curtius und K. Heidenreich: Ueber Hydrazid- und Azocarbonester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. März.)

#### I. Hydrazicarbonsäureester, $(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,

entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Hydrazinhydrat nach der Gleichung:



Die Körper wirken sehr energisch auf einander ein; man lässt daher die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich gehen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der schwerlösliche, leicht krystallisirende, farblose Hydrazicarbonester fast in berechneter Menge ab. In der Lösung bleibt Diammoniumchlorid. Der Ester wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procenta: C 40.91, H 6.71, N 15.91.

Gef. » » 40.69, » 6.91, » 16.23.

Moleculargewicht (kryoskopisch bestimmt in Eisessig);

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ : M 176.

Gef. » 188 u. 190.

Hydrazicarbonäthylester bildet grosse farblose Prismen, welche bei  $130^\circ$  schmelzen und gegen  $250^\circ$  unter Zersetzung destilliren. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem leichter, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht löslich.

Der Körper ist gegen Alkalien, namentlich aber gegen Säuren sehr beständig. Nur beim Kochen damit wird er in Hydrazin,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 44, 161.



Kohlensäure und Alkohol gespalten. Die neutral reagierende Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling's Lösung beim Erwärmen.

Es ist bisher nicht gelungen, den Ester durch Ammoniak oder Alkalien zu verseifen, oder die freie Säure daraus darzustellen. Aus conc. wässrigem, heissem Ammoniak krystallisirt die Verbindung unverändert aus.

Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper nicht angegriffen, ebensowenig durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzollösung.

Setzt man zu der Lösung des Esters in Essigsäure Natriumnitrit, so wird die Verbindung in der Kälte nicht verändert.

## II. Azocarbonester, $(N \cdot CO_2 C_7 H_5)_2$ .

Entsteht durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf die Hydraziverbindung.

Hydrazicarbonester löst sich in conc. Salpetersäure in der Kälte leicht auf. Man fügt einige Tropfen rothe, rauchende Salpetersäure hinzu und lässt unter Wasserkühlung einige Stunden stehen. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich gelb, wird trübe und scheidet allmählich die berechnete Menge des Azoesters als orangegelbes unlösliches Oel ab. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Ausbeute etwa 80 pCt.

Analyse: Ber. für  $C_8 H_{10} N_2 O_4$ .

Procente: C 41.38, H 5.75, N 16.09.

Gef. » » 41.25, » 5.74, » 16.33 u. 16.37.

Molekulargewicht (kryoskopisch bestimmt in Benzol):

Ber. für  $C_8 H_{10} N_2 O_4$ : M 174

Gef. » 167, 164.5, 168.

Azocarbonsäureäthylester bildet ein orangegelbes Oel, welches bei gewöhnlichem Luftdruck unter partieller Zersetzung siedet, unter 13 mm Druck aber bei  $106^\circ$  unverändert überdestillirt.

Im Gegensatz zu dem Hydraziester ist die Verbindung ausserordentlich leicht verseifbar. Wässriges Ammoniak erzeugt schon beim Schütteln in der Kälte das von Thiele<sup>1)</sup> dargestellte Azocarbonamid  $N_2(\text{CONH}_2)_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_7 H_7 N_2 O_2$ .

Procente: N 48.29

Gef. » » 48.00,

conc. Natronlauge unter Erwärmung ein Natronsalz. Durch Kochen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren wird die Verbindung langsam unter Gasentwicklung zersetzt, indem stets ein Theil Hydrazicarbonester regenerirt wird.

Weitere Untersuchungen über diese Ester sind im Gange.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 1.

187. B. Jay und Th. Curtius: Zur Reduction des  
Diaoessigesters.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)  
(Eingegangen am 5. März.)

Wir haben schon seit Jahren eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um Hydrazinsalz aus diazotirten Amidverbindungen darzustellen.

Was sich dabei als praktisch wichtig für das Laboratorium, oder theoretisch interessant ergeben hat, soll in den folgenden Zeilen mitgetheilt werden.

Darstellung von Hydrazinsalzen aus Chloressigsäure.<sup>1)</sup>

Für die Anwendung im Laboratorium eignet sich besonders das nachstehende, von dem einen von uns<sup>2)</sup> ausgearbeitete Verfahren, welches indessen auch mit einigen Abänderungen im grösserem Maassstabe zweckmässig verworther werden kann.

100 g Chloressigsäure und 100 g Chlorammonium werden in einem Literkolben in 200 g Wasser gelöst und vorsichtig 200 g gepulverter Kalk so langsam zugegeben, dass sich während des Eintragens die Flüssigkeit nicht über 40–50° erwärmt. Man lässt den Kolben einen Tag an mässig warmem Ort bei 40–50° stehen und erwärmt am zweiten Tage unter oftmaligem Umschütteln solange auf dem Wasserbade, bis alles Ammoniak verschwunden ist.

Die Flüssigkeit wird mit concentrirter Salzsäure übersättigt und in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade in eine pulverige, gelbliche Masse verwandelt.

Letztere wird im Kolben mit 100 g abs. Alkohol überschichtet und trockenes Salzsäureregas bis zur vollständigen Sättigung unter Erwärmen eingeleitet, wobei in der Hitze meist völlige Lösung eintritt.

Die syrupöse Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren möglichst zur Trockne gebracht, in 200 g Wasser gelöst und mit soviel Natriumacetat versetzt, dass eine abgekühlte Probe im Reagirrohr auf Zugabe von Natriumnitrit keine heftige Reaction mehr anzeigt.

Die ganze Menge abgekühlter Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von Eis mit 100 g Natriumnitrit versetzt und der langsam entstehende Diazoessigester in der üblichen Weise mit Aether ausgeschüttelt und gereinigt<sup>3)</sup>.

Um aus Diazoessigester Hydrazinsalze zu gewinnen, werden 350 g Eisenvitriol in 300 g Wasser gelöst und 600 g Natronlauge (1 : 14) hinzugefügt. Zu diesem Gemisch giebt man 50 g Diazo-

<sup>1)</sup> D. R.-P.

<sup>2)</sup> Jay.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 38, 401.



essigester und rührt etwa 20 Minuten unter gelindem Erwärmen bis auf 40° um.

Der Kolbeninhalt darf jetzt nicht mehr nach Diazoessigester riechen; eine abfiltrirte Probe muss wasserhell sein und beim Ansäuern keine wesentliche Gasentwicklung zeigen.

Die Flüssigkeit wird filtrirt, der Rückstand 4 mal mit warmem Wasser ausgewaschen, und der Gesamtlösung, nach dem Ansäuern, mittels Benzaldehyd alles Hydrazin entzogen und in der üblichen Weise rein gewonnen.

Man kann Diazoessigester weniger zweckmässig auch mit Zinkstaub und Natronlauge reduciren. In sehr verdünnten Lagen, etwa 1 Th. Aetznatron auf 20 Th. Wasser, gelingt die Reduction am vollkommensten.

Wir haben die Ausbeuten bis auf 92 pCt. steigern können. Zu wünschen lässt dagegen sehr die Gewinnung des reinen Diazoessigesters aus Chloroessigsäure, welche wir niemals über 30 pCt. haben bringen können.

In angegebener Weise reducirt giebt jeder Körper, welcher die Azogruppe N<sub>2</sub> an ein Kohlenstoffatom gebunden erhält, Hydrazin.

Wir haben in dieser Art zahlreiche Versuche gemacht, um Hydrazin aus Diazoverbindungen, welche sich aus mit Säuren zersetzten Proteinstoffen durch Einwirkung von Nitrit gewinnen lassen, ohne die betreffenden Amidverbindungen zunächst isoliren zu müssen, darzustellen. Alle diese Versuche ergaben Hydrazin, aber stets nur in sehr geringer Ausbeute.

So haben wir aus Tischlerleim, aus Blut oder Hühnereweiss, aus Käseresten, aus Haaren und thierischer Wolle durch successive Einwirkung von Mineralsäuren, Alkohol, Nitrit und nachherige Reduction Hydrazinsalz hergestellt. Die Versuche mit Leim wurden genauer studirt und ergaben noch die verhältnissmässig besten Resultate, deren Veröffentlichung indessen wohl kaum allgemeineres Interesse beanspruchen dürfte.

#### Vorgang bei der Reduction des Diazoessigesters in alkalischer Lösung.

Diazoessigester wird durch energische, namentlich saure Reductionsmittel bekanntlich schliesslich im Sinne der Gleichung:

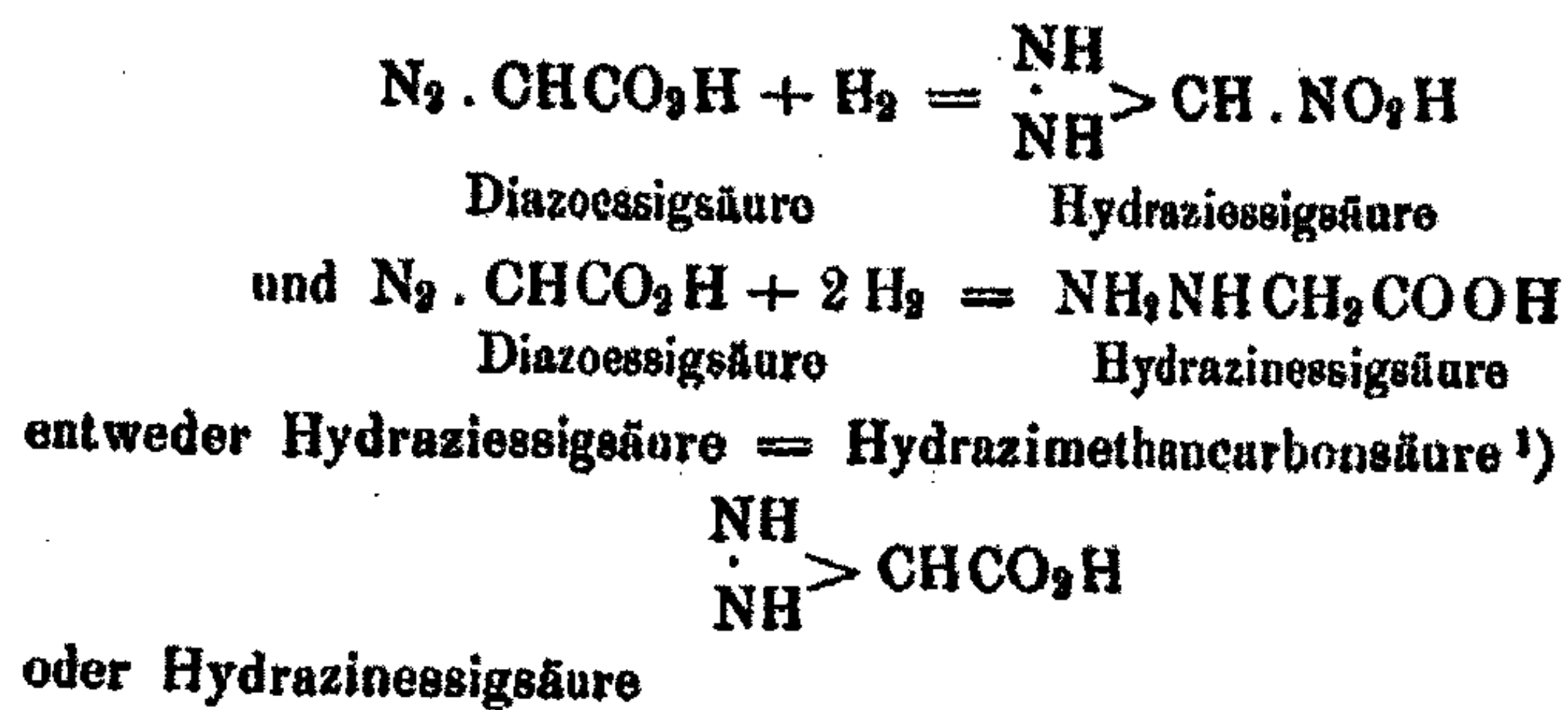


in Ammoniak und Glycocoll übergeführt.<sup>1)</sup>

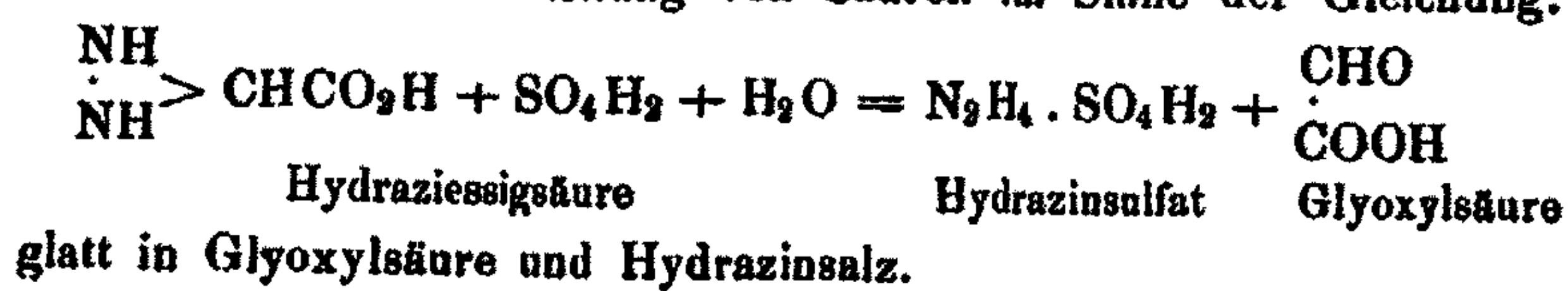
Intermediär entstehen Hydrazinverbindungen der Essigsäure, und zwar nach den beiden Gleichungen:

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 38, 401.





Die letzte Verbindung ist noch nicht erhalten worden.<sup>2)</sup> Unter Anwendung der vorhin beschriebenen Reductionsmethoden entsteht Hydraziessigsäure,  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \cdot \\ \text{NH} \end{array} > \text{CHCO}_2\text{H}$ , denn das Reductionsproduct zerfällt unter der Einwirkung von Säuren im Sinne der Gleichung:



Würde sich dagegen Hydrazinessigsäure,  $\text{NH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$ , bilden, so müsste bei der Spaltung durch Säuren, welche nebenbei bemerkt wohl ebensowenig leicht vor sich gehen würde, wie die Abspaltung von Ammoniak aus Glycocol, neben Hydrazinsalz nicht Glyoxylsäure, sondern Glycolsäure nach der Gleichung  $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$  entstehen.

Hydraziessigsäure,  $\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CHCOOH}$ , ist wohl nur in Gestalt ihrer Salze oder in kalter, schwach alkalischer Lösung beständig. Durch Säuren wird sie in der Kälte sofort in Glyoxylsäure und Hydrazinsalz zerlegt.

Hydraziessigsäures Silber,  $\text{N}_2\text{H}_2\text{CHCO}_2\text{Ag}$ , kann man aus Diazoessigester in folgender Weise darstellen:

Diazoessigester wird in der oben beschriebenen Weise mit Eisenvitriol und möglichst wenig sehr verdünnter Natronlauge in der Kälte reducirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure sehr genau angesäuert und mit Silbernitrat das farblose, sehr lichtempfindliche, unlösliche Salz ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$ .

Procente: Ag 55.38, N 14.35.

Gef. » » 55.43, » 13.98, 13.97.

<sup>1)</sup> Journ. d. prakt. Chem. 44, 96.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 404.

Hydrazoessigsäures Silber spaltet beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht Hydrazinsulfat ab.

Die freie Säure aus dem Silbersalz darzustellen gelang nicht.

Die kalt reducirte, frisch filtrirte, schwach alkalische Lösung des Diazoessigesters enthält noch kein Hydrazin, sondern nur Hydrazoessigsäure, wie man leicht durch Zusatz von Benzaldehyd nachweisen kann. Es entsteht nämlich kein Benzalazin, welches sich bekanntlich ebensowohl in alkalischer, wie in saurer Lösung bildet. Sobald man dagegen die Emulsion ansäuert, fällt Benzalazin sofort aus.

Nachweis der Glyoxylsäure. Versetzt man die durch Benzaldehyd von Hydrazinsalzen befreite, angesäuerte Lösung mit Natriumacetat, giebt Phenylhydrazin zu und erwärmt die röthlich sich färbende Flüssigkeit unter Schütteln einige Minuten gelinde, so scheidet sich alle Glyoxylsäure in Gestalt ihres charakteristischen Hydrazons,  $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ , in prächtigen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $137^\circ$  aus<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ .

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.18.

Leipzig und Kiel, im Juli 1892.

198. Th. Curtius: Umlagerung von Säureaziden,  $\text{R} \cdot \text{CO N}_3$ , in Derivate alkylirter Amine (Ersatz von Carboxyl durch Amid).

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel].

(Eingegangen am 5. März.)

Säureazide,  $\text{R} \cdot \text{CO N}_3$ , verhalten sich Alkalien oder alkali-ähnlich wirkenden Substanzen gegenüber bekanntlich<sup>2)</sup> wie Säureester des Stickwasserstoffs. Unter Abpaltung von stickwasserstoffsauren Salzen entstehen Derivate derjenigen Säure, welche dem angewandten Azid zu Grunde gelegen hat.

So z. B. zerfällt Benzoylazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO N}_3$ , beim Erwärmen mit Natronlauge in benzoësaures und stickwasserstoffsaures Salz:

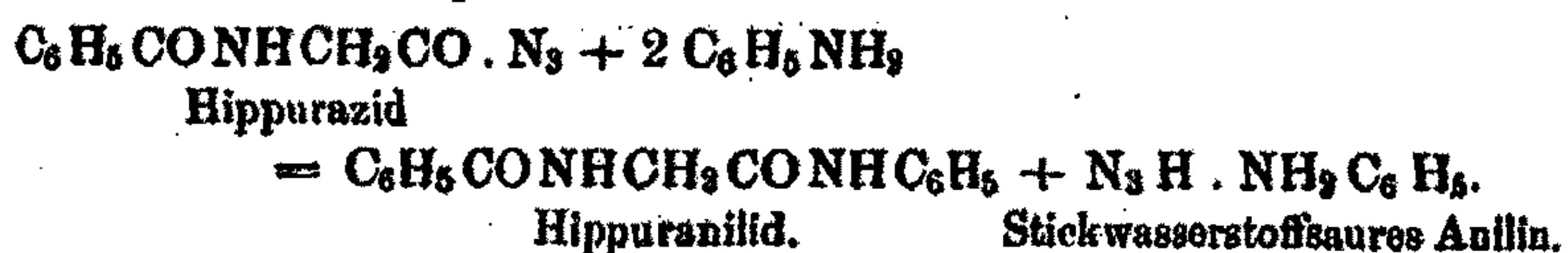


Benzoylazid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 577.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3343.

So liefert Hippurazid,  $C_6H_5CONHCH_2CO.N_3$ <sup>1)</sup> und Anilin im Sinne der Gleichung:



Hippuranilid und stickwasserstoffsaurer Anilin u. s. w.

Ganz anders aber wirken Körper, wie z. B. Wasser, Alkohol oder Halogene auf Säureazide ein, indem durch diese Mittel mit grösster Leichtigkeit der Rest ( $N_3$ )<sup>1</sup> unter Abspaltung von Stickstoff zerlegt wird, und das eine Stickstoffatom der Verbindung erhalten bleibt.

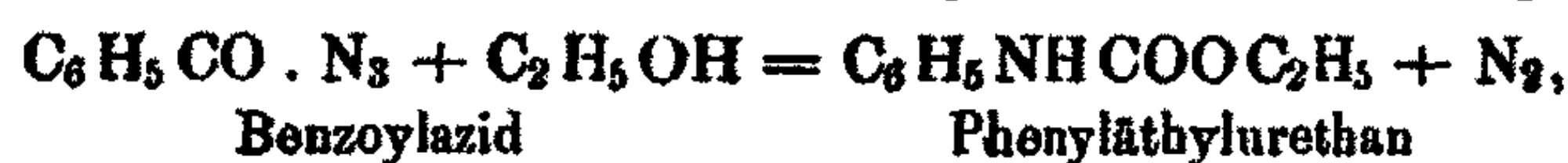
Hierbei vollzieht sich aber eine totale und sehr charakteristische Umlagerung der Substanz: das Stickstoffatom wandert an den Kohlenwasserstoffrest und vermittelt nunmehr in dem neuen Product die Verbindung mit dem Carbonyl resp. dessen Derivat und dem eigentlichen Kern.

Ich habe diese Untersuchungen zuerst am Hippurazid ausgeführt<sup>2)</sup>. Dieselben sind nun mit Benzoylazid und den Aziden der nitrirten Benzoësäuren wiederholt worden und haben überall zu den analogen Körpern geführt.

Als Beispiel soll hier das Benzoylazid,  $C_6H_5CON_3$ , aufgeführt werden, dessen Umlagerungsproducte mit Alkohol, Wasser oder Brom bereits sämmtlich auf anderen Wegen dargestellt und bekannt waren, so dass jeder Zweifel an der Constitution der erhaltenen Verbindungen ausgeschlossen erscheint.

#### I. Säureazide und Alkohol.

Erwärmt man ein Säureazid gelinde in alkoholischer Lösung, so beginnt eine stürmische Stickstoffentwicklung. Nachdem letztere beendet, enthält die alkoholische Lösung gemäss der Gleichung:



die berechnete Menge Phenyläthylurethan,  $C_6H_5NH.CO_2C_2H_5$ .

Wie Benzoylazid verhielten sich die Nitrobenzoylazide,  $C_6H_4(NO_2)CON_3$ , Hippurazid,  $C_6H_5CONHCH_2CO.N_3$ , Fumarazid,

<sup>1)</sup> Ich habe diese Verbindung früher (diese Berichte 24, 3343) als »Diazhippuramid«,  $C_6H_5CONHCH_2CO.N_2OH$  erklärt. Nach neueren Untersuchungen enthält die sehr schwer rein zu gewinnende Substanz doch ein Molekül Wasser weniger und muss daher als gewöhnliches Hippurazid,  $C_6H_5CONHCH_2CO.N_3$ , bezeichnet werden. Es wird über das Hippurazid noch ausführlich berichtet werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3343.



$C_6H_5 \cdot (CON_3)_2$ ,<sup>1)</sup> gegen beliebige Alkohole. Auf anderem Wege erhalten worden ist bisher ausser Phenyläthylurethan *p*-Nitrophenylurethan,  $C_6H_4(NO_2)NHCO \cdot OC_2H_5$ . Beide Körper erwiesen sich mit den aus Benzoylazid, oder *p*-Nitrobenzoylazid durch Kochen mit Alkohol erhaltenen vollkommen identisch. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ C$  zerfallen diese Urethane glatt in salzsaures Anilin, Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung:



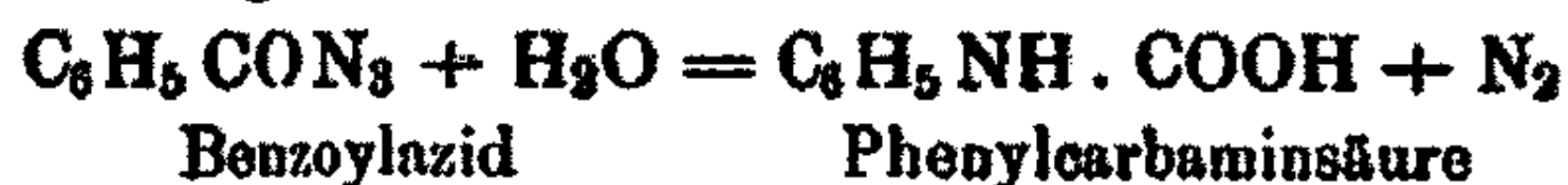
## II. Säureazide und Wasser.

Wasser wirkt auf viele Säureazide schon bei gelindem Erwärmen, auf alle bei anhaltendem Kochen ein. Das Säureazid zerfällt unter Wasseraufnahme in Dialkylharnstoff, Kohlensäure und Stickstoff.

So entsteht aus Benzoylazid,  $C_6H_5CO \cdot N_3$ , der bekannte symmetrische Diphenylharnstoff,  $(C_6H_5NH)_2CO$ , des Carbanilid, nach der Gleichung:



Mischt man Alkohol und Wasser in beliebigen Verhältnissen und kocht damit Benzoylazid, so wird stets ein Theil der Substanz in Phenylurethan umgewandelt. Wasser allein reagirt daher wohl zweifellos zunächst analog der Einwirkung des Alkohols auf Benzoylazid nach der Gleichung:



unter Bildung von Phenylcarbaminsäure. Letztere liefert bekanntlich spontan Diphenylharnstoff, Kohlensäure und Wasser.



Das so erhaltene Carbanilid erwies sich mit dem bekannten als vollkommen identisch. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  zerfiel es in salzsaures Anilin und Kohlensäure.



Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid lieferte es die berechnete Menge Acetanilid.

## III. Säureazide und Brom.

Benzoylazid und Brom setzen sich beim Kochen in Chloroformlösung in das schon bekannte Dibromcarbanil und Stickstoff um:



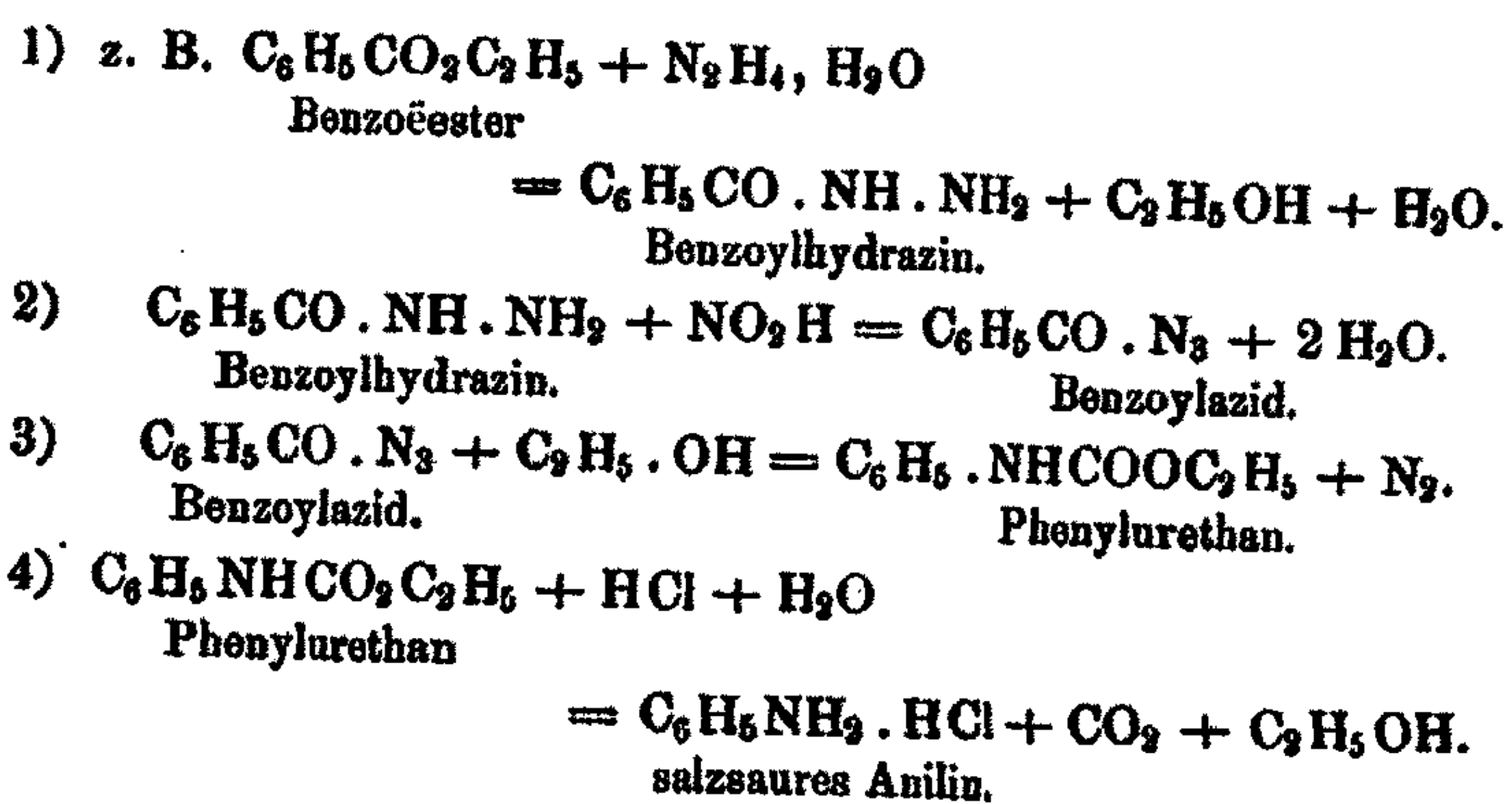
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 406; vergl. auch R. Radenhausen: »Ueber Acidylamidosäurehydraside«. Dissertat. Kiel, 1893. Die Verbindung ist dort als Diazofumaramid,  $C_7H_7(CONHN_2OH)_2$ , beschrieben. Vergl. Anm. 2.

Dibromcarbanil geht beim Erwärmen unter Abgabe des Broms in das ebenfalls schon dargestellte Carbanil,  $C_6H_5N:CO$ , über. Beide Carbanile zeigten denselben Siedepunkt und gaben mit Wasser sofort Carbanilid.

Solche Reactionen der Säureazide sind sehr bemerkenswerth. Auch Anilinbasen oder Hydrazine wirken unter bestimmten Umständen unter Stickstoffabspaltung und Umlagerung in dem obigen Sinne auf Säureazide ein.

Da die Säureazide durch Kochen mit Wasser oder Alkohol sehr glatt in der angegebenen Weise in alkylirte Harnstoffe resp. Urethane übergeführt werden, so kann man diese Reactionen sehr bequem anwenden, um das Carboxyl einer Säure durch Amid zu ersetzen.

Man esterificirt die betreffende Säure, ersetzt mittelst Hydrazinhydrat Oxäthyl durch  $(NHNH_2)^2$ , verwandelt das Säurehydrazid,  $R.CO.NH.NH_2$ , mittels salpetriger Säure in das Azid,  $R.CO.N_3$ , kocht letzteres mit Wasser oder Alkohol und spaltet aus dem entstehenden Harnstoff oder Urethan durch concentrirte Salzsäure die betreffende alkylirte Base ab.



Sämmtliche Reactionen vollziehen sich, namentlich in der aromatischen Reihe, glatt und leicht.

Ueber die aus den Säureaziden entstehenden Umlagerungsproducte wird an anderem Orte ausführlich Mittheilung gemacht werden.

Herr Dr. Radenhausen hat mich bei den beschriebenen Untersuchungen auf das Beste unterstützt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

## 139. R. v. Rothenburg: Pyrazolonreactionen.

(Eingegangen am 5. März.)

Bei Gelegenheit meiner Arbeiten über Pyrazolone mit nicht substituierter (1) NH-Gruppe habe ich folgende allgemeine Reactionen derselben beobachtet und ausnahmslos bestätigt gefunden.

1. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen gelbbraun bis tief kastanienbraun; es entstehen hierbei besonders beim Kochen dunkle schwer lösliche Farbstoffe, die auch durch Platin- oder Goldchlorid erzeugt werden.

2. Silbernitrat füllt Silbersalze wechselnder Zusammensetzung und reducirt auch in ammoniakalischer Lösung nicht (Unterschied von Pyrazolidonen).

3. Säuren und Alkalien lösen die Pyrazolone; spalten aber unter keinen Umständen Hydrazin ab (Unterschied von Pyridazolonen). Pyrazolon selbst wird von concentrirter Salzsäure bei 100° völlig zerstört; Hydrazin war selbst in Spuren nicht nachweisbar.

4. Salpetrige Säure erzeugt gelbe bis rothe Nitrosoverbindungen; dieselben geben:

- a) Silbersalze roth oder orange, wenn die (4)CH<sub>2</sub>-Gruppe nicht substituiert ist;
- b) keine Silbersalze, wenn die (4)CH<sub>2</sub> einfach substituiert ist;
- c) ist die (4) CH<sub>2</sub>-Gruppe völlig substituiert, so bleibt die Reaction aus.

5. Benzaldehyd giebt in den Fällen 4a) und 4b) meist intensiv gefärbte Benzalderivate.

6. Brom substituiert die Wasserstoffatome der (4)-CH<sub>2</sub>-Gruppe; die Derivate sind alkaliunlöslich, werden mit Eisenchlorid nicht braun, zeigen einen scharfen, eigenthümlichen Geruch.

7. Diazosalze erzeugen in den alkalischen Lösungen:

- a) der Pyrazolone mit freier (4)-CH<sub>2</sub>-Gruppe einen rothen Azokörper sauren Charakters, der beständig ist und sich reduciren lässt;
- b) die Pyrazolone mit einfach substituierter (4)-CH<sub>2</sub>-Gruppe geben dagegen einen sehr zersetzlichen, in Alkali unlöslichen, mehr gelben Azokörper;
- c) die Pyrazolone und völlig substituierter (4) CH<sub>2</sub>-Gruppe reagiren den vorigen gleich. Die Producte waren wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht fassbar.

8. Gegen Oxydationsmittel sind die Pyrazolone wenig beständig. Carbonsäuren sind auf diesem Wege nur schwierig zu erhalten; im Allgemeinen wird zuerst der Complex .NH.CO. zerstört.

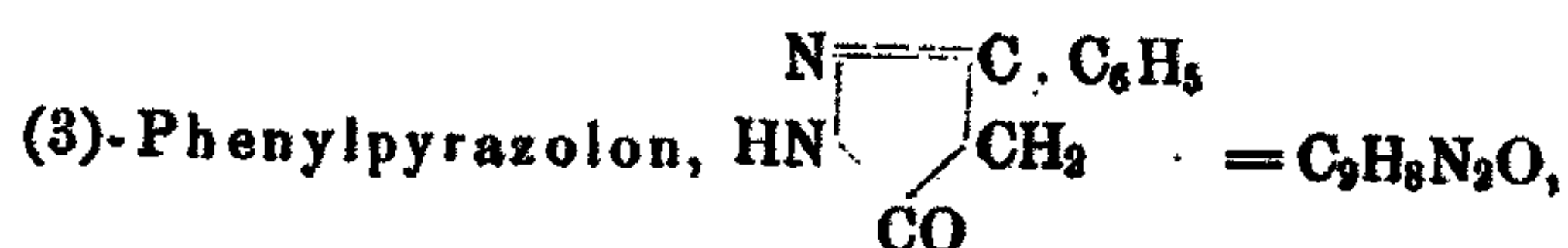


140. R. v. Rothenburg: Pyrazolone aus Phenylpropionsäure und deren Azoderivate; ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azokörper und der Constitutionsfrage der Pyrazolone.

(Eingegangen am 5. März.)

Nachdem ich in diesen Berichten 26, 1719 und 1722 nachgewiesen, dass Acetylendicarbonsäureester und Propionsäureester mit Hydrazinhydrat Pyrazolonderivate liefern und dass letztere identisch mit denen aus den entsprechenden  $\beta$ -Ketonsäureestern sind, lag es nahe, diese Reaction auch auf Phenylpropionsäure und Derivate derselben auszudehnen. Diese Untersuchungen bewiesen die völlige Identität der entstehenden Pyrazolone und zugleich die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction.

Hydrazinhydrat und Phenylpropionsäure  
reagiren sehr energisch unter Bildung von



welches ich bereits in meiner Dissertation<sup>1)</sup> genau beschrieben habe. Schmelzpunkt 236°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: N 17.5.

Gef. » » 17.8.

Zur genauen Identificirung wurden noch Derivate dargestellt, von denen bereits früher<sup>1)</sup> erhalten worden:

(4)-Benzal-(3)-phenylpyrazolon, Schmelzpunkt über 250°.

(4)-Isonitroso-(3)-phenylpyrazolon, Schmelzpunkt 184°.

(4)-Isonitroso-(3)-phenylpyrazolon-Silbersalz, Zersetzungspunkt 242°.

(4)-Azobenzol-(3)-phenylpyrazolon, Schmelzpunkt 208°.

Da mir speziell die Azokörper von Interesse erschienen, habe ich noch folgende neu dargestellt.

Azoderivate des (3)-Phenylpyrazolons,



*o*-Toluidinderivat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ , Schmelzpunkt 179°; kleine körnige Krystalle.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: N 20.1.

Gef. » » 20.8.

<sup>1)</sup> Kiel 1892.

*p*-Toluidinderivat,  $C_{16}H_{14}N_4O$ , Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ ; dem vorigen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_4O$ .

Procente: N 20.1.

Gef. » » 20.6.

$\alpha$ -Naphthylaminderivat,  $C_{19}H_{14}N_4O$ , Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{14}N_4O$ .

Procente: N 17.8.

Gef. » » 18.2.

$\beta$ -Naphthylaminderivat,  $C_{19}H_{14}N_4O$ , Schmelzpunkt über  $250^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{14}N_4O$ .

Ber. Procente: N 17.8.

Gef. » » 18.1.

Sämmtliche Azokörper gehen bei der Reduction in dieselbe Rubazonsäure,  $C_{18}H_{13}N_5O_2$ , vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$  über.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_5O_2$ .

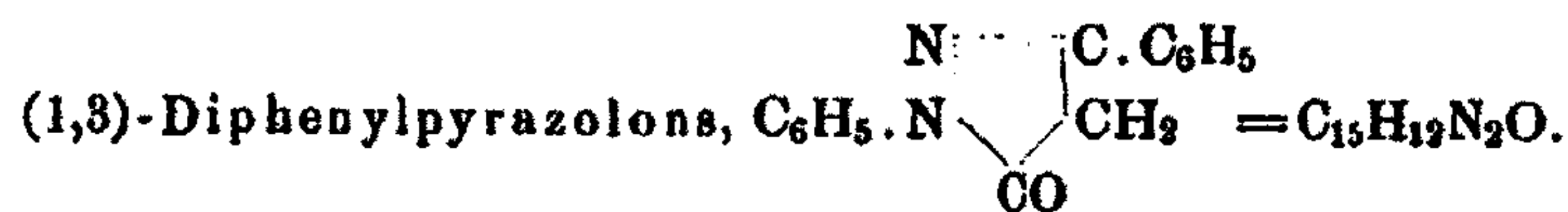
Procente: N 21.1.

Gef. » » 20.9.

Anmerkung: Auch mit *o*-Nitro- und *o*-Amidophenylpropionsäure gab Hydrazinhydrat Substanzen, die die charakteristischen Pyrazolonreactionen zeigten, jedoch stark mit Zersetzungsproducten und Schmierem verunreinigt waren.

#### Phenylhydrazin und Phenylpropionsäure

reagiren ganz analog wie mit Hydrazinhydrat unter Bildung des schon von Knorr und Klotz<sup>1)</sup> aus Phenylhydrazin und Benzoylessigester erhaltenen



das sich in körnigen Krystallen ausscheidet und bei  $137^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2O$ .

Procente: N 11.9.

Gef. » » 12.3.

Zur Identificirung wurden noch dargestellt:

(4)-Benzal-(1,3)-diphenylpyrazolon, Schmelzpunkt  $146^{\circ}$ .

(4)-Isonitroso-(1,3)-diphenylpyrazolon, Schmelzpunkt  $199^{\circ}$ .

(4)-Isonitroso-(1,3)-diphenylpyrazolon-Silbersalz.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}N_3O_2Ag$ .

Procente: N 29.0.

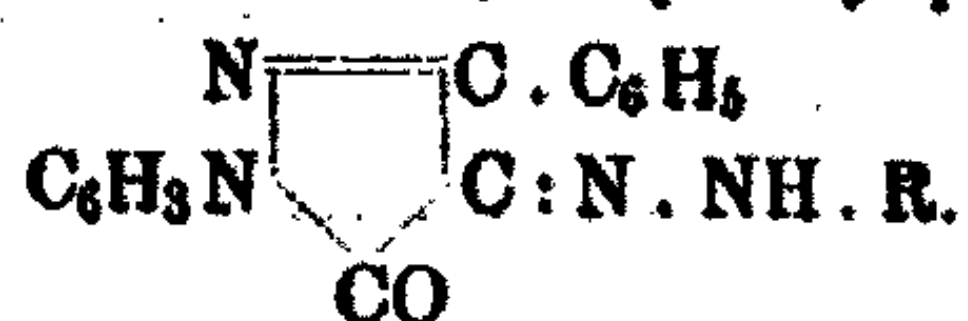
Gef. » » 29.2.

(4)-Azobenzol-(1,3)-diphenylpyrazolon, Schmelzpunkt  $170^{\circ}$ .

Da mir die Azokörper von besonderem Interesse waren, habe ich auch hier noch folgende dargestellt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2547.

## Azoderivate des (1,3)-Diphenylpyrazolons,

*o*-Toluidinderivat, Schmelzpunkt 226°.Analyse: Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O.

Procente: N 15.8.

Gef. " » 16.1.

*p*-Toluidinderivat, Schmelzpunkt 242°.Analyse: Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O.

Procente: N 15.8.

Gef. " » 15.7.

 $\alpha$ -Naphthylaminderivat, Schmelzpunkt 196°.Analyse: Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O.

Procente: N 14.4.

Gef. " » 14.6.

 $\beta$ -Naphthylaminderivat, Schmelzpunkt 225°.Analyse: Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O.

Procente: N 14.4.

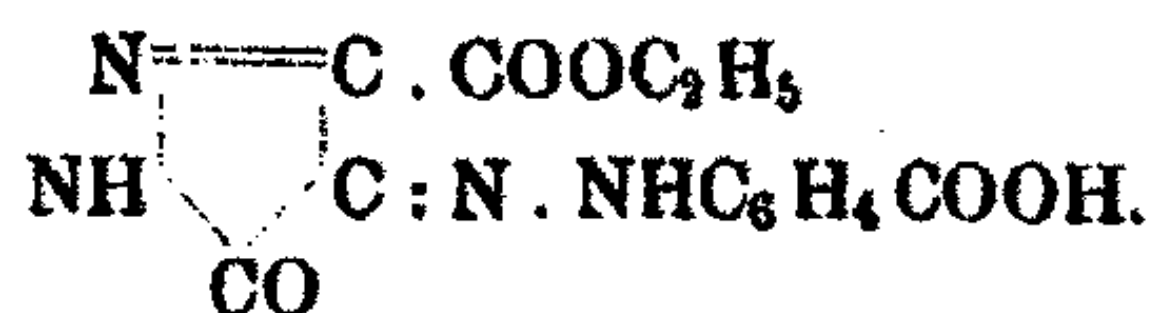
Gef. " » 14.5.

Alle diese Azokörper lieferten dieselbe Rubazonsäure C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>1)</sup>.Analyse: Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Procente: N 14.5.

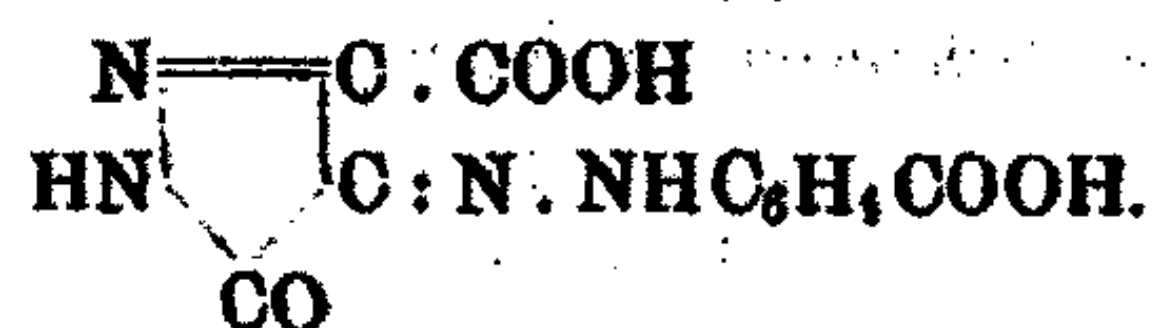
Gef. " » 14.6.

Gelegentlich habe ich auch noch dargestellt:

Pyrazolon-(3)-carbonester-(4)-*o*-azobenzoësäure,Nach üblicher Methode mittels *o*-Diazobenzoësäure aus Pyrazolon-(3)-carbonester. Rothe Nadeln. Schmelzpunkt 255°.Analyse: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>.

Procente: N 27.4.

Gef. " » 27.6.

Pyrazolon-(3)-carbonsäure-(4)-*o*-azobenzoësäure,

Analog voriger aus Pyrazolon-(3)-carbonsäure. Schmelzpunkt 227°.

<sup>1)</sup> Schmelzpunkt leider zu notiren vergessen; meiner Erinnerung nach etwa 200°.



Analyse: Ber. für  $C_{11}H_9N_3O_6$ .

Procente: N 31.8.

Gef. " " 32.1.

Alle diese Azokörper, welche aus Pyrazolonen unter unveränderter und nicht substituierter (4)CH<sub>2</sub> entstanden sind, zeigen Alkalilöslichkeit, sind beständig und liefern bei der Reduction Amidokörper; diejenigen Pyrazolone, in denen das (4)C-atom schon einen Substituenten trägt, z. B. das Pyrazolon aus Methylacetessigester<sup>1)</sup>, und das aus Succinylobernsteinester bilden leicht zersetzliche und in Alkali nicht lösliche Azoderivate; ein Unterschied, der sich sehr einfach folgendermaassen erklärt: Die Alkalisalze jener obigen Azokörper haben jedenfalls die Zusammensetzung



und sind (5)-Oxypyrazolderivate, was, wie leicht ersichtlich, bei den anderen nicht möglich ist. Ueberhaupt kommt zweifellos den Alkalisalzen der Pyrazolone die Constitution



zu, ein Umstand, der zur Genüge erklärt, weshalb der basische pyrazolon-(3)-carboneaure Kalk beim Destilliren nur verhältnissmässig wenig Pyrazolon liefert.

Dass nun ein Pyrazolidon, trotzdem es dieselben Oxyderivate liefern kann, nicht alkalilöslich ist, findet seine einfache Erklärung durch die (2)NH-Gruppe, die die sauren Eigenschaften der C(OH)-Gruppe völlig aufhebt.

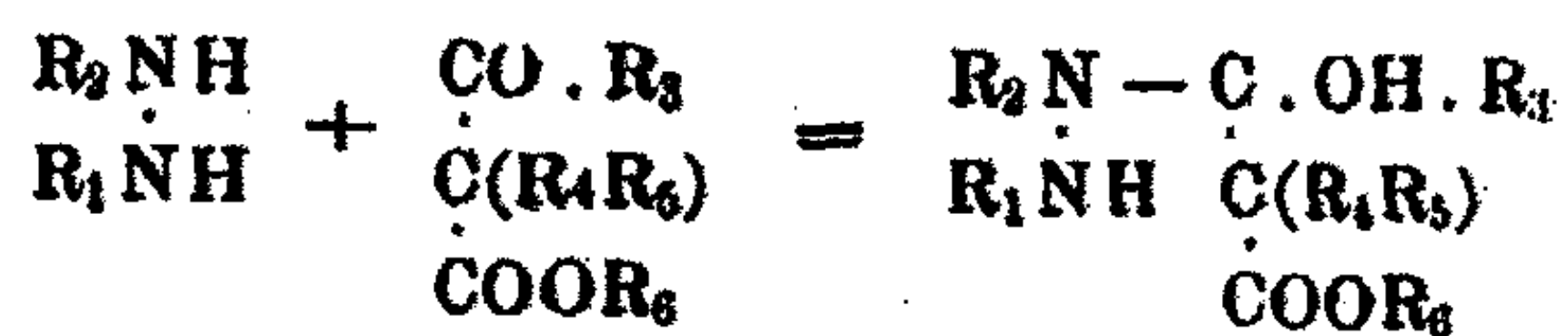
Es sei mir gestattet, an dieser Stelle kurz einige Worte zu sagen, welche theoretischen Vorstellungen man sich über den Umstand bilden kann, dass Acetessigester sowohl einen Pyrazolonring (z. B. mit Phenylhydrazin), als auch einen Isopyrazolonring (z. B. mit symm. Methylphenylhydrazin) zu bilden im Stande ist.

Wislicenus fand, dass unter gewissen Bedingungen Oxallessigester mit Phenylhydrazin sich ohne Wasserabspaltung addirten<sup>2)</sup> und scheint mir hier der Schlüssel zu liegen.

$\beta$ -Ketonester reagiren wahrscheinlich allgemein zunächst mit Hydrazinen unter Addition zu aldehydammoniakähnlichen Zwischenproducten, die jedoch ausser beim Oxallessigester bisher nicht gefasst wurden.

<sup>1)</sup> Dissertation Kiel 1892.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3006.

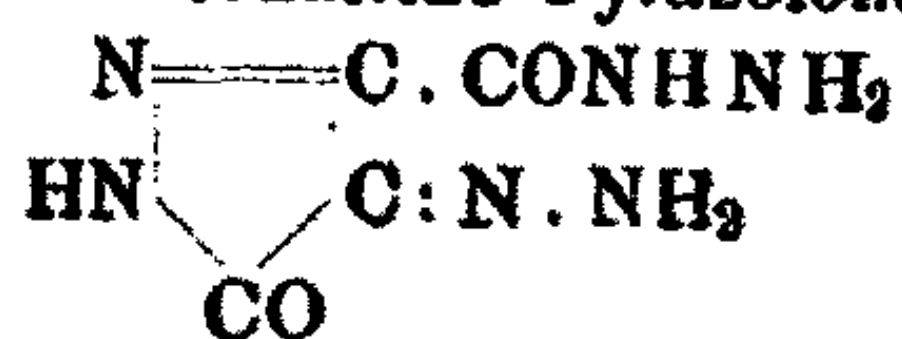


Es ist ersichtlich, dass dieses Zwischenproduct nach 2 Richtungen  
1) zum (2)-Stickstoff: Bildung von Pyrazolonen, 2) zum (4)-  
Kohlenstoff: Bildung von Isopyrazolonen, Wasser abspalten  
kann; da der erste Fall, z. B. (Phenylhydrazin, Acetessigester) immer  
eintritt, wenn möglich, so liefert er die Normalform »Pyrazolon«,  
der zweite, z. B. (symm. Methylphenylhydrazin, Acetessigester) die  
Pseudoform »Isopyrazolon«.

Es können natürlich Pyrazolone unter gewissen Umständen  
in Isopyrazolone und umgekehrt übergehen und beide For-  
meln sind an sich tautomer und nur in ihren Derivaten isomer.

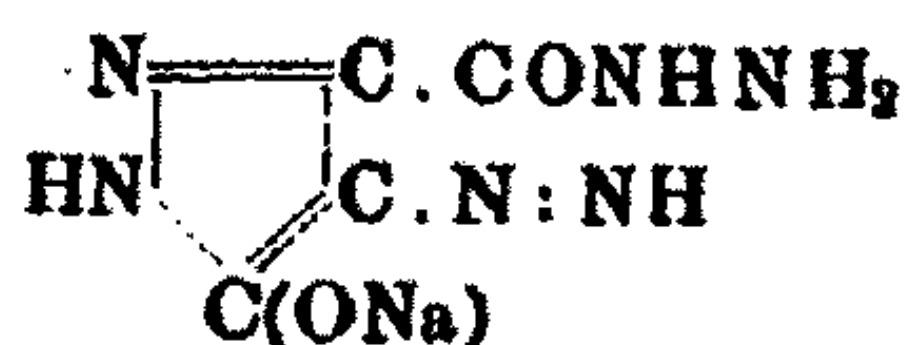
Die Bildung von Pyrazolonen aus Hydrazinen und Säuren der  
Propiolreihe durchbricht diese theoretischen Erklärungen nicht, denn  
es ist kein Zweifel, dass letztere zunächst in die entsprechenden  
 $\beta$ -Ketonensäuren übergehen, wie ich schon früher erwähnt<sup>1)</sup>, welche  
Auffassung noch dadurch bestärkt wird, dass, wenn die Anwesenheit von  
Wasser ausgeschlossen ist, an Stelle der Pyrazolone fast nur Schmierer  
erhalten werden.

Zu obigen Azoderivaten möchte ich zum Schluss noch kurz auf  
das von mir durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf (4)-Isonitroso-  
pyrazolon-(3)-Carbonester erhaltene Pyrazolonderivat:



hinweisen, welches seinem Verhalten nach einerseits ganz obigen  
Azokörpern gleicht, andererseits sich als wahres Hydrazid-Hydrazon  
mit 2 Mol. Benzaldehyd zu einem gelben Dibenzalderivat condensirt.

Dasselbe ist insofern interessant, als es in alkalischer Lösung  
zweifellos die Constitution:



besitzt; denn es löst sich in Alkalien, wie alle anderen Azoderivate  
der Pyrazolone, mit tiefrother Farbe, dürfte also in dieser Form ein  
wahrer »Azowasserstoff«, d. h. ein nur einseitig substituirtes De-  
rivat des bisher hypothetischen Diimids NH:NH sein.

Mannheim und Berlin, December 1893 und März 1894.

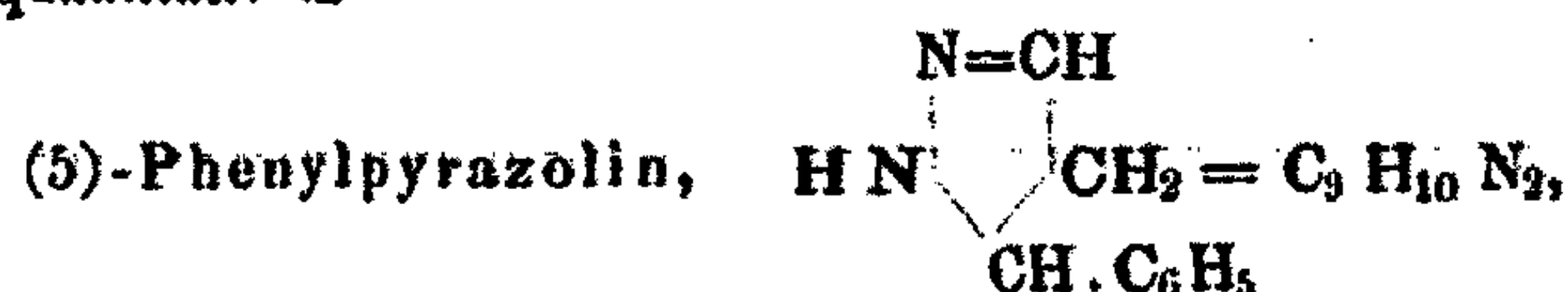
Dr. R. v. Rothenburg.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1719 und 1722.

## 141. H. v. Rothenburg: Ueber (5)-Phenylpyrazolin.

(Eingegangen am 5. März.)

Der Umstand, dass aus Akrolein und Hydrazinhydrat Pyrazolin<sup>1)</sup> und aus Akrolein und Phenylhydrazin (1)-Phenylpyrazolin<sup>2)</sup> entsteht, hatte mich veranlasst, gelegentlich die Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf Zimmtaldehyd zu studiren, da es mir wahrscheinlich erschien, dass das Cinnamylidenazin<sup>3)</sup>  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH:N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH \cdot C_6H_5$  nicht das einzige Einwirkungsproduct des Hydrazins auf Zimmtaldehyd war. Dieses ist in der That der Fall, denn während in der Kälte immer nur das Azin entsteht, geht dasselbe quantitativ in



über, wenn man es mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt. Das Pyrazolin schwimmt als Oel auf der wässrigen Hydrazinlösung; da es sich nicht unzersetzt destilliren liess, habe ich es mit viel Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es war ganz frei von Zimmtaldehyd und zeigte wie das Pyrazolin einen eigenthümlichen Pilzgeruch. Nach der Synthese muss die Substanz (5)-Phenylpyrazolin sein. Sie giebt eine gelbrothe Nitrosoverbindung, ein gelbbraunes Benzaldehydderivat und einen blutrothen basischen Azokörper.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2$ .

Procente: C 79.0, H 6.8, N 19.2.

Gef. » » 76.6, » 7.5, » 19.6.

Da es mir nicht gelang, die Substanz bei einem allerdings nur mit geringer Menge ausgeführten Oxydationsversuch in Buchner's<sup>4)</sup> Phenylpyrazol, Schmp. 228°, überzuführen, so dürfte diesem wohl nicht die Constitution als (5)-Phenylpyrazol, sondern als (3)-Phenylpyrazol zuzuschreiben sein. Da sich mein Phenylpyrazolin auch insofern von dem Buchner's unterscheidet, dass es beim Erwärmen mit reducirter Salzsäure in ein in derben Prismen krystallisirendes Chlorhydrat eines Bis (5)-Phenylpyrazolins übergeht, das mit Soda die freie Base als gelbliche Flocken abscheidet, die sich in Salzsäure mit orangegelber Farbe wieder lösen; da dieselben keine Garantie der Reinheit boten und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, wurde nur ihr Platinsalz analysirt.

1) F. Wirsing, Dissertation, Kiel 1893.

2) E. Fischer und O. Knoevenagel, Ann. 239, 194.

3) R. Curtius und R. Jay, Journ. f. pract. Chem. [2], 39, 118.

4) E. Buchner und H. Dessauer, Ber. 26, 259.



**Bis-(5)-Phenylpyrazolin-Chloroplatinat,**

Sehr schwer löslich; verliert Salzsäure unter Zersetzung schon unter  $100^\circ$ , weshalb directe Krystallwasserbestimmung unmöglich. Gelbe körnige Krystallaggregate.

Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{40}N_8O_7PtCl_4$ .

Procente: Pt 17.5, N 16.0.

Gef. » » 17.2, 17.3, » 10.2.

Um Collisionen zu vermeiden, habe ich diese Versuche abgebrochen, doch gelegentlich revidirt, um mir die Priorität für Ueberführung eines Azins in ein Pyrazolin zu sichern.

Das Studium der Pyrazolone aus Acetessigester und Benzoyl-essigester und Hydrazinhydrat veranlasste mich auch, die Einwirkung von Acetessigaldehyd und Benzoylaldehyd auf Diammoniumhydrat zu studiren, die zu einem Methyl- resp. Phenylpyrazol führten, die beide jedenfalls gleichzeitig als (3)- und (5)-Derivate auftreten.

Benzoylaldehyd reagirt sehr heftig mit Hydrazinhydrat. Dem Gemisch entzog ich die Basen mit Salzsäure; aus der salzsauren Lösung erhielt ich mit Soda ein Phenylpyrazol vom Schmp.  $228^\circ$  neben niedriger schmelzenden Krystallaggregaten, die wohl ein Gemisch von Buchner's Phenylpyrazol mit dem Isomeren waren.

Das schöne hellgelbe bis orangegelbe

Phenylpyrazol-Chloroplatinat  $2 [C_9H_8N_2, HCl] PtCl_4$  (bei  $110^\circ$ ) zeigte alle von Buchner angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_4PtCl_6$ .

Procente: Pt 28.1.

Gef. » » 27.6.

Analog liefert Acetessigaldehydnatrium mit Hydrazinacetat Methylpyrazol, welche ebenfalls ein gelbes, körnigkrystallinisches

Methylpyrazol-Chloroplatinat  $2 [C_4H_6N_2, HCl] PtCl_4$  liefert.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4PtCl_6O_2$ .

Procente: P 32.8.

Gef. » » 32.9.

Auch diese Versuche, die zum Theil in Kiel, zum Theil in Mannheim ausgeführt wurden, habe ich schon vor längerer Zeit eingestellt.

Das Hydrazinhydrat zu vielen Versuchen habe ich in der Weise erhalten, dass ich eine siedende Hydrazinsulfatlösung mit einer eben solchen Baryhydratlösung fällte und das Filtrat fractionirte. Ausbeute an absolutem Hydrazinhydrat 70—80 pCt. der Theorie. Den Rest

gewann ich quantitativ wieder als Sulfat durch Eindampfen des mit Schwefelsäure angesäuerten Destillationsvorlaufs. Hierbei umgeht man eine Silberretorte und das sonst leicht mögliche Auftreten von Schwefelammonium und wahrscheinlich auch Hydrazinsulfid.

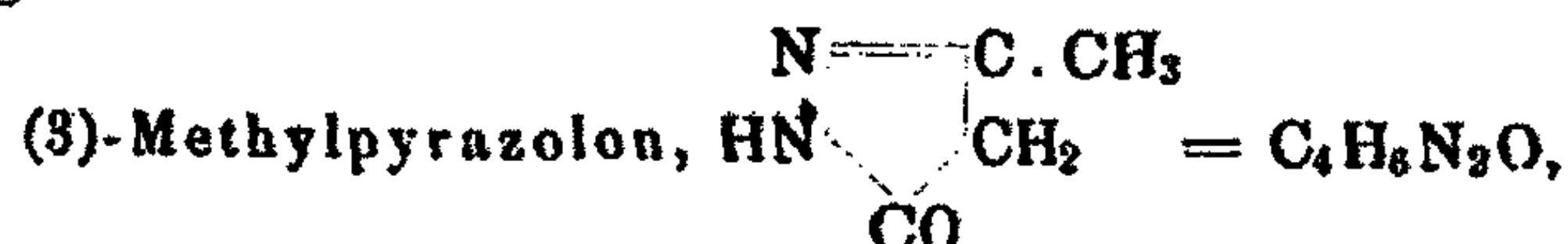
Berlin, im März 1894.

142. E. v. Rothenburg: Pyrazolonderivate aus Dehydracetsäure und Cumalinsäure.

(Eingegangen am 7. März.)

Da die Dehydracetsäure und Dehydrobenzoylessigsäure durch Condensation von je 2 Molekülen Acetessigester resp. Benzoylessigester entstehen, so lag der Gedanke nahe, dass sie, wenn auch nicht in jene selbst, so doch in Derivate derselben überführbar sein würden. Dieses ist, wie ich unten zeige, nun in der That der Fall bei der Einwirkung von Hydrazin und sprechen diese Reactionen durchaus für Feist's <sup>1)</sup> Auffassung der Constitution beider Säuren.

Lässt man Hydrazinhydrat (2 Mol.) energisch auf Dehydracetsäure (1 Mol.) einwirken, und zwar erhitzt man hierbei am besten mit wenig Alkohol im Druckrohr einige Stunden auf 120°, so erfolgt quantitative Bildung von



welches Curtius und Jay aus Acetessigester und Hydrazinhydrat erhielten<sup>2)</sup>. Schmp. 215°.

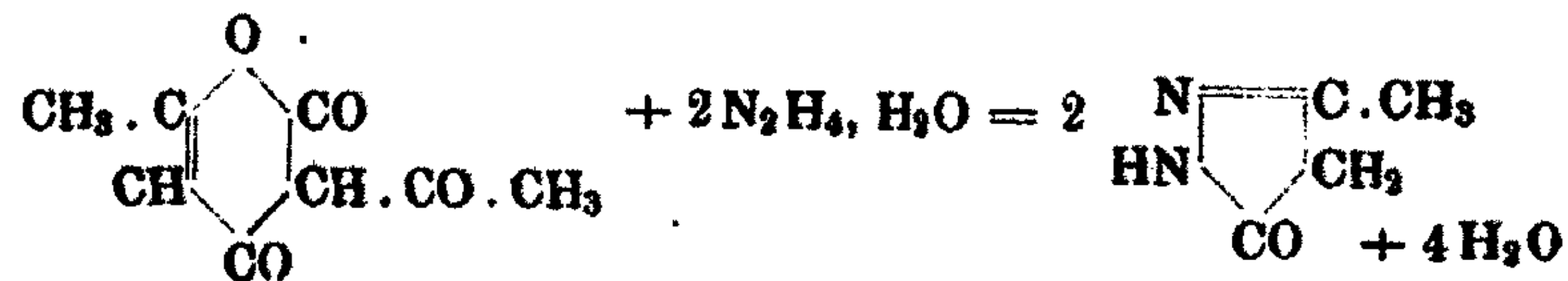
Analyse: Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: N 28.6.  
Gef. » » 28.7.

Dasselbe wurde noch identificirt durch Ueberführung in (3)-Methyl-(4)-isonitrosopyrazolon, seideglänzende, gelbe Nadeln.

(3)-Methylpyrazolon-(4)-azobenzol, rothe, flache Nadeln mit metallischem Glanz. Schmp. 197°.

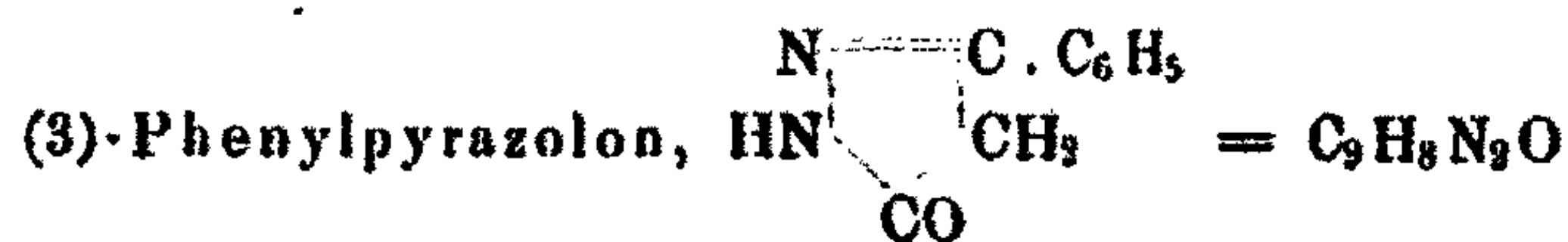
Reactionsverlauf:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 257, 253, diese Berichte 25, 340.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 121.

Ganz ebenso liefert Dehydrobenzoylessigsäure mit Hydrazinhydrat unter denselben Bedingungen



vom Schmp. 236°. Dehydrobenzoylessigsäure war in den letzten Antheilen der Benzoylessigesterdarstellung<sup>1)</sup> offenbar enthalten und doch lieferten dieselben nur (3)-Phenylpyrazolon wie der reine Benzoylessigester, weshalb ich gelegentlich jener Arbeit<sup>2)</sup> bereits auf diese Umsetzungsmöglichkeit der Dehydracetsäure und Dehydrobenzoylessigsäure aufmerksam wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: N 17.5.

Gef. » » 17.5.

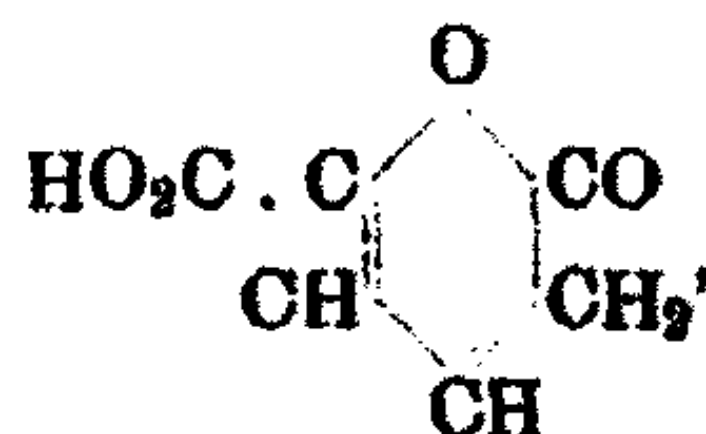
Zur Identificirung wurden noch dargestellt:

(3)-Phenyl-(4)-isonitrosopyrazolon, feuerrothe Nadeln vom Schmp. 185°.

(3)-Phenyl-(4)-isonitrosopyrazolon-Silbersalz, purpurrothe Nadelchen;

(3)-Phenylpyrazolon-(4)azobenzol. Purpurrothe körnige Krystalle. Schmp. 208°.

Es lag nun der Gedanke nahe, auf ähnlichem Wege zum freien Pyrazolon zu gelangen und habe ich mich hier der Cumalinsäure<sup>3)</sup>:



des Kondensationsproductes der Formylessigsäure, bedient, welche auch von Hydroxylamin unter Bildung von  $\beta$ -Aldoximessigsäure<sup>4)</sup> gespalten wird, weshalb diese Spaltung von dem stärkeren Hydrazinhydrat erst recht zu erwarten war. Der Unterschied in den Ringen der Dehydracetsäure und Cumalinsäure zeigt sich sehr charakteristisch, indem erstere verhältnissmässig schwer angegriffen wird, letztere dagegen sehr leicht, weshalb besondere Vorsichtsmaassregeln nöthig sind, da sonst unter sehr heftiger Reaction wie beim Formylessigester selbst kein Pyrazolon, sondern neben Schmierem nur Trimesinsäurehydrazid entsteht.

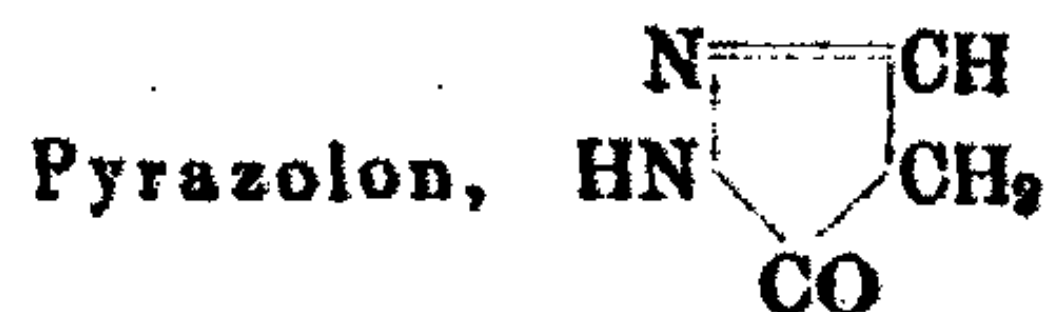
<sup>1)</sup> A. v. Bayer und W. Perkin, Diese Berichte 17, 64.

<sup>2)</sup> Dissertation, Kiel 1892.

<sup>3)</sup> H. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 269, 272.

<sup>4)</sup> H. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 269, 286.





gewinnt man aus Cumalinsäure praktisch so, dass man ein Gemisch derselben mit der berechneten Menge Soda in Wasser löst und Hydrazinacetat zugeibt, oder indem man Cumalinsäure in sehr verdünntem alkoholischem Hydrazinhydrat löst. Tropft man absolutes Diammoniumhydrat auf Cumalinsäure, so tritt zischend heftige Reaction ein, deren Producte nichts als Schmierer sind, die keine Spur von Pyrazolon enthalten, dessen Entstehung überhaupt, falls nicht sehr gut gekühlt resp. vorsichtig verfahren wird, ausbleibt, indem die intermediär freie Formylessigsäure wohl sehr leicht sich zu Trimesinsäure resp. deren Hydrazid condensirt. Diese Feinlichkeit des Arbeitens macht diese sonst verhältnissmässig billige und bequeme Darstellungsweise des Pyrazolons nicht gerade zu einer leicht durchführbaren.

Zur Identificirung wurden dargestellt:

Pyrazolon-(4)-Isonitrososilbersalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$ .

Analyse: Ber. Procents; Ag 49.1.

Gef. » » 47.8.

Pyrazolon-(4)-*p*-Azotoluol, Purpurne Blättchen. Schmp. 219°.

143. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxallessigesters und seiner Derivate.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

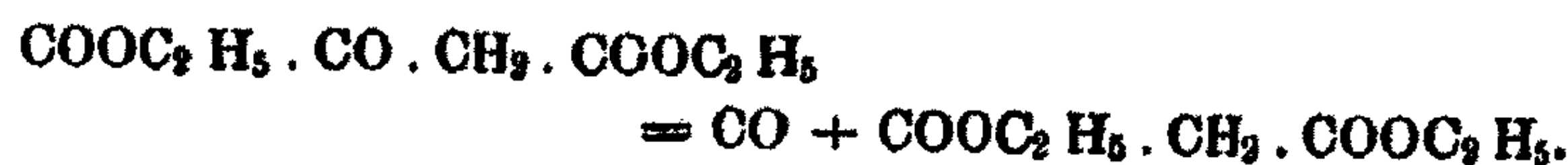
Die Kohlenstoffkette des Oxallessigesters kann, wie ich früher nachgewiesen habe, an zwei verschiedenen Stellen gesprengt werden<sup>1)</sup>:



Neben Alkohol treten im ersten Falle Oxalsäure und Essigsäure, im andern Kohlensäure und Brenztraubensäure als Bruchstücke des Oxallessigester-moleküls auf. Diese beiden Reactionen entsprechen vollkommen den bekannten Spaltungen des Acetessigesters, die man als »Säure-« und »Ketonspaltung« unterscheidet und die für alle  $\beta$ -Ketonensäureester charakteristisch sind.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 246, 326.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass der Oxallessigester noch einer dritten Art der Spaltung fähig ist, bei der er in Kohlenoxyd und Malonsäureester zerfällt:



Dies geschieht, wenn man ihn mit einiger Vorsicht der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke unterwirft, also durch einfaches Erhitzen. Als Benennung für die Reaction schlage ich die Bezeichnung »Kohlenoxydspaltung« vor, die den allgemein üblichen Ausdrücken »Säure-« und »Ketonspaltung« nachgebildet ist. Ein besonderer Name dürfte um so eher gerechtfertigt erscheinen, als diese Art der Spaltung nicht auf den Oxallessigester beschränkt ist, sondern mit Leichtigkeit auch bei seinen Homologen und übrigen Derivaten durchgeführt werden kann.<sup>1)</sup> Festgestellt ist sie bis jetzt beim Bromoxallessigester, beim Phenyloxallessigester, beim Oxalbernsteinsäureester von Hrn. Nassauer, beim Dioxalbernsteinsäureester von Hrn. Böckler, beim Methyloxallessigester von Hrn. Kiesewetter. Alle diese Ester geben beim Erhitzen über eine bestimmte Temperatur Kohlenoxyd ab und gehen in die entsprechenden Derivate des Malonsäureesters über.<sup>2)</sup> Die Folge davon ist, dass sie ohne Zersetzung überhaupt nur dann destillirt werden können, wenn es möglich ist, ihre Siedepunkte durch Druckerniedrigung beträchtlich unter die Zersetzungstemperatur herunterzudrücken. In den bis jetzt untersuchten Fällen liegt die Spaltungstemperatur zwischen 150° und 190°. Deshalb können z. B. der Oxallessigester<sup>3)</sup> (Siedep. 131—132° bei 24 mm. Druck) und der Methyloxallessigester<sup>4)</sup> (Siedep. 137—138° bei 23 mm), bei vermindertem Drucke unzersetzt destillirt werden, während der Oxalbernsteinsäureester<sup>5)</sup> (Siedep. 155—156° bei 16—18 mm) nur unvollkommen und der Phenyloxallessigester<sup>6)</sup>, dessen Siedepunkt jedenfalls noch höher liegen würde, gar nicht mehr destillirbar ist.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd und die Bildung eines Malonsäureesterderivates (Aethenyltricarbonsäureester) hatte ich in Gemeinschaft mit M. Nassauer zuerst beim Oxalbernsteinsäureester beobachtet, als Hr. Prof. Hantzsch mir zufällig mittheilte, dass er in

<sup>1)</sup> Dagegen entwickelt der von Hrn. Hainlein dargestellte Formylbernsteinsäureester beim Erhitzen nur sehr wenig Kohlenoxyd, sodass man hier von einer Kohlenoxydspaltung nicht sprechen kann. Der Benzoylbrenztraubensäureester dagegen spaltet bei 210° Kohlenoxyd ab.

<sup>2)</sup> Ob andere Ester ähnlicher Constitution, wie z. B. Mesoxalsäureester, die Kohlenoxydspaltung zeigen, soll noch untersucht werden.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 246, 318.      <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 246, 330.

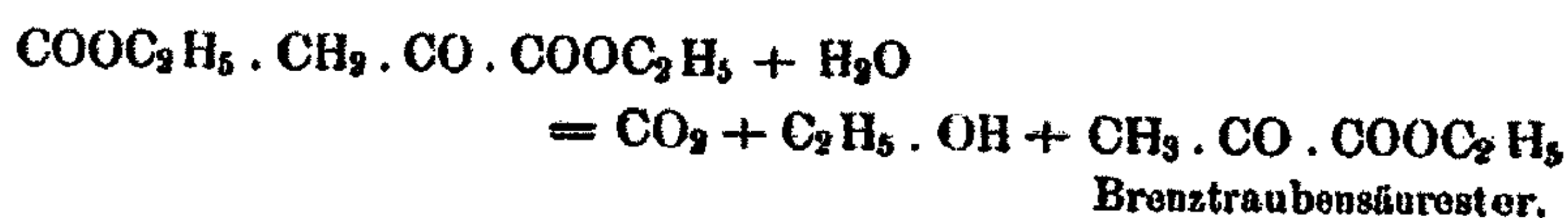
<sup>5)</sup> Diese Berichte 22, 886.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 20, 592; Ann. d. Chem. 246, 341.



käuflichem Oxalessigester und besonders in den Vorläufen von der Darstellung desselben Malonsäureester nachgewiesen habe.<sup>1)</sup> Nach dem eben Mitgetheilten kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass diese Verunreinigung des käuflichen Präparates von der Kohlenoxydspaltung herrührt, welcher ein Theil des Oxalessigesters in Folge von Ueberhitzung bei der Destillation anheimgefallen ist.<sup>2)</sup>

Die Zersetzung der Oxalessigesterderivate geht übrigens glatter von statten, als die des Oxalessigesters selbst. Ueberhitzt man diesen nämlich etwas zu stark oder führt man die Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck rascher durch, so gesellen sich der Kohlenoxydspaltung noch andere Reactionen bei. Es entweicht in diesem Falle neben Kohlenoxyd auch Kohlendioxyd und im Destillate finden sich ausser Malonsäureester noch reichliche Mengen Alkohol, Brenztraubensäureester und hoch siedende ölige Ester, die noch nicht näher untersucht worden sind. Eine dieser Begleitreactionen ist offenbar folgende:



Das zu dieser Zersetzung nöthige Wasser stammt aus dem Oxal-essigester selbst, indem sich ein Theil desselben unter Austritt von Wasser condensirt. Als Producte dieser Condensation sind ohne Zweifel jene erwähnten hochsiedenden Ester aufzufassen; sie treten immer zugleich mit dem Brenztraubensäureester auf, während sie bei der reinen Kohlenoxydspaltung, also bei vorsichtigerem Erhitzen, nicht gebildet werden. In den Vorläufen vom käuflichen Oxal-essigester fehlt, wie aus der Mittheilung von Hrn. Prof. Hantzsch hervorgeht, auch der Brenztraubensäureester nicht und ebensowenig lassen sich bei der Darstellung im Grossen die hochsiedenden Fractionen vermeiden, die ich wiederholt in Form von dunklen syrupartigen Nachläufen von der Kahlbaum'schen Fabrik erhalten habe. Alle diese Nebenproducte der Oxal-essigesterdarstellung sind also offenbar nicht bei der sehr glatt verlaufenden Synthese des Oxal-essigesters, sondern erst bei der Destillation des fertigen Esters durch theilweise Zersetzung entstanden.

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung von A. Hantzsch.

<sup>2)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf eine frühere Bemerkung hinweisen (Ann. d. Chem. 246, 317), dass man nur kleinere Portionen von Oxal-essigester der Vacuumdestillation unterwerfen darf, wenn man ein reines Präparat erhalten will. Andernfalls überhitzt man eben allzuleicht einzelne Partien des Esters. Bei besonderen Ansprüchen an Reinheit (z. B. für physikalische Messungen) empfiehlt sich die Darstellung des Oxal-essigesters aus der schön krystallisirenden Kupferverbindung.



In der Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate besitzen wir eine neue allgemeine Synthese des Malonsäureesters und seiner Abkömmlinge. Ihre praktische Bedeutung liegt darin, dass sie gestattet, einzelne bisher unbekannt gebliebene Malonsäureesterderivate mit Leichtigkeit darzustellen. So werde ich in der nächsten Mittheilung zeigen, dass der meines Wissens bisher vergeblich gesuchte Phenylmalonsäureester aus dem Phenyloxalessigester mit Hilfe der Kohlenoxydspaltung erhalten werden kann.

Auch eine andere Lücke wird durch die Reaction ausgefüllt. Wie ich öfters erfahren habe und wie auch Claisen<sup>1)</sup> bemerkt hat, ist der Kohlensäureester zur Condensation mit Estern oder Ketonen durch Natrium oder Natriumäthylat nicht geeignet. So ist es mir nicht gelungen, Malonsäureester aus Kohlensäureester und Essigester zu gewinnen.



Durch Anwendung von Oxalester an Stelle von Kohlensäureester und Abspaltung von Kohlenoxyd kann dieses Hinderniss, das in der geringen Reactionsfähigkeit des Kohlensäureesters liegt, gewissermassen umgangen werden.

#### Verhalten des Oxalessigesters in der Hitze, nach Versuchen von Max Nassauer.

Erhitzt man reinen Oxalessigester, so bemerkt man bei etwa 160° den Beginn einer Gasentwicklung, die sich gegen 190° zu einem lebhaften Schäumen steigert. Das entweichende Gas ist Kohlenoxyd.

Um dieses zu beweisen, wurden etwa 10 g Oxalessigester sehr vorsichtig und langsam unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt. Der Destillationsapparat war mit Kohlensäure gefüllt und mit einem Schiffchen Stickstoffeudiometer verbunden, in welchem sich das Gas über analytischer Kalilauge ansammelte. Ein Theil der mehrere hundert Cubikcentimeter betragenden Gasmenge wurde mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zusammengebracht, von dieser in der Kälte vollständig absorbirt und beim Erwärmen wieder entlassen. Das Gas verbrannte mit der bekannten blauen Flamme. Das ölige Destillat bestand zum weitaus grössten Theil aus Malonsäureester. Beobachteter Sdp. 196—197°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50,

Gef. » » 52.37, » 7.51.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 656.

Durch Verseifung wurde daraus Malonsäure vom Schmp. 132° erhalten und diese durch weiteres Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Essigsäure übergeführt.

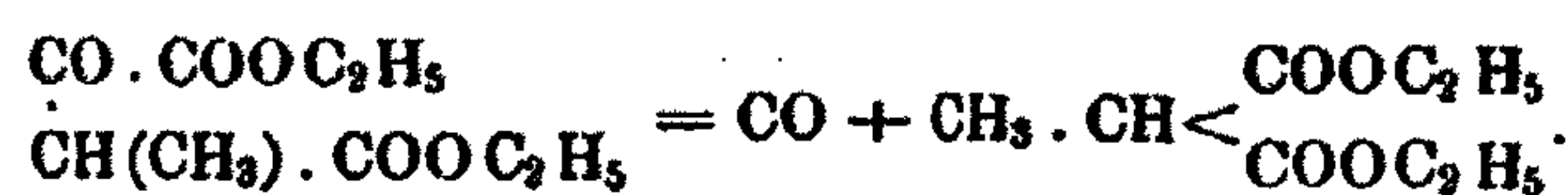
Bei einem zweiten Versuche wurde Oxalessigester in Stickstoffatmosphäre und ohne Rücksicht auf Ueberhitzung einzelner Theile rasch destillirt. Die abziehenden Gase passirten Barytwasser und ammoniakalische Kupferchlorürlösung. In dieser fand sich wieder Kohlenoxyd, während im Barytwasser ein starker Niederschlag von Baryumcarbonat entstanden war. Das in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangene ölige Destillat war ein weit complicirteres Gemenge, als bei dem ersten Versuche und musste wiederholt fractionirt werden. Die erste Fraction ging bei 78—80° über und erwies sich als Alkohol. Das Folgende war ein Gemisch von etwa gleichen Mengen Brenztraubensäureester (Schmp. 145—146°) und Malonsäureester (Schmp. 197°), die sich erst nach öfterem Fractioniren trennen liessen. Ueber 200° destillirten zersetzliche ölige Ester unbekannter Constitution.

Der Brenztraubensäureester lässt sich durch seinen charakteristischen Geruch leicht erkennen. In der Hauptfraction 140—150° wurde er nachgewiesen durch Ueberführung ins Oxim, das nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmp. 94° und den Sdp. 231° (uncorr.) zeigte, was mit den Angaben in der Literatur<sup>1)</sup> übereinstimmt. Ein geringer Theil des Oxalessigesters war bei diesem Versuche vollständig verkohlt.

Aus dem Oxalessigester können demnach durch Zersetzung in der Hitze folgende Producte entstehen: 1. Kohlenoxyd, 2. Kohlendioxyd, 3. Alkohol, 4. Brenztraubensäureester, 5. Malonsäureester, 6. hochsiedende Ester unbekannter Constitution, wahrscheinlich Condensationsproducte des Oxalessigesters. Andere Verbindungen konnten nicht aufgefunden werden, sodass mit dieser Aufzählung die Zahl der Zersetzungsproducte höchst wahrscheinlich erschöpft ist.

#### Kohlenoxydspaltung des Methyloxalessigesters, nach Versuchen von M. Kiese Wetter.

Die Zersetzung des von W. Wislicenus und Arnold<sup>2)</sup> dargestellten Methyloxalessigesters verläuft sehr glatt, wenn man den Ester bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt. Es entstehen dabei Kohlenoxyd und Methylmalonsäureester (Isobernsteinsäureester) nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> V. Meyer und Züblin, diese Berichte 11, 693 und 15, 1528.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 246, 329.



Von andern Producten war nichts zu bemerken und es zeigt sich demnach, dass hier auch bei rascherer Destillation die Spaltung viel glatter verläuft als beim Oxalessigester. Der Grund dafür dürfte in der geringen Neigung des Methyloxalessigesters, sich unter Wasserabspaltung zu condensiren, zu suchen sein.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds wurde in derselben Weise verfahren, wie dies im vorigen Abschnitt von M. Nassauer angegeben ist. Auch hier wurde die ganze abgespaltene Gasmenge von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung vollständig absorbiert. Der Methylmalonsäureester destillirte bei 194—195° (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O_4$ .

Procente: C 40.68, H 8.05.

Gef. » » 40.89, » 8.01.

Die durch Verseifung aus dem Ester gewonnene Säure wurde aus wenig Wasser zweimal umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 135°. <sup>1)</sup>

Analyse: Ber. für  $C_4H_8O_4$ .

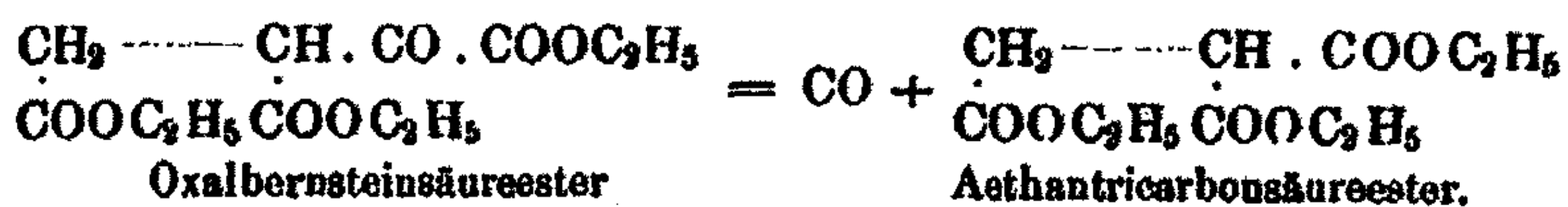
Procente: C 40.68, H 5.08.

Gef. » » 40.89, » 5.30.

Beim Erhitzen spaltete die Säure Kohlendioxyd ab und zeigte den Geruch nach Propionsäure.

#### Kohlenoxydspaltung des Oxalbernsteinsäureesters, nach Versuchen von M. Nassauer.

Der Oxalbernsteinsäureester <sup>2)</sup> zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke glatt in Kohlenoxyd und Aethenyltricarbonsäureester:



Der Zerfall beginnt bei einer Temperatur von 140—150° und wird bei etwa 170° lebhaft. Da der Siedepunkt des Esters selbst bei einem auf 16—18 mm herabgeminderten Drucke noch oberhalb 150° liegt, so folgt daraus, dass der Oxalbernsteinsäureester selbst bei so niedrigen Drucken nicht ganz unzersetzt destillirt werden kann. In der That enthält auch das im Vacuum destillirte Präparat immer etwas Aethenyltricarbonsäureester, der sich durch Fractioniren nicht entfernen lässt. Es erklären sich daraus auch die zu hohen Wasserstoffzahlen, die bei früheren Analysen (a. a. O.) immer gefunden wurden.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der Isobernsteinsäure wird gewöhnlich zu 130° angegeben. Die Genauigkeit dieser Bestimmung wird aber öfters bezweifelt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 885.



Das Kohlenoxyd wurde wie gewöhnlich nachgewiesen. Der Aethenyltricarbonsäureester, das einzige Product, das bei der Destillation noch entstanden war, zeigte die Siedepunkte 152—153° bei 14 mm und 276° (uncorr.) bei gewöhnlichen Druck. Bei der Bestimmung des Moleculargewichts im Beckmann'schen Apparat wurden die Zahlen 218 und 239 statt 246 gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}O_6$ .

Procente: C 53.65, H 7.31.  
Gef. » » 53.30, 53.45, 53.23, » 7.33, 7.28, 7.39.

Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 160° erhält man neben Alkohol die Spaltungsproducte der Aethenyltricarbonsäure: Kohlendioxyd und Bernsteinsäure.

Bei der Verseifung des Esters durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons (erhalten durch Lösen der nöthigen Menge Natrium in Alkohol und Hinzufügen von etwas Wasser) erhält man äthenyltricarbonsaures Natron vollkommen rein als weissen krystallinischen Niederschlag, der etwas hygroskopisch ist und daher nach dem Waschen mit Alkohol sofort im Exsiccator getrocknet werden muss.

Analyse: Ber. für  $C_5H_3O_6Na_3$ .

Procente: Na 32.48.  
Gef. » » 32.63.

Aethenyltricarbonsaures Baryum, erhalten durch Fällen einer Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum ist ein unlöslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 104° noch ein Molekül Krystallwasser enthält, das erst gegen 200° entweicht.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_3O)_2Ba + H_2O$

Procente: Ba 55.02,  $H_2O$  2.54.  
Gef. » » 54.71, » 2.41.

Aethenyltricarbonsäure wurde nach der Vorschrift von Bischoff<sup>1)</sup> durch Verseifen des Esters mit concentrirter Kalilauge, Ansäuern und Ausäthern der erhaltenen wässrigen Lösung dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether zeigte sie den richtigen Schmelzpunkt 159°.

Analyse: Ber. für  $C_5H_6O_6$ .

Procente: C 37.03, H 3.70.  
Gef. » » 37.04, » 3.74.

Beim Schmelzen zerfällt die Säure in Kohlendioxyd und Bernsteinsäure, von welcher letzterer zur Sicherheit noch eine Analyse ausgeführt wurde (gefunden 40.5 [statt 40.7] pCt. C und 5.2 [statt 5.1] pCt. H).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 214, 38.

**144. A. Hantsoch: Ueber die Bildung von Hydroxamsäuren aus Säureäthern.**

(Eingegangen am 15. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Hydroxamsäuren entstehen bekanntlich im Allgemeinen aus denselben Körpern durch die Einwirkung von Hydroxylamin, aus welchen durch die Einwirkung von Ammoniak Säureamide gebildet werden; also erstens nach Lossen aus Säurechloriden, wodurch allerdings nur die aromatischen Hydroxamsäuren gewonnen wurden, zweitens nach den in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten Jeanrenaud's aus einigen aromatischen Säureestern, drittens nach denen C. Hoffmann's aus Fettsäureamiden und viertens nach A. Miolati aus Fettsäureanhydriden. Hierdurch wurden namentlich auch die einfachsten fetten Hydroxamsäuren bekannt, von welchen vordem nur die Oxalhydroxamsäure durch Lossen isolirt worden war. — Diese Parallele war indess bis jetzt insofern noch nicht vollständig, als durchaus nicht alle Säureäther, sondern ausser dem Benzoësäureäther eigentlich nur die aromatischen Orthooxycarbonsäureäther leicht und glatt in dem erwähnten Sinne zur Reaction gebracht werden konnten. Seitdem ist jedoch gefunden worden, dass sich die Fettsäureäther, und zwar nicht nur diejenigen der Monocarbonsäuren, sondern auch die der Dicarbonsäuren durch Hydroxylamin in wässrig alkalischer Lösung, entweder durch Kali oder Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar nahezu quantitativ und ohne Bildung von Nebenproducten, in Hydroxamsäuren verwandeln lassen. Diese letzteren lassen sich, wie bereits bekannt, aus dem Reaktionsgemisch bei ihrer völligen Unlöslichkeit in Aether durch Fällung mit Kupferacetat aus essigsaurer Lösung und Zersetzen ihrer meist schleimigen und daher sehr sorgfältig auszuwaschenden Kupfersalze mit Schwefelwasserstoff isoliren, wobei sie freilich beim Abdampfen des Filtrates vom Schwefelkupfer sich zum Theil zersetzen und daher nur schwierig krystallisiren. Viel zweckmässiger verfährt man indess wenigstens bei der Gewinnung von Dihydroxamsäuren aus Dicarbonsäureäthern so, dass die ursprünglichen Ester mit concentrirtester wässriger Lösung Hydroxylaminlösung und dann mit überschüssigem concentrirten Alkali oder mit Ammoniakgas digerirt werden, wobei die Ester allmählich gelöst und sodann in schwer lösliche Kalibzw. Ammonsalze verwandelt werden. Letztere werden alsdann durch Uebergiessen mit Salzsäure oder häufig schon mit Essigsäure in die freien Dihydroxamsäuren übergeführt, welche meist durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden können. —

Die soeben beschriebene Methode zur Gewinnung von Dihydroxamsäuren aus Dicarbonsäureäthern ist in Folge eines bis jetzt noch nicht aufgeklärten Irrthumes aufgefunden worden. Zur Zeit, als die



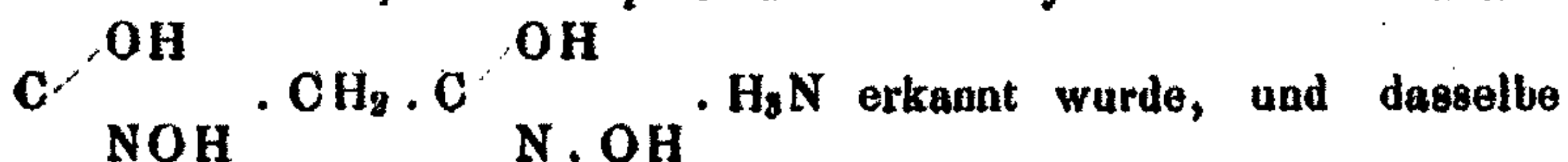
ersten Versuche über stereoisomere Oxime begonnen werden sollten, erschien es von Interesse, die Producte der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxallessigäther unter den verschiedensten Bedingungen zu untersuchen. Denn da damals nur in einigen spärlichen Fällen die Existenz stereoisomerer Oximidverbindungen bereits angedeutet zu sein schien, war es umsomehr bemerkenswerth, dass die als Oxim der Oxallessigsäure von Piutti erhaltene Oximidoätherbernsteinsäure von derjenigen verschieden war, welche Ebert aus Succinylobernsteinäther gewonnen hatte. Beide mussten derselben Structurformel  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  entsprechen. Ich versuchte daher schon vor drei Jahren mit meinem damaligen Privatassistenten, Hrn. Dr. C. Hoffmann, ob sich nicht dieses Ebert'sche Oxim auch aus Oxallessigäther erhalten liesse, und machte dabei die Beobachtung, dass ein von Kahlbaum als Oxallessigäther bezogenes Präparat durch wässrige Hydroxylaminlösung und Einleiten von Ammoniak nahezu vollständig in ein gut krystallisirendes Ammonsalz verwandelt wurde, welches die Reactionen der Hydroxamsäuren zeigte. Dieses auch analysirte Salz wurde in eine ganze Reihe ebenfalls gut charakterisirter Derivate übergeführt, deren empirische Zusammensetzung ebenfalls ermittelt wurde. Die weitere Untersuchung dieser Reihe wurde indess vorläufig zurückgestellt, weil inzwischen die einfacheren stereoisomeren Ketoxime der Benzolreihe entdeckt worden waren. Als dann geraume Zeit nachher diese Versuche zuerst von Hrn. Dr. C. Landsteiner und sodann von Hrn. Dr. P. Schatzmann wieder aufgenommen werden sollten, und das ursprüngliche Ausgangsmaterial verbraucht war, konnte das vordem in grossen Mengen erhaltene Ammonsalz weder aus dem neuen von Kahlbaum bezogenen noch aus selbst bereitetem Oxallessigäther erhalten werden; nur einige Proben lieferten hierbei Spuren einer krystallinischen Fällung. Dieselbe konnte daher nur einem Begleiter des Oxallessigäthers entstammen, und es wurde also vermuthet, dass der zuerst bezogene »Oxallessigäther« besonders reich an demselben gewesen sei. Hr. Dr. Bannow war so freundlich, mir erhebliche Mengen von Vorläufen und Nachläufen der Oxallessigäther-Fabrication zur Verfügung zu stellen; die von Hrn. Dr. Schatzmann ausgeführte Fractionirung erwies in dem Vorlaufe die Anwesenheit nicht unerheblicher Mengen des bei  $198^\circ$  siedenden Malonsäureäthers, der sowohl durch die Analyse (Ber. C = 52.5, H = 7.5, Gef. C = 52.6, H = 7.5) als auch durch die der aus ihm dargestellten Malonsäure identificirt wurde. Schon damals wurde aber daneben noch als zweites wesentliches Nebenproduct ein zwischen  $140$  und  $150^\circ$  siedendes Oel erhalten, welches entsprechend der Vermuthung von W. Wislicenus<sup>1)</sup> durch

<sup>1)</sup> Siehe die vorangehende Abhandlung.



Ueberführung in Oxim und Hydrazon als Brenztraubenäther erkannt wurde. Hiermit ist also zugleich bestätigt worden, dass in Uebereinstimmung mit der vorausgehenden Arbeit von W. Wislicenus in der That Malonsäureäther und Brenztraubenäther die Hauptbestandtheile des Vorlaufes vom käuflichen Oxallessigäther bilden.

Hr. Dr. Schatzmann constatirte ferner, dass der Malonsäureäther unter den oben angedeuteten Bedingungen wirklich in ein Salz verwandelt wird, welches später als Malondihydroxamsaures Ammon



erkannt wurde, und dasselbe Salz aus einem unreinen (Malonsäureätherhaltigen) Oxallessigäther in kleiner Menge entsteht. Allein die Vermuthung, dass der zuerst bezogene »Oxallessigäther« vielmehr Malonsäureäther gewesen sei, konnte deshalb nicht bestätigt werden, weil das Malondihydroxamsaure Ammon jenem ursprünglichen Hoffmann'schen Salz zwar sehr ähnlich, dennoch aber deutlich von ihm verschieden war. Ich glaubte daher schliesslich, das Räthsel könne nur dadurch gelöst werden, dass irrthümlich statt Oxallessigäther Oxaläther vorgelegen habe und veranlasste deshalb Hrn. Urbahn zum nochmaligen Studium der von Lossen bereits untersuchten Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther. Auch hier entstand ein dem wieder aufzusuchenden sehr ähnliches Salz: das Oxaldihydroxamsaure Ammon; es muss also vorläufig dahingestellt bleiben, was es mit diesem als »Oxallessigäther« bezogenen Präparat für eine Bewandniss gehabt hat. Die beim Suchen nach demselben gemachten Beobachtungen haben aber danach die günstigsten Bedingungen kennen gelehrt, unter welchen Säureäther in Hydroxamsäuren verwandelt werden.

Oxalester und Hydroxylamin : Oxaldihydroxamsäure  
(nach Versuchen des Hrn. Urbahn).

Oxaldihydroxamsäure ist von Lossen bereits gemäss der Gleichung



erhalten worden, jedoch nur in ungenügender Ausbeute und zwar durch Aufkochen einer alkoholischen Hydroxylaminlösung mit Oxaläther, und Zerlegen ihres zuerst ausgeschiedenen Hydroxylaminsalzes mit Salzsäure. Bequemer und auch nahezu quantitativ entsteht sie beim Schütteln von Oxalester mit einer wässrigen, neutralen Hydroxylaminlösung, welche in diesem einzigen Falle nicht einmal alkalisch zu sein braucht. Der Oxalester löst sich in einer mit Natron, oder besser mit Ammoniak gerade neutral gemachten, aber noch schwach sauren, concentrirten Hydroxylaminlösung leicht und unter bedeutender

Erwärmung auf, und ist dadurch bereits vollständig in Oxaldihydroxamsäure übergegangen. Ein Theil derselben krystallisirt alsdann bereits direct aus, in Form des Natron-, bezw. Ammonsalzes, die Hauptmenge wird durch Einleiten von Ammoniakgas in das letztere, schwer lösliche Salz verwandelt. Dasselbe wird durch Auswaschen vom theilweise mitgerissenen Salmiak möglichst befreit und mit Essigsäure digerirt, wodurch es vollständig in die freie Säure übergeführt wird. Letztere wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Analyse. Ber. für  $C_2H_4N_2O_4$ .

Procente C = 20.0 H = 3.3 N = 23.3

Gef. \* C = 20.0 H = 3.7 N = 22.7

Dieser von Lossen bereits gegebenen ausführlichen Beschreibung ist nur hinzuzufügen, dass der Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt wohl in Folge eines Druck- oder Schreibfehlers zu  $105^\circ$  angegeben ist, während es wohl  $165^\circ$  heissen sollte. Denn schon die direct gewonnene Säure schmilzt gegen  $155^\circ$ , die reinste umkrystallisirte Säure bei  $165^\circ$ .

Uebrigens muss erwähnt werden, dass die in Wasser schwerst löslichen Partien der vermittels des Ammonsalzes gefüllten Oxaldihydroxamsäure bei gleich bleibendem Stickstoffgehalt (gef. 23.3 und 23.2) regelmässig erheblich weniger Kohlenstoff (gef. 17.4, 17.7, 17.6 pCt.) und mehr Wasserstoff (gef. 5.3, 6.0, 5.5 pCt.) enthielten. Ueber die Ursache dieser Erscheinung kann nur so viel gesagt werden, dass Oxalsäure nie vorhanden war; denn auch die directe Fällung gab mit Chlorecalcium zwar eine intensive, aber in Essigsäure und auch in viel siedendem Wasser klar lösliche Fällung.

Man kann die Oxaldihydroxamsäure statt durch Ammoniakgas, auch durch Natron in Gestalt ihres ebenfalls schwer löslichen Natronsalzes isoliren. Nur wird letzteres nicht wie das Ammonsalz schon durch Essigsäure, sondern erst durch Salzsäure zersetzt und liefert nicht eine dichte, sondern eine schleimige, schlecht zu filtrirende und daher abzapressende Säure. So wurden z. B. aus 10 g Oxalester über 5 g reine, umkrystallisirte Oxaldihydroxamsäure vom Schmp.  $165^\circ$  gewonnen. (Ber. N 23.3, Gef. N 23.8.) — Die grosse Explosibilität der Alkalisalze hat Lossen auch bereits hervorgehoben; dieselbe wurde in schlagender Weise dadurch illustriert, dass bei dem Versuche, den Zersetzungspunkt des Natriumsalzes zu bestimmen, die kleine Menge, welche höchstens einige Milligramm betrug, plötzlich so heftig detonirte, dass das Schwefelsäurebad vollständig zertrümmert wurde.

Zur Darstellung der Oxalhydroxamsäure empfiehlt es sich nicht, wie es anfangs analog dem Verfahren zur Darstellung der Malonhydroxamsäure geschah, den Ester mit Hydroxylaminchlorhydrat zu



versetzen und direct Ammoniak bis zur Sättigung einzuleiten. Das hierbei ausfallende Ammonsalz ist viel weniger rein und kaum zur Gewinnung reiner Säure tauglich; wahrscheinlich ist ihm das durch partielle Amidbildung entstandene Ammonsalz der Oxaminhydroxamsäure,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{COH} : \text{NOH}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ , beigemeugt; wenigstens lassen sich die Analysen einer durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Fraction nur mit dieser Auffassung in Uebereinstimmung bringen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 19.9, H 5.8, N 34.47.

Gef. » » 19.9, 20.2, 19.7, » 5.7, 5.6, 5.9, » 33.3.

#### Malonsäureäther und Hydroxylamin:



(Nach Versuchen von HHrn. Schatzmann und Urbahn.)

Malonsäureäther verwandelt sich, wie übrigens alle anderen Ester mit Ausnahme des Oxaläthers, nur durch alkalisches, bezw. ammoniakalisches Hydroxylamin in die Hydroxamsäure.

1 Mol. Malonsäureäther und eine concentrirte wässrige Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin wird unter Kühlung mit Ammoniakgas so lange behandelt, bis der Ester in ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver verwandelt worden ist. Dasselbe wird abgeseigt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, und ist alsdann reines

malondihydroxamsaures Ammon,  $\text{CH}_2(\text{COH} : \text{NOH})_2, \text{NH}_3$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 23.8, H 6.0, N 27.8.

Gef. » » 24.0, » 6.1, » 27.7.

Dieses Salz löst sich in kaltem Wasser nur schwer auf, immerhin aber leichter, als oxaldihydroxamsaures Ammon. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $141^\circ$ . Die wässrige Lösung reagirt nicht nur stark alkalisch, sondern giebt auch, besonders bei gelindem Erwärmen, leicht Ammoniak ab, lässt sich aber vorsichtig unverändert umkrystallisiren. Durch Uebergiessen mit Essigsäure verwandelt es sich, indem es zum Theil vorübergehend gelöst wird, in die freie

#### Malondihydroxamsäure.

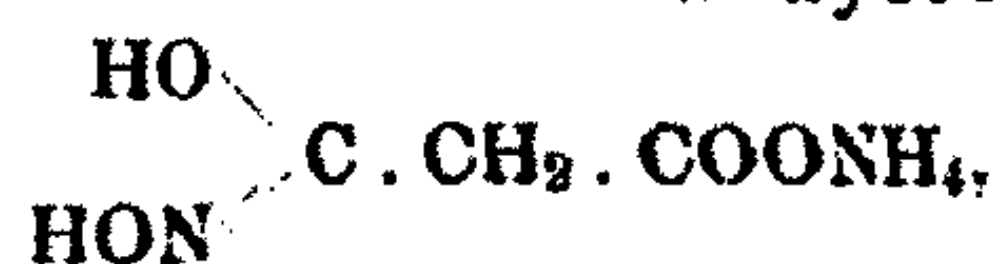
Dieselbe bildet ein sandig-körniges Pulver und lässt sich durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser in grösseren, stark glänzenden dicken Prismen gewinnen. In Alkohol löst sie sich kaum, in Aether gar nicht. Bei  $154-155^\circ$  schmilzt sie unter stürmischer Zersetzung. Die Reaction ist nur schwach sauer.



Die typischen Reactionen der Hydroxamsäuren: Dunkelrothe Färbung mit Eisenchlorid und Bildung eines schleimigen grünen Kupfersalzes durch Kupferacetat, kommen auch der Malondihydroxamsäure zu. Das Kupfersalz löst sich in überschüssigem Kupferacetat auf, merkwürdiger Weise aber nicht bei Anwesenheit von Chlornatrium oder Chlorammonium. Ausserdem fällt sie bezw. ihr Ammonsalz Bleiacetat. Silbernitrat wird erst beim Kochen reducirt. Man kann die Säure auch aus dem Ammonsalz durch Ueberführung in das Blei- oder Kupfersalz, und Zerlegen dieser gut ausgewaschenen Salze mit Schwefelwasserstoff gewinnen. Doch hält sie hierbei nicht nur leicht etwas Salz zurück, sondern krystallisirt auch in Folge der beim Eindunsten des Schwefelwasserstoff-Filtrates sich bildenden Zeretzungsproducte nur schlecht, so dass diese Methode gegenüber der obigen keineswegs empfohlen werden kann.

Durch längeres Kochen des ursprünglichen malondihydroxamsauren Ammoniums in wässriger Lösung und Krystallisation des Rückstandes aus verdünntem Alkohol erhielt Schatzmann ein neues Ammonsalz vom Schmp. 181°; dasselbe ist zufolge der Analyse das

Ammonsalz der Malonmonohydroxamsäure,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$ .

Proc.: C 26.5, H 5.9, N 20.5.

Gef. » » 26.5, » 6.0, » 20.2,

entsteht also unter Abspaltung von Hydroxylamin aus dem Salz der Dihydroxamsäure, indess in so geringer Menge, bezw. unter so grossen Verlusten bei seiner Reinigung, dass es nicht näher untersucht wurde.

Die freie Malondihydroxamsäure wird durch längeres Kochen mit Wasser vollständig zersetzt; es wird Hydroxylamin abgespalten, in Ammoniak übergeführt und als solches in dem zähen, sauren Rückstande fixirt.

Ueber die von Hrn. Urbahn studirte Einwirkung von Bernsteinäther auf Hydroxylamin, welche im Wesentlichen ebenso wie die bisher besprochenen Reactionen verläuft, wird später berichtet werden.

Essigäther und Hydroxylamin liefern ganz analog die schon von C. Hoffmann und A. Miolati beschriebene Acethydroxamsäure. Der Ester löst sich zwar nicht in einer neutralen, wohl aber sehr rasch beim Schütteln mit einer 1 Mol. freies Natron enthaltenden Hydroxylaminlösung; die augenblicklich entstandene Acethydroxamsäure wurde durch Ueberführung in ihr Kupfersalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff identificirt. Auf diese Weise dürften auch die homologen fetten Hydroxamsäuren am bequemsten dargestellt werden.

## 145. J. W. Brühl: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. März.)

Seite 587 i. J. dieser Berichte erklärt Hr. Carl Kjellin, dass seine Untersuchung über substituirte Hydroxylamine nicht, wie aus meiner Publication (diese Berichte 26, 2508) hervorzugehen scheine, auf meine Veranlassung unternommen worden sei. Ich habe nun lediglich erwähnt, dass die betreffenden beiden Körper in meinem Laboratorium von Hrn. Dr. Kjellin, der zu dieser Zeit mein Assistent gewesen ist, dargestellt wurden, was vollkommen richtig ist. Die seltsame Bemerkung des Hrn. Kjellin nöthigt mich nun auf die Geschichte der Entdeckung der freien aliphatischen  $\beta$ -Alkylhydroxylamine — an sich ja kaum von Interesse — hier kurz einzugehen. Hr. Kjellin, ein in der Experimentirkunst wie in der Litteratur damals noch sehr unbewandter Anfänger, erzählte mir, dass er gern die freien aliphatischen Alkylhydroxylamine darstellen möchte. Ich interessirte mich für die Sache, insofern die betreffenden Körper für die Spectrochemie des Stickstoffs, bei deren experimenteller Untersuchung mir damals Hr. Kjellin assistirte, von grundlegender Bedeutung erschienen. Daher liess ich es mir angelegen sein, den Plan des Hrn. Kjellin zu unterstützen. Ich machte ihn zunächst mit den ihm unbekanntem Arbeiten des Hrn. Lobry de Bruyn über das Hydroxylamin bekannt und rieth ihm, die Isolirung der alkylirten Hydroxylamine auf diesem Wege zu versuchen, ich machte ihn ferner mit der ihm unbekanntem Fractionirung im Vacuum vertraut und so gelang es denn auch ohne Schwierigkeit die gewünschten Körper im freien Zustande zu isoliren. Diese Arbeiten wurden, wie gesagt, in meinem Privatlaboratorium ausgeführt und von meinem Privatassistenten, dem ich gern Zeit und Gelegenheit zu einer eigenen Leistung bot. Es ist mir auch nicht eingefallen, durch eine gemeinsame Publication sein Verdienst einzuschränken. Das mir von Hrn. Kjellin zur Beurtheilung vorgelegte Manuscript ist ihm vielmehr nach der Correctur zu beliebiger Verwerthung zurückgegeben worden. Dies ist der Thatbestand, aus welchem Hr. Kjellin construirt, dass ich es versucht hätte, seine Verdienste zu schmälern. Er hätte wohl besser gethan, seine ganz unnöthige Reclamation zu unterlassen.

Heidelberg. 8. März 1894.



## 146. J. Brand: Ueber Maltol.

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München.]

Die sogenannten Caramelfarbmälze, lichte Farbmälze, welche in neuester Zeit in der Brauerei und Malzfabrication Verwendung finden, werden in der Weise dargestellt, dass man gewöhnliches Malz nach dem Aufquellen mit warmem Wasser oder meist direct Grünsalz — also immer Malze mit sehr hohem Wassergehalt — zur Verwendung bringt. Werden diese Malze in die Rösttrommel gebracht, so ist bei den Anfangs-Temperaturen der Diastase Gelegenheit gegeben, einen Theil der Stärke innerhalb des Kornes in verschiedene Zuckerarten abzubauen. Es unterscheiden sich also die Caramelmälze von den gewöhnlichen Farbmälzen, die mit einem niederen Wassergehalt in die Rösttrommel kommen, durch einen grösseren Zuckergehalt.

Bei der Untersuchung eines wässrigen Auszuges solchen Caramelfarbmälzes fand ich nun, dass diese wässrige Lösung mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction gab<sup>1)</sup>. Die gleiche Beobachtung haben auch Erich<sup>2)</sup> und dann Munsche<sup>3)</sup> gemacht, so dass alle Biere, welche unter Anwendung solchen Caramelmälzes gebraut waren, in den Verdacht eines Salicylsäurezusatzes kommen mussten.

Es war demnach höchst wichtig, nachzuweisen, ob hier Salicylsäure vorlag oder nicht.

Werden einige Körner eines Caramelfarbmälzes im Reagenzglase vorsichtig erhitzt, bis die Körner anfangen, sich stärker zu bräunen, so bilden sich an der oberen Wandung des Glases einige Tröpfchen eines Destillates, das die Eisenreaction giebt, während die rückständigen erhitzten Körner an Aether keine Substanz mehr abgeben, welche diese Reaction zeigt. Es ist demnach klar, dass diese Substanz im gewöhnlichen Farbmälze nicht oder nur in Spuren vorhanden sein kann, da dieses bei Temperaturen hergestellt wird, bei denen diese Substanz längst flüchtig gegangen ist und in der That konnte man auch in den Auszügen der gewöhnlichen Farbmälze kaum Spuren der Eisenreaction erzielen.

Um nun diese Substanz in irgendwie fassbarer Menge zu gewinnen, wurde gemahlenes Caramelmälz mit destillirtem Wasser übergossen und etwa einen Tag stehen gelassen, und dann der wässrige Auszug mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand präsentirte sich als eine gelbbraune ölige Masse, die beim Stehen über Schwefelsäure

<sup>1)</sup> J. Brand, Zeitschr. f. d. gesammte Brauw. 15, Jahrg, 303.

<sup>2)</sup> Erich, Der Bierbrauer 24, 465.

<sup>3)</sup> Munsche, Wochensch. f. Brauerei 10, 739.



keine Krystallisation zeigte. Dieses Oel, das zum grössten Theil aus Fetten bestand, gab beim vorsichtigen Erhitzen an ein übergestülptes Uhrglas ein Sublimat ab, das sich in 4 mm langen nadelförmigen Krystallen absetzte. Diese Krystalle schmolzen bei der ersten Sublimation bei 145—148, bei der zweiten bei 148—150°. Dabei ergab sich ein deutlicher Geruch nach gebranntem Kaffee, der aber allem Anschein nach einer geringen öligen Verunreinigung angehört, die den Krystallen anhaftet. Die Krystalle lösen sich in Wasser, sind mit den Wasserdämpfen flüchtig und zeigen die Eisenchloridreaction in ausgesprochener Weise.

Bei der geringen Menge von Substanz war mir eine nähere Untersuchung derselben unmöglich und ich begnügte mich damit, eine Reaction auf sie ausfindig zu machen, die sie unzweideutig von der Salicylsäure unterscheiden liesse. Eine solche Reaction fand ich endlich in der Anwendung des Millon'schen Reagens. Die Salicylsäure zeigt bekanntlich bei Zusatz einiger Tropfen dieses Reagens zu ihrer kochenden wässrigen Lösung eine intensive Rothfärbung, während die neue Substanz unter diesen Bedingungen noch nicht einmal eine Rosafärbung zu erkennen giebt.

Für die Bedürfnisse der Praxis war nun durch dieses Reagens so weit gesorgt, dass eine Verwechslung der neuen Substanz mit Salicylsäure nicht mehr möglich war.

Es interessirte mich aber, diesen Doppelgänger der Salicylsäure näher kennen zu lernen, und es erwuchs mir daher zuvörderst die schwierige Aufgabe der Beschaffung grösserer Mengen Substanz.

Ich versuchte daher, ob nicht beim fabricatorischen Betrieb der Malzbereitung die fragliche Substanz irgendwie zu fassen wäre und machte nach dieser Richtung einige Versuche in der hiesigen Malzfabrik von Hrn. Max Schramm, dem ich für sein freundliches Entgegenkommen den besten Dank ausspreche.

Bei den Temperaturen, wie sie hier angewendet werden, muss der Körper wohl in reichlichem Maasse entstehen, aber sie sind nicht hoch genug, um denselben zur Sublimation zu bringen und eine Steigerung derselben würde ein zu dunkel gefärbtes, unbrauchbares Caramelmalz erzeugt haben, ein Verlust, der bei den zur Anwendung gekommenen Malzmassen meine Versuche ausserordentlich theuer gemacht hätte.

Da nun die Darstellung des sogenannten Malzkaffees dieselben Ausgangsmaterialien und die gleichen Bedingungen wie die des Caramelmalzes verlangt, — doch mit dem Unterschiede, dass hier zur Erzielung einer dunkleren Farbe und eines höheren Röstaromas, wie es vom Malzkaffee verlangt wird, bedeutend höhere Temperatur angewendet werden —, so hatte ich Aussicht, in einem solchen Betriebe den gewünschten Körper fassen zu können. Die diesbezüglichen

Versuche machte ich in den Kathreiner's Malzkaffeefabriken, deren Direction, insbesondere Hrn. Betriebsdirector Trillich, ich zu grossem Danke verpflichtet bin.

Bei der Fabrication dieses Kaffee-Malzes tritt in der That bei der höher gesteigerten Temperatur ein Punkt ein, wo aus der durchbohrten Achse der Rösttrommel Dämpfe entweichen, die mit verdünntem Eisenchlorid benetztes Papier intensiv violet färbten. Nun wurde eine Kühlvorrichtung angebracht, durch welche die entweichenden Dämpfe zum grossen Theil condensirt werden. Zu weit wurde die Kühlung absichtlich nicht getrieben, um die Flüssigkeit nicht zu stark zu verdünnen und in der That wurde auch der grösste Theil der Substanz bei weniger intensiver Kühlung gewonnen.

Aus einem Hectoliter Malz werden so circa 2—3 Liter eines empyreumatisch und stechend riechenden Condensates erhalten. Diese Flüssigkeit gab die Violetfärbung mit Eisenchlorid in so intensiver Weise, dass sie auch in dünner Schicht undurchsichtig erschien. Es lag also hier von dem gewünschten Körper offenbar genügend vor, um in der angegebenen Weise seine Gewinnung in grösserer Menge anstreben zu können. Das hinterbliebene stark gebräunte Malz enthält nur mehr ganz geringe Mengen des Körpers.

Ausser diesem enthält das Condensat noch sehr viel Essigsäure und auch Furfurol, wie durch mit essigsaurem Anilin getränktes Papier leicht nachgewiesen werden konnte. Von einer genaueren Untersuchung des Condensates wurde indess abgesehen, da bei der absichtlichen ungenügenden Kühlung leicht flüchtige Körper wie Methylalkohol u. dergl. längst fortgegangen sein mussten.

Das gelbgefärbte Condensat, welches (jedenfalls in Folge des Furfurolgehaltes) sich an der Luft ziemlich rasch rothbraun färbte, wurde Anfangs mit Aether, in der Folge aber besser mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden von Aether befreit und der zunächst noch syrupöse Rückstand über Kalihydrat im Exsiccator im Vacuum stehen gelassen. Die Krystallisation wurde durch die Gegenwart mit ausgezogener Essigsäure, in welcher die gesuchte Substanz äusserst leicht löslich ist, verzögert, trat aber endlich nach 2—3 Wochen ein. Die so erhaltenen Krystalle werden nach dem Absaugen mit wenig Weingeist gewaschen, wobei ein kaffeeartiger, auch vanilleartiger Geruch auftritt, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen, bei langsamem Verdunsten einer wässrigen Lösung sogar bis zu 6 cm lange Nadeln. Wird statt Aether Chloroform zum Ausziehen des Condensates verwendet, so erstarrt der nach dem Abdestilliren des Chloroforms erhaltene syrupöse Rückstand sofort nach dem Erkalten krystallinisch. Die durch Absaugen und Waschen mit Weingeist erhaltenen rothbraunen Rohkrystalle werden zwischen zwei grossen Uhrschaalen vorsichtig



erhitzt, und auf diese Weise in Form grosser glänzender farbloser Blättchen erhalten. Es ist dies die rascheste und bequemste Reinigung der Rohkrystalle. Aus einem Liter des Condensats lassen sich circa 0.5—0.7 g Rohkrystalle gewinnen.

Die Substanz ist schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther. In jedem Verhältniss ist sie löslich in heissem Wasser, in kaltem Chloroform und in Eisessig.

Die reine Substanz ist geruchlos und schmilzt bei 159°. Die Analyse ergab Zahlen, die am besten auf die Formel  $C_6H_6O_3$  stimmen.

Analysa: Ber. für  $C_6H_6O_3$ .

Procente: C 57.13, H 4.76.  
Gef. » » 57.3, 57.2, » 5.18, 5.10.

Eine Molecularbestimmung nach Beckmann zeigte, dass obige Formel auch das Moleculargewicht repräsentire.

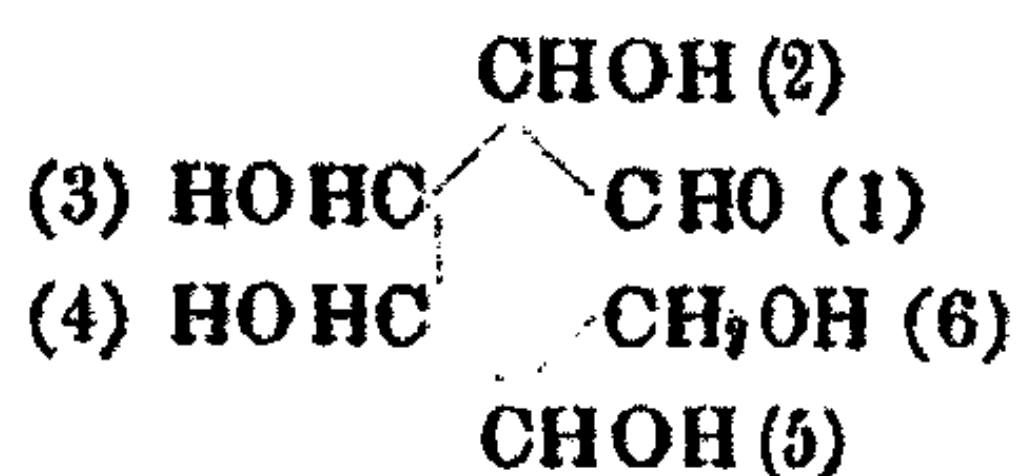
Ber. 126. Gef. 119.

Der Körper zeigt Phenolcharakter. Er löst sich in Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Auch in kohlensaurem Natron löst er sich, aber ohne Kohlensäureentwicklung. Dass keine eigentliche Säure vorliegt, ergibt sich auch daraus, dass man bei der üblichen Behandlung mit Methylalkohol keinen Estergeruch wahrnahm. Damit stimmt auch, dass beim längeren Stehen der Substanz mit kohlensaurem Kalk und Wasser die kalkhaltige Lösung deutlich alkalisch reagirt. Die Substanz reducirt Silberlösung in der Kälte. Fehling's Lösung in der Wärme, zeigt aber im Uebrigen nicht die Reaction der Aldehyde, d. h. sie färbt z. B. nicht fuchsenschweflige Säure und giebt weder ein Phenylhydrazon noch ein Oxim. Sie bildet ein schön krystallisirendes Bromproduct. Sucht man nun auf Grund der analytischen und Moleculargewichtsbestimmung nach einer Formel, so denkt man zunächst an die der Pyrogallussäure, des Phloroglucins und des Oxyhydrochinons; aber damit stimmen die Schmelzpunkte und auch sonstige Eigenschaften nicht überein. Dann könnte man an irgend ein Oxychinon denken, aber dagegen spricht die Unfähigkeit der Substanz, ein Oxim oder Hydrazon zu bilden.

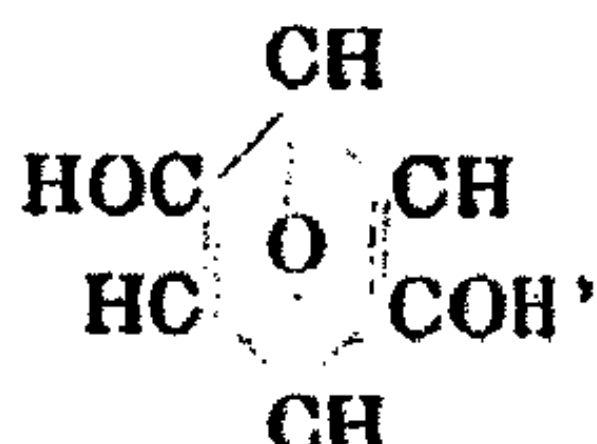
Bedenkt man aber nun, dass dieser Körper aus Caramelmalz entsteht, welches sich, wie oben erwähnt, durch einen höheren Zuckergehalt anszeichnet, so kommt man unwillkürlich zur Vermuthung, dass der von mir gefundene Körper seine Provenienz vom Zucker herleitet.

Seine Formel  $C_6H_6O_3$  ist Zucker,  $C_6H_{12}O_6 - 3H_2O$ , er dürfte also aus diesem unter Wasseraustritt entstanden sein. Betrachtet man nun die Formel des Traubenzuckers, der als im Malze vorhanden oder als Umwandlungsproduct von Maltose bezw. Isomaltose in Frage kommt





und berücksichtigt man ferner den Umstand, dass bei einem derartig gestalteten Molekül ein Austritt von Wasser besonders leicht stattfinden wird zwischen den Radicalen, die sich an den Kohlenstoffatomen (2) und (5) einerseits und (1) und (6) andererseits befinden, so kommt man zu folgender Formel:



mit der auch die oben beschriebenen Eigenschaften des Körpers, den ich »Maltol« nennen will, übereinstimmen.

Bestätigt sich diese Vermuthung, so wäre das Maltol von ganz besonderem Interesse, weil es dann im nahen Zusammenhange mit dem Cineol bezw. dessen Derivaten, also mit der Terpengruppe stehen würde.

Meine anderweitigen Arbeiten gestatten es mir nicht, diese interessante Untersuchung — wie ich wünschte — weiter fortzuführen, sie wird aber im chem. Laboratorium der Königl. technischen Hochschule in München in obigem Sinne weiter verfolgt werden.

147. **Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.**  
 [Sechste<sup>1)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

**Eucarvol, ein neues Carvol.**

H. Goldschmidt und Elias Kisser<sup>2)</sup> haben das Hydrobromcarvoxim durch Behandlung mit alkoholischem Kali in ein Isomeres des Carvoxims, das Isocarvoxim, übergeführt. Als sie nun, in der Hoffnung, das zugehörige Isocarvol zu erhalten, das Hydrobromcarvol der gleichen Behandlung unterwarfen, bekamen sie ein Oel, das durch den Geruch und alle Reactionen als Carvol erkannt wurde. Diese

<sup>1)</sup> Die fünf ersten Abhandlungen: Diese Berichte 20, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2071.

Beobachtung lässt sich nur dadurch erklären, dass ihr Hydrobromcarvol noch reichliche Mengen von unverändertem Carvol enthalten hat, da reines Hydrobromcarvol durch alkoholisches Kali fast quantitativ in ein neues Carvol übergeführt wird, dem auch nicht die geringsten Spuren von dem gewöhnlichen Carvol beigemischt sind.

#### Hydrobromcarvol.

Goldschmidt und Kisser haben das Hydrobromcarvol l. c. durch Einleiten von Bromwasserstoff in Carvol als ein dickflüssiges Oel erhalten. Bei niedriger Temperatur kann es indessen zum Krystallisiren gebracht werden.

Carvol wird allmählich unter Eiskühlung zu einer Quantität Eisessig-Bromwasserstoff zugegeben, welche drei Moleküle Bromwasserstoff enthält. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, das abgeschiedene Oel erst mit Wasser gewaschen, dann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird dann mit Natriumbicarbonat gewaschen, sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet, und der Aether im Vacuum abgesaugt. Durch die hierdurch erzeugte Kälte erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallkuchen, der bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theil wieder schmilzt. Zur Isolirung des schwerer schmelzbaren Theiles wurde die Masse im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und in demselben auf einem Thonteller mit Holzgeist gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Aether wird das Hydrobromcarvol als eine farblose Krystallmasse von campherähnlicher Consistenz erhalten, die ohne Geruch ist und bei  $32^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.63.

Gef. » » 34.47.

Diese Zahlen entsprechen der Formel  $C_{10}H_{14}O \cdot HBr$ .

Ob der leichter schmelzbare Theil dieselbe Substanz in verunreinigtem Zustand enthält, bleibt dahingestellt. In chemischer Beziehung wurde kein Unterschied im Verhalten aufgefunden.

#### Hydrobromcarvoxim.

Goldschmidt und Kisser erhielten diesen Körper durch Einleiten von Bromwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Carvoxim in Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren bei  $116^{\circ}$  schmolzen. Ebenso wurde dieser Schmp. bei dem aus Hydrobromcarvol und Hydroxylamin bereiteten Oxim beobachtet. Auffälliger Weise erhielt ich das Hydrobromcarvoxim nach dem Umkrystallisiren nach beiden Methoden als einen bei  $136^{\circ}$  schmelzenden Körper. Ueberhaupt wurden alle Schmelzpunkte beträchtlich höher gefunden, die Phenylhydrazinverbindung schmilzt bei  $123-124^{\circ}$ , nach G. und K. bei  $119^{\circ}$ , die Phenylhydrazinverbindung des Carvols bei  $109-110^{\circ}$ ,

während Goldschmidt<sup>1)</sup> den Schmp. 106° angiebt. Ich glaube diese Differenz dadurch erklären zu können, dass Goldschmidt bei seinen Bestimmungen zu langsam erwärmt hat, da bei dem Isocarvoxim, welches sich beim Erhitzen nicht wie die genannten Substanzen zersetzt, genau derselbe Schmp. gefunden wurde.

#### Eucarvol.

Eine sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des rohen Hydrobromcarvols wurde unter Abkühlung mit Eis so lange mit methylalkoholischem Kali (1 Kali : 2 Alkohol) versetzt, bis keine weitere Abscheidung von Bromkalium zu bemerken war. Darauf wurde die Masse ohne langes Zögern in mit Eisstücken versetzte verdünnte Schwefelsäure gegossen, die ätherische Lösung abgehoben, letztere mit Bicarbonat gewaschen, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel nach Zusatz von etwas Baryumcarbonat mit Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene Oel wurde darauf mit Natriumsulfat getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destillirt. Es siedete bei 210–215°, also mehr als 10° niedriger als Carvol. Da bemerkt wurde, dass sich bei der Destillation der Sdp. durch Carvacrolbildung erhöhte, wurde das Oel zur Entfernung des letzteren mit Natronlauge behandelt und im Vacuum destillirt. Es ging unter 25 mm Druck bei 104–105° über.

Das Eucarvol besitzt einen von dem Carvol ganz verschiedenen Geruch, der an Pfefferminze und Menthon erinnert. Das spezifische Gewicht wurde  $D_{20}^{25}$  0.948 gefunden, es ist also niedriger als das des Carvols, welches nach A. Beyer<sup>2)</sup> ein spezifisches Gewicht  $D_{20}$  0.9598 besitzt.

Das Eucarvol dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nicht. Erhitzt man Eucarvol eine Stunde bis zum Sdp., so verwandelt es sich ganz und gar ohne Nebenproducte in Carvacrol, indem der Sdp. bis auf 236° steigt. Carvol verändert sich bei der gleichen Behandlung nicht.

Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{10}H_{14}O$ .

Analyse: Ber. Procente: C 80.0, H 9.33.  
Gef. » » 79.98, » 9.34.

Diese mit dem Carvol isomere Substanz zeigt mit methylalkoholischem Kali eine sehr schöne Reaction, weshalb ich sie Eucarvol genannt habe. Kocht man nämlich eine Spur davon mit etwa 2 ccm einer concentrirten methylalkoholischen Lösung von Kali in einem Reagenrohr ein, so färbt sich die Flüssigkeit bei einem bestimmten Grade der Concentration tief und rein blau. Die Färbung ist aber sehr unbeständig und verschwindet auf Zusatz von Wasser sofort.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1579.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1387.



Das Eucarvol verbindet sich nicht mit Bismut und wirkt auf Phenylhydrazin und Hydroxylamin viel langsamer ein als das Carvol.

#### Phenylhydrazon des Eucarvols.

Vermischt man Carvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin, so erstarrt die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Krystallkuchen. Eucarvol scheidet erst nach mehrtägigem Stehen Wassertropfen ab, nach einer Woche war die Flüssigkeit ganz dickflüssig geworden, setzte aber keine Krystalle ab.

#### Eucarvoxim.

Vermischt man eine alkoholische Carvollösung mit einer berechneten Menge von Hydroxylaminlösung, welche mit salzsaurem Hydroxylamin und Bicarbonat dargestellt ist, so fällt Wasser schon nach 2—3stündigem Stehen in der Kälte krystallinisches Carvoxim aus. Bei Anwendung von Eucarvol muss die Flüssigkeit etwa eine Woche stehen, bis dieser Punkt erreicht ist. Das Eucarvoxim fällt dann in Blättchen aus, die durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser gereinigt werden können. Das Eucarvoxim ist äusserlich vom Carvoxim nicht zu unterscheiden, schmilzt aber erst bei 106°, während der Schmp. des *d*-Carvoxims bei 74° und der des *i*-Carvoxims<sup>1)</sup> bei 93° liegt.

Ausser dem Carvoxim, welches in drei verschiedenen stereoisomeren Modificationen als rechtadrehendes, linksdrehendes und racemisches bekannt ist, liegen demnach jetzt noch zwei chemisch verschiedene isomere Carvoxime vor, nämlich das Isocarvoxim<sup>2)</sup> von Goldschmidt und Kisser und das Eucarvoxim.

Dass diese drei Oxime wirklich chemisch von einander verschieden sind, geht aus der folgenden Zusammenstellung ihres Verhaltens gegen Reagentien hervor.

Carvoxim aus Carvol und Hydroxylamin. Schmp. 74°.

Isocarvoxim aus Hydrobromcarvoxim und alkoholischem Kali. Schmp. 142—143°.

Eucarvoxim aus Eucarvol und Hydroxylamin. Schmp. 106°.

1. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure: Carvoxim und Isocarvoxim geben sofort Carvol resp. Carvacrol, Eucarvoxim ist sehr beständig, nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen können mit methylalkoholischem Kali Spuren von gebildetem Eucarvol nachgewiesen werden. Setzt man eine Substanz hinzu, welche leicht Hydroxylamin bindet, wie z. B. Methylnitrosoaceton, so tritt schon nach kurzem Kochen der Geruch nach Eucarvol in intensiver Weise auf.

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 245, 263 und 246, 227.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2073.

Carvoxim giebt demnach Carvol, Isocarvoxim Carvacrol, Eucarvoxim Eucarvol.

2. Concentrirte Schwefelsäure erwärmt sich mit Carvoxim und Isocarvoxim unter Bildung nicht näher untersuchter krystallisirter Substanzen, Eucarvoxim löst sich darin unverändert ohne Erwärmung.

3. Das Beckmann'sche Chromsäuregemisch<sup>1)</sup> färbt Krystalle des Carvoxims schwarz, Krystalle des Isocarvoxims und des Eucarvoxims werden nicht geschwärzt.

4. Eisenchlorid in alkoholischer Lösung färbt Eucarvoxim grün, Carvoxim und Isocarvoxim gelb.

5. Beim Einkochen mit methylalkoholischem Kali bleiben Carvoxim und Eucarvoxim unverändert, Isocarvoxim wird unter Gelbfärbung und Bildung eines Oeles vollständig zersetzt.

6. Brom giebt mit allen drei Carvoximen krystallisirende Verbindungen, welche dem Anscheine nach verschieden sind.

Hiernach ist also festgestellt, dass die drei genannten Carvoxime in chemischer Beziehung verschieden von einander sind, und demnach auch drei verschiedenen isomeren Carvolen entsprechen. Zwei von diesen, Carvol und Eucarvol, lassen sich aus ihren Oximen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure direct isoliren, das Isocarvoxim dagegen liefert bei dieser Behandlung Carvacrol. Aus diesem Verhalten kann man den Schluss ziehen, dass das Isocarvol entweder tautomer mit Carvacrol ist, oder doch sehr leicht in letzteres übergeht.

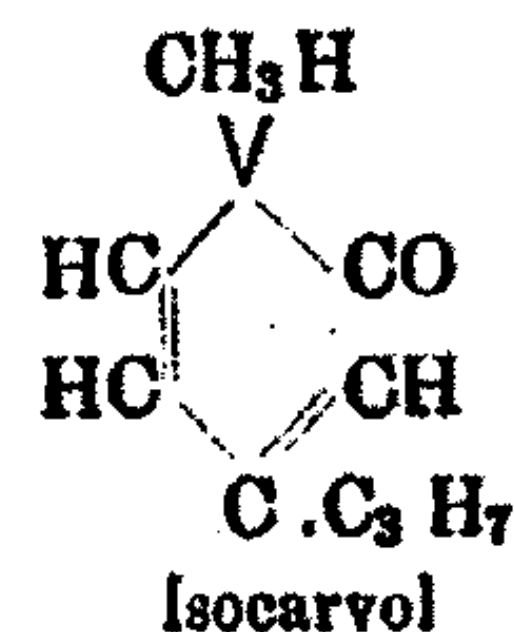
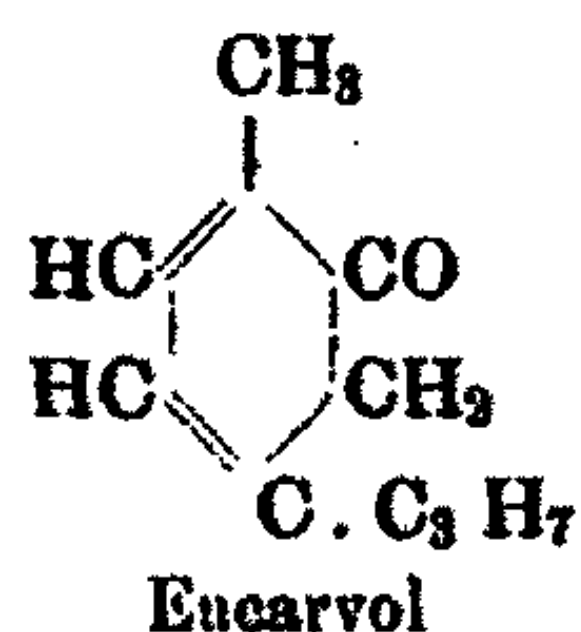
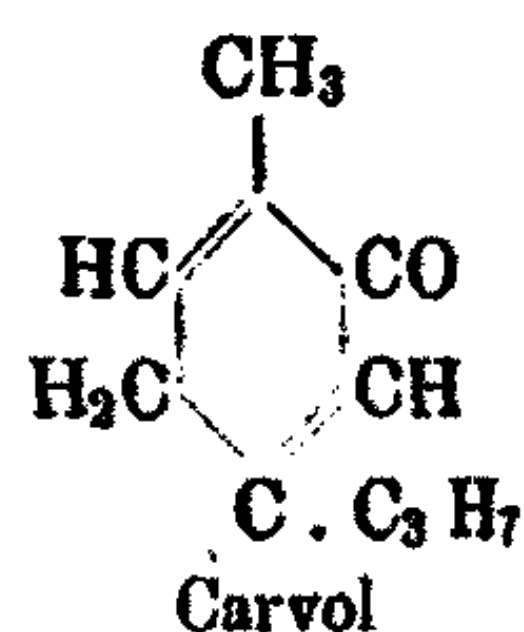
In Bezug auf die Leichtigkeit des Ueberganges in Carvacrol bilden demnach die Carvole folgende Reihe:

Carvol giebt nur durch energische Einwirkung Carvacrol.

Eucarvol geht schon beim Siedepunkt in Carvacrol über.

Isocarvol ist mit Carvacrol entweder tautomer oder verwandelt sich in dieses mit der grössten Leichtigkeit.

Aus diesen Beziehungen kann man die Formeln dieser drei Carvole mit Sicherheit ableiten, wenn man die Hypothese macht, dass keines von ihnen die semicyklische Doppelbindung<sup>4,8)</sup> enthält. Es sind dann nämlich nur drei Formeln denkbar:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 325.

welche dem verschiedenen Verhalten derselben in Bezug auf die Leichtigkeit des Ueberganges in Carvacrol vollständig Rechnung tragen.

Zunächst soll daher untersucht werden, ob die für die Terpinolengruppe charakteristische  $\Delta^{4(8)}$ -Doppelbindung in einem der drei Carvole oder Carvoxime vorkommt. Ist diese Frage beantwortet, so wird die für die Theorie des Zusammenhanges zwischen chemischer Constitution und optischer Activität so wichtige Feststellung der Constitution des Carvols voraussichtlich keine Schwierigkeiten bereiten.

#### Reduction des Eucarvols.

Eucarvol verhält sich bei der Reduction mit Natrium und Alkohol genau wie Carvol, giebt aber ein anderes Dihydrocarveol, welches sich schon durch den niedrigeren Siedepunkt und den vollständig verschiedenen Geruch von ersterem unterscheidet.

Es siedet ungefähr bei  $217-219^{\circ}$  corr., während der Siedepunkt des Dihydrocarveols bei  $224.5^{\circ}$  liegt. Es riecht intensiv nach Menthol. Bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch liefert es ein Keton, das nach Campher riecht und sich nicht mit Bisulfit, wohl aber mit Hydroxylamin verbindet. Diese Körper werden demnächst weiter untersucht werden.

#### Nachtrag zur fünften Mittheilung.

##### $\Delta^{4(8)}$ -Terpen-1-ol.

Dieses Terpenol, welches bei  $69-70^{\circ}$  und nicht, wie es in Folge eines Druckfehlers<sup>1)</sup> heisst, bei  $69-90^{\circ}$  schmilzt, bildet sich in reichlicher Menge bei der Darstellung des Terpenols beim Erhitzen des Terpins mit Oxalsäure oder Phosphorsäure nach Wallach. Zur Isolirung desselben verwandelt man das rohe Terpenolgemisch in das Acetat und behandelt dieses in der angegebenen Weise mit Natriumnitrit und Salzsäure, wobei das blaue Nitrosochlorid in reichlicher Menge auskrystallisirt. Das flüssige Terpenol von Schimmel zeigt dagegen bei dieser Behandlung keine Spur von Blaufärbung.

##### Terpinen.

Man kennt bisher kein Verfahren, um Spuren von Terpinen neben anderen Terpeninölen nachzuweisen, sowie um Terpinen aus einem Gemisch von Terpeninölen zu entfernen. Hierzu eignet sich vorzüglich das Beckmann'sche Chromsäuregemisch, aus 6 Th. Kaliumdichromat (dem man besser das Natriumdichromat substituirt), 5 Th. conc. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser bestehend. Schüttelt man ein Terpinen enthaltendes Terpeninöl mit diesem Reagens, so scheiden sich sofort braune schmierige Flocken aus, während alle an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 444.



deren Terpentinöle, wie Pinen, Limonen, Camphen, Terpinolen, Cineol und Pinol davon unangegriffen bleiben. Das Terpinen wird von dem Reagens schon in der Kälte vollständig zerstört, so dass es genügt, ein Gemisch mit demselben durchzuschütteln, bis keine Braunfärbung mehr eintritt, um alles Terpinen zu entfernen.

Diese Methode leistet bei der Untersuchung von Terpentinölgemischen vorzügliche Dienste, so dass ich deren Anwendung den Fachgenossen, welche sich mit solchen Untersuchungen beschäftigen, auf das Dringendste empfehlen kann.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Villiger, welcher mir auch bei dieser Untersuchung seine ausgezeichnete Unterstützung hat zu Theil werden lassen, meinen besten Dank aus.

148. Julius Tafel: Ueber das Verhalten des Natrium-superoxyds gegen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Natrium-superoxyd entsteht, wenn Natrium in trockner Luft verbrennt. Es hat nach den Untersuchungen von Millon und Harcourt die in der Formel  $\text{NaO}$  ausgedrückte Zusammensetzung. Fast allgemein aber wird die Formel  $\text{Na}_2\text{O}_2$  gebraucht, weil man gewohnt ist, den Stoff als Analogon des Wasserstoffs-superoxyds aufzufassen.

Das Natrium-superoxyd lässt, für sich erhitzt, erst bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff entweichen; aber bei Gegenwart von Wasser<sup>1)</sup> scheint ein Theil desselben ausserordentlich leicht abgespalten zu werden. Wird die Verbindung ohne weitere Vorsicht in Wasser gegeben, so tritt beträchtliche Erwärmung und stürmische Sauerstoffentwicklung ein; geschieht das Eintragen unter vorsichtiger Kühlung, so entsteht eine alkalische Lösung, welche im Allgemeinen die Reactionen einer mit Alkali versetzten Wasserstoffs-superoxyd-Lösung liefert. Auf viele organische Körper wirkt Natrium-superoxyd sehr heftig ein, auf Eisessig geworfen ruft es eine Feuererscheinung hervor. Um so merkwürdiger erschien es mir, dass der Stoff gegen Alkohol weit indifferent ist, ja dass ihm sogar beim Uebergiessen mit ziemlich verdünntem Alkohol und endlich auch mit alkoholischen Säuren, etwa Salzsäure, augenscheinlich kein oder nur wenig Sauerstoff entzogen wird.

<sup>1)</sup> Vgl. Schoene, Ann. d. Chem. 193, 256.

Schüttelt man das schwach gelbliche, pulverförmige Natrium-superoxyd<sup>1)</sup> mit einem eiskalten Gemisch von Alkohol und überschüssiger concentrirter Salzsäure, so wird es in ein schneeweisses, leicht filtrirbares Krystallpulver verwandelt, ohne dass Gasentwicklung bemerkbar wäre.

Die Masse wird auf dem Saugfilter mit Alkohol und mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure vom Aether befreit, sie zeigt dann die überraschende Fähigkeit, schon bei gelindem Erwärmen (unterhalb 100°) rapide Sauerstoff abzugeben.

Dieses Verhalten lässt sich mit Vortheil zu einem Vorlesungsversuch verwerthen. Bringt man etwa  $\frac{1}{2}$  g des Pulvers im Reagenzrohr in eine Gasflamme, so giebt es momentan seinen Sauerstoff ab, welcher das Rohr vollständig erfüllt, so dass in ihm ein glimmender Spahn 4 bis 5mal zum Entflammen gebracht werden kann. Dabei ist nur zu beachten, dass das Salz vollkommen frei von Aether sei, weil sonst der glimmende Spahn auffallend heftige Explosionen hervorrufen kann.

Für die nähere Untersuchung und die Analyse des Productes habe ich die Einwirkung der alkoholischen Salzsäure in wechselnden Verhältnissen und mit einigen Cautelen vor sich gehen lassen, welche zum Theil verhindern sollten, dass etwa unangegriffenes Natrium-superoxyd beigemischt bleibe, zum anderen Theil aber nothwendig waren, damit die Substanz nicht vorzeitig einen Theil des Sauerstoffs verliere.

Das Product war in jedem Falle, frisch bereitet, eine weisse, lockere, vollkommen trocken aussehende Salzmasse, welche an der Luft Kohlensäure anzieht und dafür Sauerstoff abgiebt. Aber auch beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur unter sorgfältigem Ausschluss von Kohlensäure oder Wasserdampf verliert die Substanz, allerdings nur ganz langsam, Sauerstoff, und gewinnt dadurch im Verlaufe einiger Tage die Eigenschaft, an trockner Glaswand zu haften. Beim Erwärmen färbt sie sich vorübergehend gelblich, giebt neben Sauerstoff geringe Mengen Wasser ab und sintert zu einer wieder weissen Masse zusammen, welche erst bei hoher Temperatur schmilzt.

In eiskaltem Wasser löst sich die Substanz ohne Gasentwicklung. Die Lösung reagirt stark alkalisch und die zur Neutralisation nöthige Menge schliesst die naheliegende Annahme, die alkalische Reaction rühre von Superoxyd her, welches sich der Ein-

<sup>1)</sup> Ich habe zu allen bisher angestellten Versuchen das käufliche, durch Verbrennen von Natrium in Aluminiumgefässen hergestellte Superoxyd benutzt.



wirkung der Salzsäure entzogen habe, von vornherein aus. Die alkalische Lösung lässt sich, ohne dass Gas entweicht, mit Schwefelsäure ansäuern und reducirt dann Kaliumpermanganat in der Kälte unter Entbindung von Sauerstoff. Die Lösung der geglühten Substanz reagirt ebenfalls alkalisch, vermag aber saure Permanganatlösung nicht zu reduciren. Beim Erwärmen der alkalischen oder auch angesäuerten Lösungen der nicht geglühten Substanz tritt nur sehr allmähliche Sauerstoffentwicklung ein und selbst nach kurzem Aufkochen hat die Flüssigkeit die Eigenschaft, Permanganatlösung zu reduciren, nicht völlig eingebüsst. Die mit Salzsäure angesäuerte kalte Lösung der Substanz ist geruchlos, sie scheidet aus Jodkaliumlösung allmählich Jod aus. Beim Kochen der salzsauren Lösung entweicht Chlor.

Aus diesem gesammten Verhalten der Substanz, im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Analyse, glaube ich den Schluss ziehen zu müssen, dass in dem Einwirkungsproduct alkoholischer Salzsäure auf Natriumsuperoxyd ein Gemenge oder aber eine Verbindung von Chlornatrium mit einem Körper der Zusammensetzung  $\text{Na O}_2 \text{H}$  vorliege. Den letzteren kann man dann wohl nicht anders, denn als ein Hydrat<sup>1)</sup> der Formel  $\text{Na O (OH)}$  auffassen.

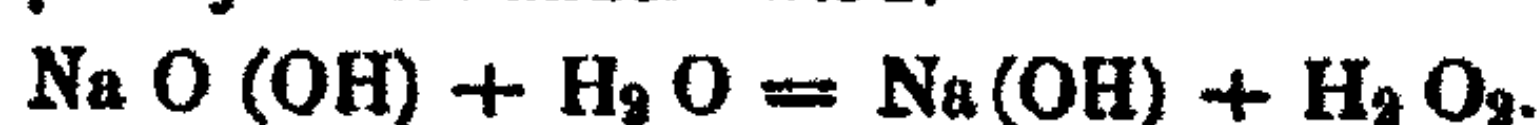
Die Einwirkung der Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol auf das Superoxyd lässt sich also durch folgende Gleichung darstellen:



Der beim Erwärmen des Productes entweichende Sauerstoff rührt von einer Zersetzung des Hydrates nach folgender Gleichung her:



während beim Lösen in Wasser das Hydrat in Natriumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd verwandelt wird.



In der That ist ja das beschriebene Verhalten der wässrigen Lösung voll und ganz das gleiche, welches eine Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von Aetznatron und Chlornatrium zeigt.

Ich möchte schon an dieser Stelle erwähnen, dass das Verhältniss zwischen Chlornatrium und dem Hydrat in den bisher genau analysirten Proben nicht dem entspricht, welches die oben gegebene Bildungsgleichung verlangt, vielmehr scheinen die vorliegenden Analysen

<sup>1)</sup> Hydrate sind aus Natriumsuperoxyd schon mehrere gewonnen worden. Harcourt erhielt die Verbindung  $\text{Na}_2 \text{O}_2, 8 \text{H}_2 \text{O}$  aus dem Superoxyd selbst; Schoene (Ann. d. Chem. 193, 252) und Fairley (Journ. of the Chem. Soc. 1877 [1], 125) stellten sie durch Versetzen einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Aetznatron mit Alkohol her. Schoene (l. c.) erhielt auf ähnliche Weise den Körper  $\text{Na}_2 \text{H}_4 \text{O}_6$ . Beide Hydrate geben schon bei mässigem Erwärmen Sauerstoff ab.



darauf zu deuten, dass auf ein Molekül des Hydrates zwei Moleküle Chlornatrium treffen. Wie dies zu erklären ist, müssen erst weitere Versuche ergeben. Ich werde übrigens unten nochmals auf diesen Punkt zurückkommen.

Ganz analog, wie alkoholische Salzsäure wirken auch überschüssige alkoholische Schwefelsäure und Salpetersäure auf käufliches Natrium-superoxyd ein. Die Producte entwickeln unter 100° Sauerstoff und liefern beim Lösen in Wasser neben Aetznatron Wasserstoffsuperoxyd. Auch sie enthalten also das Hydrat  $\text{NaO}(\text{OH})$ .

Demnach muss man annehmen, dass dieses Hydrat nicht die Fähigkeit habe, mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure unter Wasserabspaltung Salze zu bilden.

Anders aber scheint es sich der Essigsäure gegenüber zu verhalten. Wird das Superoxyd unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln mit einer alkoholischen Lösung von Essigsäure geschüttelt, so löst es sich vorübergehend auf, die Lösung kann filtrirt werden, und aus dem Filtrate scheidet sich dann ein farbloses Salz in Krystallblättern ab. Dasselbe hat, wie die mit Mineralsäuren entstehenden Salzmassen, die Fähigkeit, schon bei gelindem Erwärmen Sauerstoff zu entwickeln, auch löst es sich in kaltem Wasser zu einer Flüssigkeit, welche sich in vieler Beziehung wie eine Wasserstoffsuperoxydlösung verhält, aber die Lösung reagirt neutral.

Beim Erhitzen dieses Productes entweicht neben Sauerstoff auch ziemlich viel Wasser, der Rückstand besteht ausschliesslich aus essigsaurem Natron. Man kann sich zu der Annahme versucht fühlen, dass in dem Einwirkungsproduct von alkoholischer Essigsäure auf Natrium-superoxyd Natriumacetat vorliege, welches Wasserstoffsuperoxyd gewissermaassen an Stelle von Krystallwasser enthalte. In der That würde dadurch das Verhalten beim Erwärmen sowohl, als beim Lösen in Wasser erklärt. Aber ich halte dafür, dass man doch wohl für alle bis jetzt genannten Salzmassen, welche aus Mineralsäuren und Essigsäure in ganz analoger Weise entstehen und welche alle das gleiche auffallende Verhalten beim Erwärmen zeigen, auch eine einheitliche Auffassung gelten lassen muss. Jene eben erwähnte Auffassung ist aber für das aus Salzsäure und Natrium-superoxyd dargestellte Product entschieden nicht zulässig, weil dieses beim Erhitzen viel weniger Wasser entweichen lässt, als dem gleichzeitig entweichenden Sauerstoff entsprechen müsste, wenn beide vorher als Wasserstoffsuperoxyd vorhanden gewesen wären.

Ich nehme daher an, dass in dem Producte der Einwirkung von alkoholischer Essigsäure auf Natrium-superoxyd neben Natriumacetat das essigsaure Salz jenes Hydrates  $\text{NaOOH}$  enthalten sei und sich nach folgender Gleichung gebildet habe:



Die Eigenschaft des Hydrates  $\text{NaOOH}$ , wohl mit Essigsäure, nicht aber mit Mineralsäuren Salze zu bilden, erinnert an die bei einer Reihe von anderen Metalloxyden, z. B. dem Antimonoxyd, beobachtete Erscheinung, dass ihre Salze mit gewissen organischen Säuren beständiger sind, als diejenigen mit anorganischen Säuren.

Wie ist nun dieses Hydrat  $\text{NaOOH}$  constituirt? Am nächsten liegt wohl die Annahme, dass es ein Derivat des Wasserstoffsperoxyds sei, so dass ihm und seinem Acetat die folgenden Formeln zukommen:



Darnach müsste das dem Acetat entsprechende salzsaure Salz die Formel  $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$  haben und mit unterchlorigsaurem Natron identisch sein. Ich habe mich jedoch vergeblich bemüht, aus dem Acetat mittels alkoholischer Salzsäure dieses salzsaure Salz oder aber freie unterchlorige Säure zu gewinnen. Es entstand dabei Chlornatrium, während der wirksame Sauerstoff allem Anscheine nach als Wasserstoffsperoxyd gelöst blieb, indem sich gleichzeitig Essigester bildete, der am Geruch deutlich erkennbar war:



Ein ganz analoges Resultat ergab die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf das Acetat.

Diese Beobachtungen scheinen mir durch die soeben gebrauchte Formulirung des Hydrates und Acetates nicht genügend erklärt zu werden, und sie lassen mich eine andere Auffassung bevorzugen, nach welcher in dem Hydrate und seinem Acetate Verbindungen eines dreiwertigen Natriums vorliegen, der Formeln



Die bei so überraschend niedriger Temperatur erfolgende Entwicklung von Sauerstoff aus diesen Substanzen würde dann in einer einfachen Loslösung des Sauerstoffs unter gleichzeitigem Uebergang des dreiwertigen Natriums in einwertiges bestehen:



Ueber die Consequenzen, welche eine solche Anschauung bezüglich der Constitution des Natriumsperoxyds mit sich bringt, möchte ich mich erst später aussprechen, wenn das experimentelle Material eine breitere Grundlage für diese Betrachtungen bieten wird, als das heute der Fall ist.

Vor einigen Wochen habe ich die Beobachtung gemacht, dass das käufliche Natriumsperoxyd schon beim Uebergiessen mit Alkohol allein eine Veränderung erleidet. Ein Theil der Substanz geht in Lösung. Aus dieser Lösung fällt concentrirte Salzsäure ausschliesslich Chlornatrium aus. Der Rest der Substanz bleibt ungelöst als



weisse, schlammige Masse, welche sich ziemlich leicht filtriren und mit Alkohol und Aether waschen lässt. Im Vacuum vom Aether befreit, zeigt diese Substanz beim Erwärmen das gleiche eigenthümliche Verhalten, wie die im Vorstehenden beschriebenen Salzmassen, indem sie stürmisch Sauerstoff abgibt. Bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure liefert sie ein Salz, das äusserlich von dem direct aus käuflichem Superoxyd gewonnenen nicht zu unterscheiden ist, aber, einer allerdings noch unvollständigen Analyse nach, Chlornatrium und jenes Hydrat annähernd im Verhältniss 1 : 1 enthält.

Leider bin ich durch plötzliche Erkrankung an der Weiterführung dieser Versuche gehindert worden und kann sie voraussichtlich erst in mehreren Wochen wieder aufnehmen. Ich darf wohl an die Herren Fachgenossen die Bitte richten, mir das Gebiet der Einwirkung von Alkohol und von Säuren auf Natriumsuperoxyd einige Zeit zu überlassen.

#### Analytische Belege.

##### Natriumsuperoxyd und alkoholische Salzsäure.

Es liegen bis jetzt zwei vollständige Analysen-Serien vor und zwar waren die verwendeten Salzmassen folgendermaassen bereitet:

Serie I: 6 g des käuflichen Superoxyds wurden in einer Reibschale mit 100 ccm eiskaltem Alkohol verrieben und zur Entfernung gröberer Partikel durch ein nicht zu feinmaschiges Colirtuch getrieben. Der grösste Theil der ungelösten Substanz geht dann als weisse, schlammige Masse durch. Dazu wurde, nachdem wieder gekühlt war, eine eiskalte Lösung von 20 g concentrirter Salzsäure in 100 ccm Alkohol gegeben und 20 Minuten im verschlossenen Kolben kräftig geschüttelt. Die gebildete Salzmasse ist vollkommen gleichmässig geworden. Sie wurde bei etwa 5° Lufttemperatur auf einem Saugfilter möglichst rasch filtrirt, mit eiskaltem Alkohol, dann mit Aether gewaschen und bei derselben Temperatur 36 Stunden unter mehrmaligem Zerreiben im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen.

Serie II: 6 g Superoxyd wurden in gleicher Weise behandelt, aber alle Flüssigkeiten vor dem Zusammengeben auf — 5° abgekühlt, statt 20 g Salzsäure 30 g angewendet und das Absaugen und Trocknen bei einer Lufttemperatur von — 6° bis — 7° vorgenommen. Ausserdem wurde, um die Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure zu beschränken, in das Vacuum ausser Schwefelsäure auch Natronkalk gebracht und beim Oeffnen des Exsiccators die einströmende Luft durch ein langes Natronkalk-Chlorcalcium-Rohr geleitet.

Die für beide Analysenserien verwendeten Substanzmengen wurden rasch hinter einander abgewogen und in wohlverschlossenen Glas-



röhren aufbewahrt. Die Sauerstoff-Bestimmungen wurden sofort nach dem Einwiegen vorgenommen.

Es wurden bestimmt:

1. Natrium durch Lösen der vorher erhitzten<sup>1)</sup> Substanz in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen etc. als Sulfat.

2. Chlor durch Lösen der erhitzten<sup>1)</sup> Substanz in verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat als Chlorsilber.

3. Kohlensäure<sup>2)</sup> durch Lösen in viel ausgekochtem Wasser und Fällen mit ausgekochter Chlorbaryumlösung als Baryumcarbonat.

4. Das beim Lösen in Wasser sich bildende Natriumhydroxyd durch Titration mit Zehntel-Normal-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Dabei wurde also vorhandenes Carbonat mittitriert.

5. Das beim Erhitzen entweichende Wasser durch Schmelzen der Substanz bei beginnender Rothgluth in einem Platinschiffchen in dem für organische Elementaranalysen üblichen Apparate mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat. Der letztere sollte die Erkennung etwa vorhandenen Alkohols gestatten, sein Gewicht nahm aber nur ganz minimal zu.

6. Der gesammte Gewichtsverlust beim Schmelzen: Durch Wägen des nach Beendigung von Best. 5. noch warm der Verbrennungsröhre entnommenen und im gut schliessenden Wägegglas erkalteten Schiffchens.

7. Der wirksame Sauerstoff:

a) Durch Eintragen der Substanz in ein Gemenge von viel Wasser und Eis, Ansäuern mit Schwefelsäure und Titration mit Zehntel-Normal-Kaliumpermanganat.

b) Durch Erhitzen der Substanz in einem abgeschlossenen Luftvolumen, dessen Vergrößerung gemessen wurde. Die Substanz, etwa 0.5 g, war in einem kleinen Kölbchen enthalten, welches durch ein Capillarrohr mit dem oberen Ende einer verticalen Messröhre in Verbindung stand, wie sie Ostwald<sup>3)</sup> für die Ausführung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung vorschlägt. In dieser Röhre ist das Luftvolumen unter Atmosphärendruck durch Wasser abgesperrt. Vor und nach dem Erhitzen der Substanz wurde abgewartet, bis der Apparat die Zimmertemperatur angenommen hatte. Diese, sowie der Barometerstand

<sup>1)</sup> Um den »wirksamen« Sauerstoff zu entfernen.

<sup>2)</sup> Während des Filtrirens und Trockuens aus der Atmosphäre gezogen.

<sup>3)</sup> Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physik.-chemischer Messungen. 1893, S. 121. Abbildung.

blieben während der Versuchsdauer constant, sodass die Kenntniss des ursprünglich abgesperrten Luftvolumens nicht nöthig war. Die Zunahme des Volumens entsprach direct dem Volumen des gebildeten Sauerstoffs. Auf den Umstand, dass das Erhitzungsgefäss vor dem Erhitzen mit trockener, nach dem Erhitzen mit feuchter Luft gefüllt war, wurde bisher keine Rücksicht genommen.

c) Als Differenz des Gesamtverlustes beim Erhitzen (nach 6) und der Menge des gefundenen Wassers (nach 5).

### Resultate.

|                  |                  | Serie I |      |      | Serie II |      |           |
|------------------|------------------|---------|------|------|----------|------|-----------|
|                  |                  | Mittel  |      |      | Mittel   |      |           |
| Na               | nach 1 . . . . . | 38.5    | 38.7 | 38.6 | 38.5     | 38.6 | 38.6 pCt. |
| Cl               | » 2 . . . . .    | 38.9    | 38.5 | 38.7 | 38.8     | 38.6 | 38.7 »    |
| CO <sub>2</sub>  | » 3 . . . . .    | 1.5     | —    | 1.5  | 0.5      | —    | 0.5 »     |
| NaOH             | » 4 . . . . .    | 24.2    | 24.0 | 24.1 | 23.7     | 23.7 | 23.7 »    |
| H <sub>2</sub> O | » 5 . . . . .    | 4.5     | —    | 4.5  | 3.3      | —    | 3.3 »     |
| Gesamtverlust    | nach 6 . . . . . | —       | —    | —    | 11.8     | —    | 11.8 »    |
| Wirksamer O      | » 7a . . . . .   | 6.4     | 6.2  | 6.2  | 8.6      | —    | 8.7 »     |
| »                | » 7b . . . . .   | 6.0     | —    |      | 8.9      | —    |           |
| »                | » 7c . . . . .   | —       | —    |      | 8.5      | —    |           |

Daraus errechne ich mir unter der Annahme, dass das Chlor nur als Chlornatrium, die Kohlensäure als neutrales Carbonat vorhanden sei, folgende Zusammensetzung der Salzmassen:

|                                | I    | II        |
|--------------------------------|------|-----------|
| Chlornatrium . . . . .         | 63.7 | 63.7 pCt. |
| Natriumcarbonat . . . . .      | 3.6  | 1.2 »     |
| Natriumhydroxyd . . . . .      | 21.5 | 22.8 »    |
| Wirksamer Sauerstoff . . . . . | 6.2  | 8.7 »     |
| Wasser . . . . .               | 4.5  | 3.3 »     |
|                                | 99.5 | 99.7 pCt. |

Natriumhydroxyd, wirksamer Sauerstoff und Chlornatrium stehen also in den analysirten Proben in folgendem Gewichtsverhältniss:

$$\begin{aligned} \text{für I } \text{NaOH} : \text{O} : \text{NaCl} &= 1 : 0.29 : 2.94 \\ \text{» II} &= 1 : 0.38 : 2.79, \end{aligned}$$

während sich für eine Verbindung 2 NaCl, NaOOH errechnet

$$\text{NaOH} : \text{O} : \text{NaCl} = 1 : 0.4 : 2.94.$$

### Natriumsuperoxyd und alkoholische Essigsäure.

6 g Superoxyd wurden in 100 ccm stark gekühltem Alkohol vertheilt und dann unter Schütteln eine ebenfalls kalte Lösung von 15 g Eisessig in 50 ccm Alkohol eingetragen. Die Temperatur steigt dabei um fast 10° und bis auf die gröbereren Stückchen geht Alles in Lösung. Das Filtriren muss aber sehr rasch geschehen, wenn anders

nicht schon während desselben die Ausscheidung des Salzes beginnen soll. Bei Verwendung grösserer Mengen Superoxyd auf ein Mal lässt sich letztere noch schwieriger vermeiden. Nach 6 stündigem Stehen in der Kälte wurde das Salz filtrirt und weiter wie die Salzsäureverbindung behandelt.

Es wurden bestimmt:

1. Der Gesamtverlust, den die Substanz beim Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen erleidet und zwar im Luftstrom zu 17.2 pCt., im Kohlensäurestrom zu 17.2 pCt.

2. Das beim Schmelzen im Luftstrom entweichende Wasser durch Absorption im Chlorcalciumrohr zu 10.3 pCt. (Anordnung wie oben unter 5); der Kohlensäure-Apparat nahm nur minimal zu).

4. Der Natrium-Gehalt in der ursprünglichen Substanz zu 23.5 pCt., im Schmelzrückstand zu 28.3 pCt. Für Natriumacetat errechnet sich 28.0 pCt.

5. Der beim Erwärmen entweichende Sauerstoff:

a) durch Erhitzen im Kohlensäurestrom und Auffangen des Sauerstoffs über Kalilauge zu 6.9 pCt.

b) aus der Differenz zwischen Gesamtverlust beim Schmelzen (1) und Gewicht des entweichenden Wassers (2) zu 6.9 pCt.

Demnach stehen Natriumacetat, wirksamer Sauerstoff und Wasser in der analysirten Probe im Verhältniss

$$82.8 : 6.9 : 10.3,$$

während für eine Verbindung der Zusammensetzung



sich dieses Verhältniss zu 82.8 : 8.2 : 9.1 berechnet.

Hrn. cand. chem. Walter Beckh, welcher mich bei dieser Arbeit auf's Eifrigste unterstützte, sage ich meinen besten Dank.

#### 149. Julius Tafel: Ueber die Oxydation hydrirter Chinoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Tetrahydrochinolin kann, wie ich im letzten Jahre <sup>1)</sup> mitgetheilt habe, durch Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Mercuriacetat ziemlich glatt in Chinolin verwandelt werden. Ich habe die Verwendbarkeit der Methode an einigen Derivaten des Chinolins prüfen lassen und möchte kurz über die Resultate berichten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1620.



Aus bz. 3-Methyltetrahydrochinolin, welches durch Reduction von *p*-Toluchinolin mit Zinn und Salzsäure bereitet und als Acetylverbindung durch Destillation von unveränderter Base getrennt worden war, hat Hr. cand. chem. Moses Kann, genau nach der beim Chinolin gegebenen Vorschrift arbeitend, 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge bz. 3-Methylchinolin gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N$ .

Procente: C 83.92, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 83.75, » 6.65, » 9.74.

Aus bz. 1-Methyltetrahydrochinolin hat ebenfalls Hr. Kann das entsprechende Chinolin dargestellt in einer Ausbeute, welche 60 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge erreichte.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N$ .

Procente: C 83.92, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 83.78, » 6.44, » 9.87.

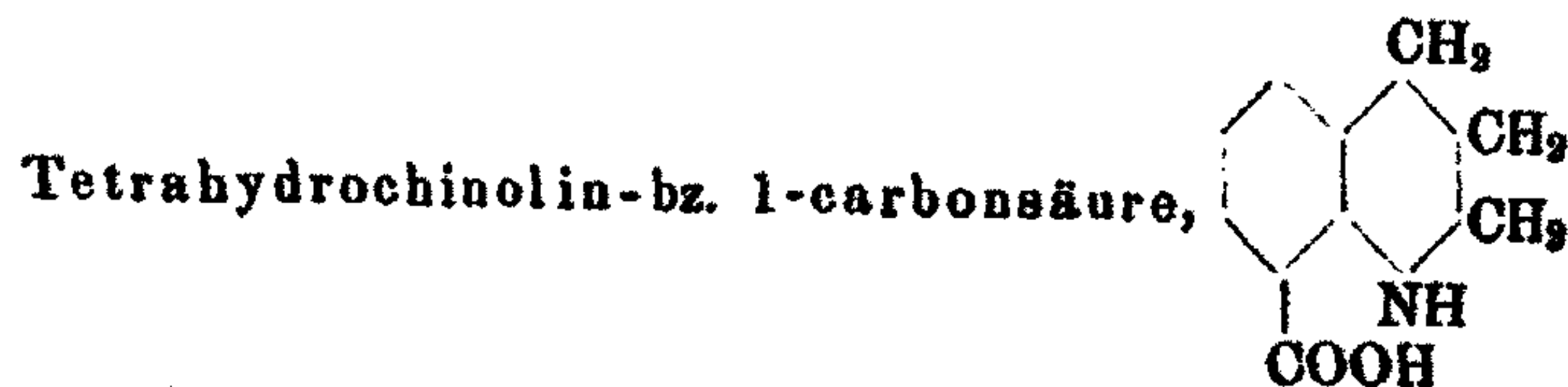
Tetrahydrochinaldin hat Hr. Ignaz Vogel oxydirt. Er erhielt 41 pCt. der theoretisch errechneten Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N$ .

Procente: C 83.92, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 84.13, » 6.61, » 9.66.

Um auch eine hydrirte Chinolincarbonensäure in ihrem Verhalten gegen Quecksilbernitrat kennen zu lernen, hat Hr. Vogel aus der Orthochinolinbenzcarbonensäure<sup>1)</sup> durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die bisher nicht beschriebene:



dargestellt und aus Ligroin umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 67.79, H 6.21, N 7.91.

Gef. » » 67.46, » 6.60, » 8.11.

Die Säure schmilzt bei 163° (uncorr.) und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Sie löst sich in heissem Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus heissem Ligroin krystallisiren farblose Nadeln. Die neutralen, wie die alkalischen Lösungen der Säure zeigen prächtige, blaue Fluorescenz. Die wässrige Lösung liefert mit verdünnter Schwefelsäure und Oxydationsmitteln einen braunrothen Niederschlag oder eine ebensolche Färbung.

<sup>1)</sup> Skraup, Monatsb., 2, 518.

Beim Erhitzen dieser Tetrahydro-bz. 1-Chinolinecarbonsäure mit Quecksilberacetat entstand in der Hauptsache unter Kohlensäureabspaltung Tetrahydrochinolin, dessen Platindoppelsalz analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_9N)_2PtCl_6, H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  2.60.

Gef. » » 2.71.

Ber. für  $(C_9H_9N)_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 29.41.

Gef. » » 29.39.

bz. 1-Chinolinecarbonsäure konnte nur in ganz geringer Menge aus der Reaktionsmasse isolirt werden. Sie wurde an ihrem Schmelzpunkt ( $187^\circ$ ) erkannt.

Hr. cand. chem. Kann hat endlich versucht, die Oxytetrahydrochinoline oder deren Methyläther in die nicht hydrirten Körper überzuführen; bisher ohne Erfolg, die Oxydation verlief stets in anderer Richtung.

#### 150. Moses Kann und Julius Tafel: Ueber die Oxydation hydrirter Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche haben wir nach einer Methode gesucht, auch die hydrirten Indole in die nicht hydrirten zurückzuverwandeln. Dazu sind weder Quecksilberacetat noch Silberacetat<sup>1)</sup> verwendbar. Beide Reagenzien wirken zwar sehr leicht auf Hydroindole ein, aber die Oxydation verläuft dabei nur zum kleinsten Theil in der gewünschten Richtung. Als einzig wirklich brauchbares Mittel haben wir bisher die Destillation des betreffenden Hydroindols mit der berechneten Menge Silbersulfat kennen gelernt.

Das Silbersulfat zersetzt sich dabei nach der Gleichung:



sodass also auf zwei Moleküle der Base nur ein Molekül Silbersulfat nothwendig ist. Wir haben unsere Versuche nicht mit dem Dihydroindol selbst, sondern mit den leichter zugänglichen Methylderivaten desselben, dem Dihydromethylketol und dem Dihydrokatol ausgeführt.

Oxydation von Dihydromethylketol: 5 g der Hydrobase wurden mit 6.5 g Silbersulfat und so viel trockener Kieselguhr (circa 2 g) verrieben, dass eine pulverige Masse entstand. Diese wurde in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1620.

einem Fractionskölbchen über freier Flamme erhitzt, wobei unter ziemlich heftiger Reaction neben schwefliger Säure und Wasser ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel destillirt, während Silber neben theerigen Substanzen zurückblieb. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung unangegriffener Hydrobase mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, dann mit Kali getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben 2 g eines rasch krystallinisch erstarrenden Oels. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin zeigte dasselbe den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Methylketols.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N$ .

Procente: C 82.44, H 6.87.

Gef. \* \* 82.80, \* 7.18.

Die Menge des unverändert überdestillirten Hydromethylketols betrug etwa 1 g.

Die Oxydation von Dihydroskatol wurde ganz wie die des Hydromethylketols vorgenommen und lieferte ca. 50 pCt. der Menge des letzteren an Skatol, welches bei  $259^\circ$  (uncorr.) siedete.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N$ .

Procente: C 82.44, H 6.87, N 10.67.

Gef. \* \* 82.09, \* 7.17, \* 10.85.

151. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzoylcyanids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 5. April.)

I. Verhalten des *o*-Cyanbenzylcyanids gegen Säurechloride und Säureanhydride.

Vor zwei Jahren haben S. Gabriel und A. Neumann<sup>1)</sup> eine Synthese von Homologen des Isochinolins,  $C_8H_4$   $\begin{matrix} CH:C.R \\ CH:N \end{matrix}$ , beschrieben, welche sich derart vollzog, dass man auf das *o*-Cyanbenzoylcyanid gewisse Derivate organischer Säuren  $RCOOH$  einwirken liess und das Reactionsproduct in geeigneter Weise weiter behandelte. Der Complex :C.R des Isochinolinhomologen entstammte dem angewandten Säurederivate. Je nachdem das Radical R der Fettreihe oder der aromatischen Reihe angehörte, d. h. aus einer fetten oder einer aromatischen Säure herrührte, waren verschiedene Wege einzu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3563.



schlagen: die Fettsäure wurde in Form ihres Anhydrids und Natrium-salzes, die aromatische dagegen als Chlorid unter Zusatz von Natron-lauge in Anwendung gebracht. Die einzelnen Phasen der Reactionen sind, soweit sie durch die citirte Arbeit klargelegt werden konnten, in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Fettsäure  
(Essigsäureanhydrid).

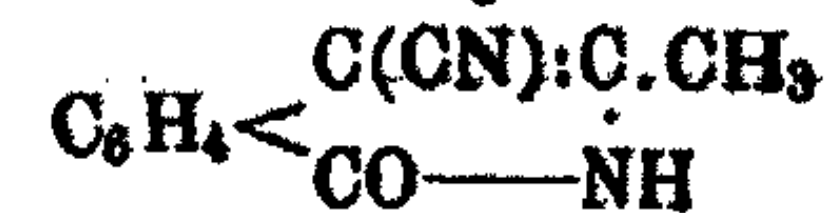
Aromatische Säure  
(Benzoylchlorid).

Erstes Product:



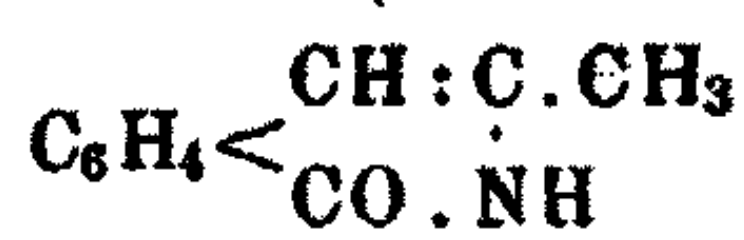
Diacetylanbenzoylanid;

mit Alkali gekocht:



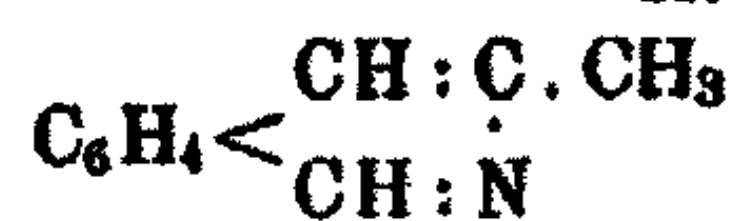
Cyanmethylisocarbostyryl;

mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt:



Methylisocarbostyryl;

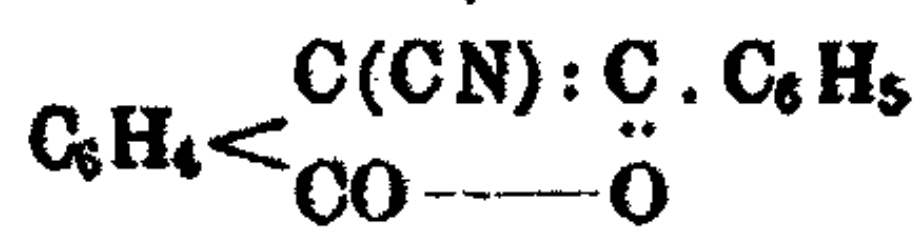
durch Zinkstaubdestillation:



Methylisochinolin.

in Lösung;

mit Salzsäure gekocht:



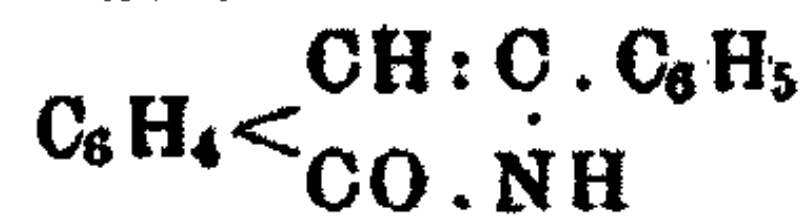
Phenylcyanisocumarin;

mit Salzsäure bei  $180^\circ$ :



Phenylisocumarin;

mit Ammoniak bei  $100^\circ$ :



Phenylisocarbostyryl;



Phenylisochinolin.

Inzwischen haben die Herren F. Damerow und Charles Harper im hiesigen Laboratorium ähnliche Versuche mit Propion-säureanhydrid resp. mit den Chloriden der *m*-Nitrobenzoesäure und *o*-Toluylsäure durchgeführt und werden ihre Ergebnisse demnächst an dieser Stelle mittheilen.

Wie man aus obiger Zusammenstellung ersieht, ist das bei den Versuchen mit Benzoylchlorid erhaltene Phenylisocumarin nicht das primäre Product der Reaction, da jenes nur noch eines der beiden Stickstoffatome des angewandten Dinitrils enthält; überdies ist das Phenylisocumarin alkali-unlöslich, während das primäre Product alkali-löslich sein muss, da es in der alkalisch reagirenden Reactionsflüssig-keit gelöst bleibt.

Wir haben das Stadium der Reaction wieder aufgenommen, um das Zwischenproduct zu fassen.

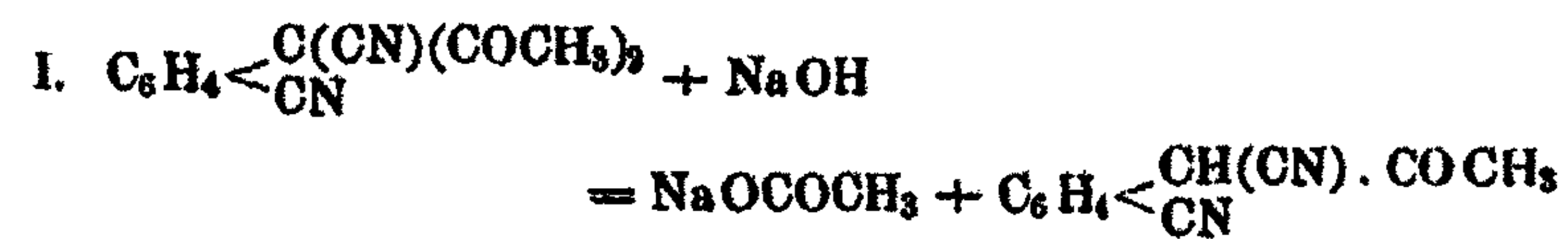
Ehe wir in die Besprechung der betreffenden Versuche eintreten, wollen wir einige Beobachtungen an dem oben erwähnten sogen. Diacetylcyanbenzylcyanid anführen, welche uns veranlassen, demselben eine andere Constitutionsformel zu ertheilen.

1. *o*-Cyanbenzylcyanid und Essigsäureanhydrid

reagiren, wenn man sie mit Natriumacetat erhitzt, unter Austritt von Wasser nach folgender Gleichung auf einander:

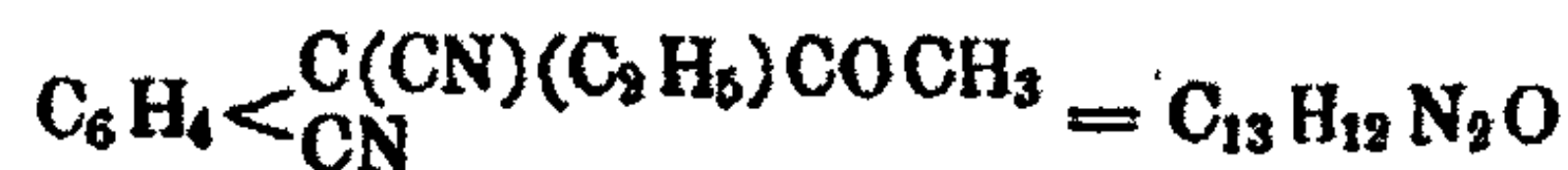


Es lag nahe, das Reactionsproduct als Diacetylverbindung  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{COCH}_3)_2$  zu formuliren. Ihr Uebergang in Cyanmethylisocarbostyryl liess sich im Sinne folgender Gleichung deuten:



es wurde also angenommen, dass zunächst ein Wasserstoffatom für eine Acetylgruppe eintritt und sich alsdann sammt dem Sauerstoff nach Massgabe der Gleichung II verschiebt.

Man durfte hoffen, zu einem stabileren Zwischenproduct zu gelangen, wenn für das erste Acetyl statt Wasserstoffs ein Alkyl eingeführt wurde. Wir wandten daher statt das Natriumhydrats NaOH Natriumäthylat  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  an, in der Erwartung, einen Körper von der Constitution



zu gewinnen.

Zu dem Ende wurden 2 g des sogen. Diacetylproductes (Schmelzpunkt 137—138°) in eine Lösung von 0.25 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol eingeschüttet. Es entstand momentan eine klare Lösung, die aber sehr schnell zu einem Krystallbrei gestand. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Product mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht (zur Lösung des gleichzeitig entstandenen Cyanmethylisocarbostyryls) und die alkaliunlösliche Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper schmolz bei 119° und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 73.6, H 5.7.

Gef. » » 73.2, 73.5, » 5.8, 5.7.

Er hat also die erwartete procentische Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}N_2O$ ; allein die oben aufgeführte Constitution eines Aethylacetyl-*o*-cyanbenzylcyanids kommt ihm, wie folgender Versuch zeigt, nicht zu.

Als 3 g der bei  $119^\circ$  schmelzenden Verbindung mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.70$ ) im Oelbade gekocht wurden, entwich reichlich Jodäthyl, während der Kolbeninhalt zu einem Brei von Methylcyanisocarbostyryl,  $C_{11}H_8N_2O^1$ ), erstarrte; es hatte sich folgende Reaction vollzogen:



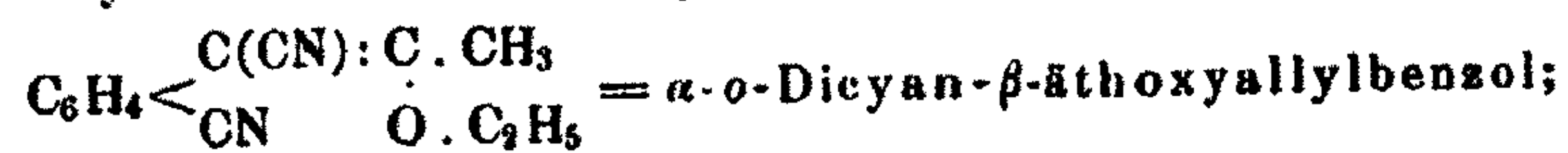
Die Analyse des Methylcyanisocarbostyryls ergab:

Ber. für  $C_{11}H_8N_2O$

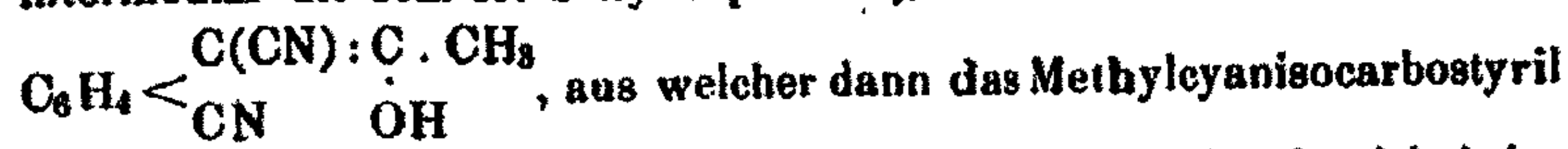
Procente: C 71.7, H 4.4.

Gef. » » 71.6, » 4.9.

Die Verbindung vom Schmelzpunkt  $119^\circ$  enthält mithin das Aethyl in Form eines Aethoxyls, besitzt also die Constitution



bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bildet sich offenbar intermediär die dem Aethoxykörper entsprechende Hydroxylverbindung



hervorgeht durch eine Umlagerung ähnlicher Art, wie sie sich beim

<sup>1)</sup> Zur Ergänzung unserer früheren Arbeit (diese Berichte 25, 3563) will ich an dieser Stelle die Beschreibung zweier Verbindungen nachtragen, welche Hr. Dr. Neumann aus dem Chlormethylisochinolin durch Kochen mit einer methyl- resp. äthylalkoholischen Lösung von Natrium bereitet hat. Dies sind



vom Siedepunkt  $258^\circ$  bei 764 mm Druck und vom Schmelzpunkt  $32^\circ$ :

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}NO$ .

Procente: C 76.3, H 6.4.

Gef. » » 76.3, » 6.7.

und 1.3-Aethoxymethylisochinolin;  $C_{12}H_{13}NO$ ,  
vom Siedepunkt  $266^\circ$  bei 764 mm Druck:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}NO$ .

Procente: C 77.0, H 7.0.

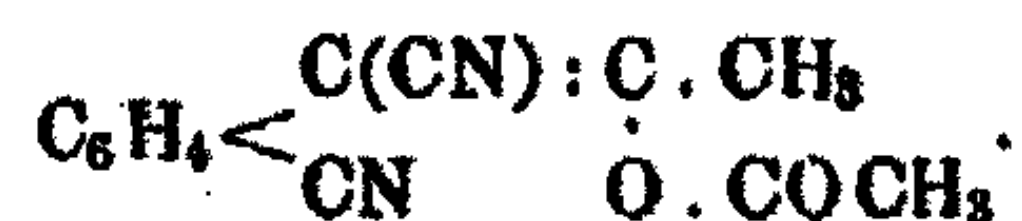
Gef. » » 77.1, » 7.2.

Beide Körper sind farblos, dickflüssig, riechen chinolinartig und liefern mit Säuren Salze, die schon durch Wasser zerlegt werden. Gabriel.

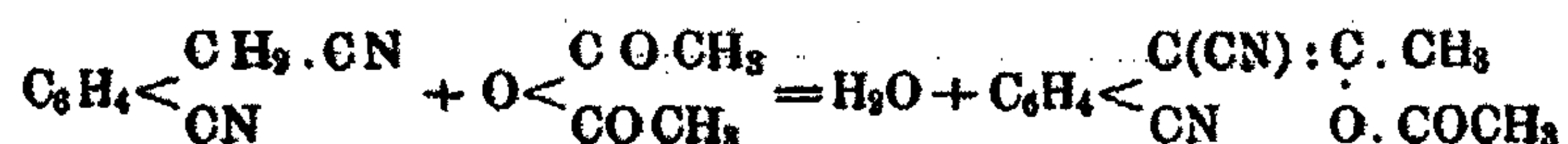


Uebergang der *o*-Cyanbenzoesäure in Phtalimid oder des *o*-Cyanbenzylalkohols in Phtalimidin<sup>1)</sup> vollzieht.

Die Entstehung der Aethoxyverbindung aus dem sogen. Diacetylcyanbenzylcyanid ist leicht zu verstehen, wenn man letzteres nicht mehr als Diacetylderivat sondern wie folgt formulirt



Für die Bildung desselben, welches wir, um einen complicirten Namen zu vermeiden und um uns an die früher gebrauchte Bezeichnung anzulehnen, künftig Pseudo- (kürzer  $\psi$ -) -Diacetylcyanbenzylcyanid nennen wollen, ergibt sich alsdann die Gleichung:



Mit den beiden Methylenwasserstoffen des Dinitrils tritt also nicht der Anhydridsauerstoff des Acetanhydrids (wie früher angenommen worden ist) sondern ein Carbonylsauerstoff als Wasser aus; das ist ein Condensationsvorgang, wie er beim Phtalsäureanhydrid und den Anhydriden anderer zweibasischer Säuren wiederholt beobachtet worden ist.

## 2. *o*-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid.

Schmilzt man 3 g des genannten Dinitrils mit 4 g Benzoylchlorid in einem  $\frac{1}{4}$ -Literkolben zusammen und schüttelt nun nach Zusatz von etwa 60 ccm 10procentiger Kalilauge tüchtig durch, so entsteht, ebenso wie bei Anwendung von Natronlauge<sup>2)</sup>, eine gelbe Lösung, in welcher kleine Mengen einer ungelösten Substanz (A) schwimmen, deren Menge sich noch etwas vermehrt, wenn man die lauwarm gewordene Flüssigkeit etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang nicht unter 30–40° sich abkühlen lässt.

Von der ungelösten resp. abgeschiedenen Substanz A, welche bei 114° schmilzt, wird weiter unten die Rede sein.

Die lauwarm abfiltrirte alkalische Lösung erstarrt, wenn man sie 1–2 Stunden lang kalt stellt, zu einem Brei farbloser Nadeln; sie werden abgesogen, auf Thon getrocknet und aus einer geringen Menge lauwarmen Wassers umkrystallisirt. Die neue Verbindung löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser mit gelber Farbe, leicht in Holzgeist und Aethylalkohol, zersetzt sich theilweise schon bei 60° und wurde deshalb zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 20, 2233.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3571.

Die Verbrennungen ergaben folgende Werthe:

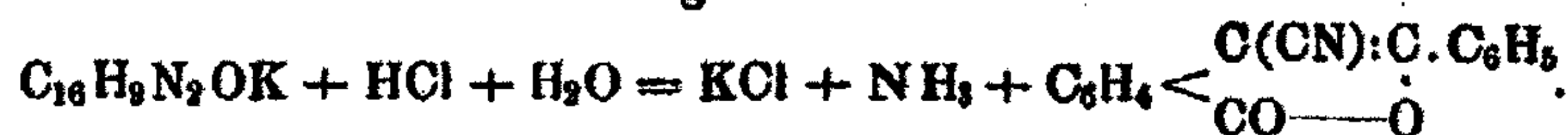
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_9N_2OK + 3H_2O$ .

Procente: C 56.8, H 4.4, K 11.54.

Gef. » » 57.6, 57.4, » 4.8, 4.8, » 11.43.

Die wässrige Lösung des vorliegenden Kalisalzes gab auf Zusatz von Silbernitrat gelbe Flocken eines Silbersalzes, welches nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  annähernd die erwartete Zusammensetzung  $C_{16}H_9N_2O Ag$  (ber. 30.6, gef. 29.2) besass.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure, so fällt Cyanphenylisocumarin<sup>1)</sup> aus, während Salmiak in Lösung geht: das Salz hat sich also wie folgt zersetzt:



Dagegen gelingt es, die dem Kaliumsalz entsprechende freie Verbindung zu isoliren, wenn man die kalte wässrige Lösung mit Salmiaklösung versetzt: die Flüssigkeit trübt sich alsdann sehr bald unter Abscheidung feiner, farbloser, verfilzter Nadeln, deren Menge beim Stehen über Nacht noch erheblich zunimmt. Die Krystalle werden abgesogen, gewaschen, auf Thon im Vacuum getrocknet und dann in siedendem Aether gelöst; aus der eingeeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten wasserklare Nadeln ab; sie lösen sich beim Erwärmen in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Oberhalb  $100^\circ$  schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit; der Schmelzpunkt variirt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens, so wurde bei langsamem Erhitzen 105 bis  $106^\circ$ , bei schnellerem Erhitzen  $109\text{--}110^\circ$  gefunden. Erhält man die geschmolzene Masse längere Zeit auf  $110\text{--}120^\circ$ , so erstarrt sie zu citronengelben, erst gegen  $290^\circ$  schmelzenden Nadeln. Längeres Erhitzen auf  $100^\circ$  genügt ebenfalls, die Substanz in gelbe, oberhalb  $200^\circ$  schmelzende Körper überzuführen.

Die farblosen, zwischen  $105\text{--}106^\circ$  resp.  $109\text{--}110^\circ$  schmelzenden Nadeln ergaben bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O$ .

Procente: C 78.1, H 4.1, N 11.4.

Gef. » » 77.8, » 4.3, » 11.5.

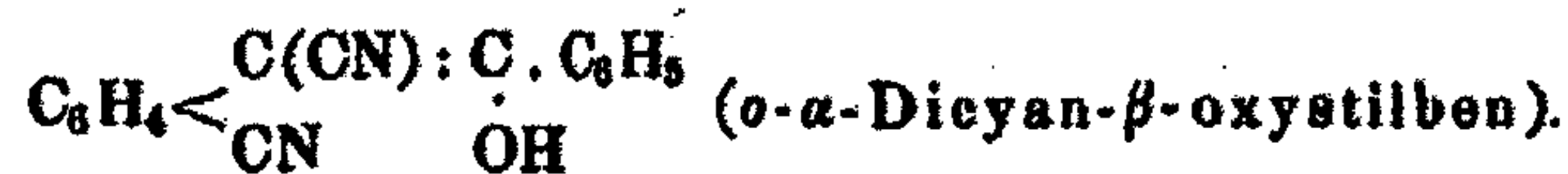
<sup>1)</sup> Das auf diesem Wege gewonnene Phenylcyanisocumarin ist im Gegensatz zu dem nach dem früheren Verfahren (diese Ber. 25, 3571—3572) aus dem nicht isolirten Kaliumsalze hergestellten Product nicht citronengelb, sondern völlig farblos, zeigt aber den richtigen Schmelzpunkt von  $204$  bis  $205^\circ$ ; es liefert durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  ein sehr schwach gelbliches Phenylcyanisocarbostyryl, während das aus dem gelben Phenylcyanisocumarin dargestellte citronengelb ist (loc. cit. 3573). Die Gelbfärbung ist also wohl durch geringe Verunreinigungen bedingt.

Phenylcyanisocarbostyryl (sowohl das citronengelbe wie das schwach gelbliche Präparat) schmilzt, wie nachträglich bemerkt werden möge, bei  $285^\circ$ .

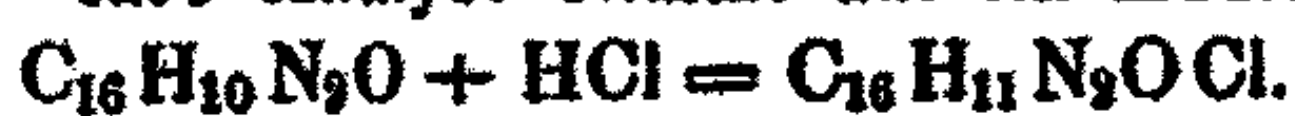


Der Körper hat demnach die Zusammensetzung des erwarteten Benzoylcyanbenzylcyanids  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; das Kaliumsalz würde an Stelle des Methinwasserstoffs ein Kalium enthalten.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche machen es jedoch in hohem Grade wahrscheinlich, dass nicht jenes Benzoylproduct, sondern eine isomere Hydroxylverbindung von folgender Constitution vorliegt:



1. *Das Verhalten gegen Salzsäure* spricht für eine ungesättigte Verbindung: leitet man nämlich durch eine Lösung der Substanz  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  in 100 Theilem trockenem Aether Salzsäuregas, so entsteht eine anfangs gallertartige, bald pulvrig werdende, schneeweisse Fällung, welche bei  $220^\circ$  zu sintern beginnt und gegen  $270^\circ$  völlig geschmolzen ist. Ihre Analyse stimmt auf ein Additionsproduct



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}$ .

Procente: C 68.0, H 3.9, N 12.6.

Gef. » » 67.6, » 4.0, » 12.6.

Erhitzt man den mit Chlorwasserstoff gesättigten ätherischen Brei im Rohr 5 Stunden lang auf  $100^\circ$ , so nimmt er deutlich krystallinisches Gefüge an; die aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Masse schmolz jetzt bei  $196^\circ$  und enthielt der Analyse zufolge ein Molekül Wasser mehr als zuvor

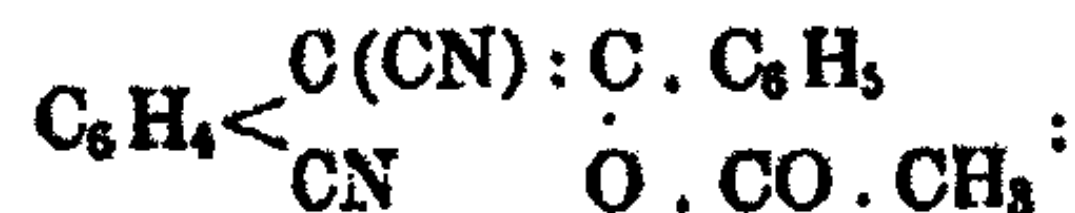


Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ .

Procente: C 64.0, H 4.3, Cl 11.8.

Gef. » » 63.3, » 4.4, » 12.0.

2. *Das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid* spricht für die Anwesenheit eines Hydroxyls: man stellt eine Lösung von 2 g der Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  in 15 ccm Essigsäureanhydrid auf das Wasserbad; nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem Brei farbloser Nadeln, welchen man nach etwa 15 Minuten erkalten lässt, abfiltrirt und mit Benzol auswäscht. Der neue Körper schmilzt bei  $211\text{--}213^\circ$  und ist das Monacetylderivat des Dicyanoxystilbens,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 75.0, H 4.2, N 9.7.

Gef. » » 74.8, » 4.3, » 9.6.

3. *Verhalten des Kalium- resp. Silbersalzes der Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  gegen Jodäthyl.*

a) *Jodäthyl.* Das trockene Silbersalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{AgN}_2\text{O}$ , wirkt auf Jodäthyl unter heftiger Erwärmung ein; man schlämmt es daher



zweckmässig mit etwa 4 Th. Aether auf, fügt dann erst Jodäthyl hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der Reaction und erhitzt, wenn das Aufkochen aufgehört hat, noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler. Dann wird heiss filtrirt und das Filtrat eingedunstet, wobei eine farblose Krystallmasse verbleibt; weitere Mengen derselben Substanz werden durch wiederholtes Auskochen des hauptsächlich aus Jodsilber bestehenden Rückstandes gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus warmem Alkohol oder Aether gewinnt man wasserklare, derbe, schiefe Prismen, welche constant bei  $115-116^{\circ}$  schmelzen und die erwartete Formel  $C_{18}H_{14}N_2O \cdot C_2H_5 = C_{18}H_{14}N_2O$  besitzen:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_2O$ .

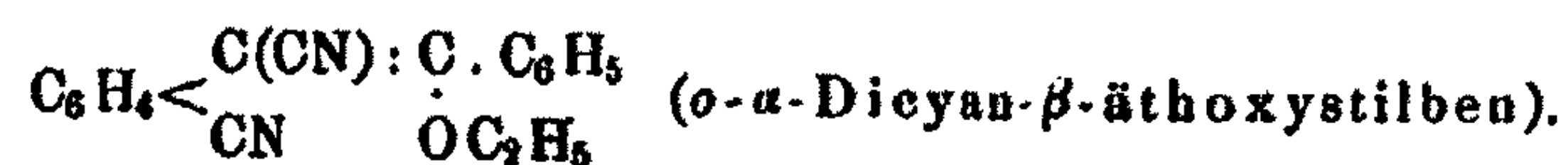
Procente: C 78.8, H 5.1, N 10.2.

Gef. » » 78.6, » 5.5, » 10.5.

Der neue Körper enthält ein Aethoxyl, denn er wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure gemäss der Gleichung:



d. h. unter Bildung von Jodäthyl (und Cyanphenylisocumarin vom Schmp.  $204-205^{\circ}$ ) gespalten, besitzt also die Constitution



Neben der bei  $115-116^{\circ}$  schmelzenden Substanz waren nicht unbedeutliche Mengen unterhalb  $100^{\circ}$  (z. B.  $82-97^{\circ}$ ,  $92-98^{\circ}$  u. s. w.) schmelzender Fractionen entstanden, aus welchen constant schmelzende Antheile sich nicht gewinnen liessen: um zu prüfen, ob in ihnen vielleicht die isomere Verbindung, welche Aethyl an Kohlenstoff enthielt, d. h.  $CN \cdot C_6H_4 \cdot C(CN)(C_2H_5)CO \cdot C_6H_5$  vorläge, haben wir sie mit Jod- resp. Bromwasserstoffsäure gekocht, erhielten aber ebenfalls nur Jod- resp. Bromäthyl neben Ammoniak und Phenylcyanisocumarin.

Dieselbe bei  $115-116^{\circ}$  schmelzende Aethoxyverbindung kann übrigens auch aus dem Kaliumsalz  $C_{18}H_{14}N_2OK + 3aq$  erhalten werden, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl 3 Stunden lang im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt, dann den Alkohol verjagt, den Rückstand mit kaltem Wasser auswäscht, aus Alkohol umkrystallisirt und dabei geringe Mengen eines zunächst sich abscheidenden, feinen, weissen Pulvers abschlämmt.

b) Jodmethyl setzt sich ähnlich, aber anscheinend etwas schwieriger als Jodäthyl, mit dem Silbersalz (in Aether aufgeschlämmt) um und liefert das dem oben erwähnten Aethylkörper entsprechende



welches aus Holzgeist oder Aether in farblosen Nadeln vom Schmp. 140—143° anschießt.

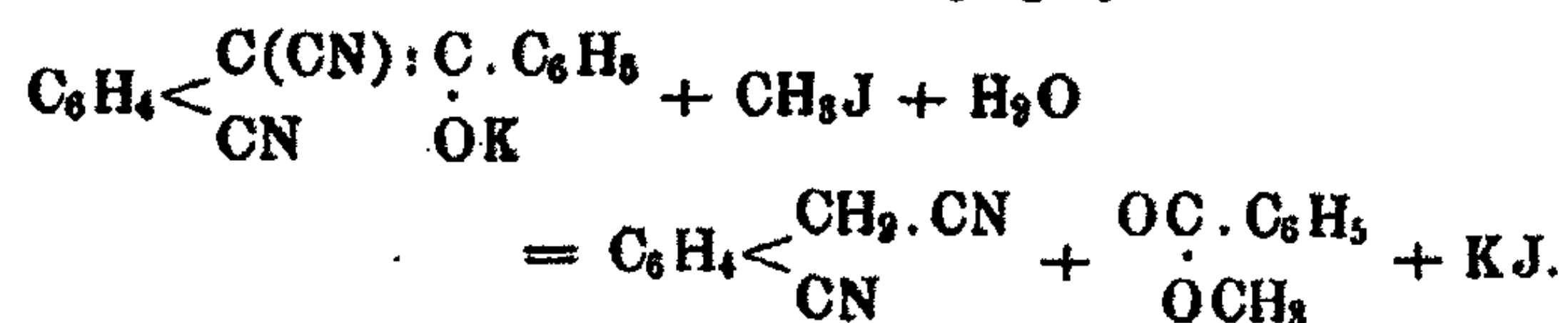
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 78.1, H 4.6, N 10.8.

Gef. » » 78.2, » 4.7, » 10.8.

Auch in diesem Falle wurden als Nebenproduct nicht trennbare, zwischen 90—100° schmelzende Gemische erhalten.

Setzt man das Kaliumsalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{OK} + 3\text{H}_2\text{O}$ , in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl bei 100° um, so entstehen dieselben Producte wie aus dem Silbersalz: ausserdem bilden sich aber Benzoesäuremethylester (Sdp. 199°), welchen man mit Wasserdampf abblasen kann, und *o*-Cyanbenzylecyanid (Schmp. 80°), welches sich dem Reactionsproduct durch kochendes Wasser entziehen lässt; demnach wird ein Theil des Kaliumsalzes wie folgt gespalten:



## II. Verhalten des Cyanbenzylecyanids gegen Cyanbenzylchlorid.

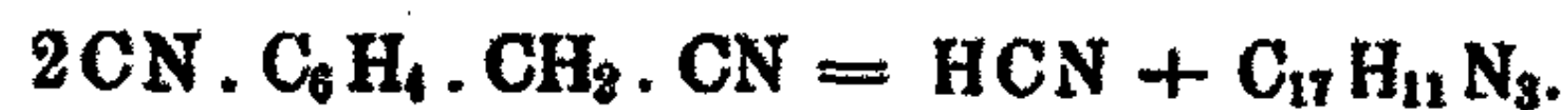
Weiter oben ist eine bei 114° schmelzende Substanz A erwähnt worden, welche als Nebenproduct in kleinen Mengen auftritt, wenn man Cyanbenzylecyanid auf Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkali einwirken lässt. Der Körper schießt aus Alkohol in schönen Nadeln an.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$ .

Procente: C 79.4, H 4.3, N 16.3.

Gef. » » 79.3, 79.4, » 5.2, 4.5, » 16.4, 16.5.

An der Bildung des Körpers hat also das Benzoylchlorid nicht Theil genommen, er scheint vielmehr, wenn er in dem angewandten rohen *o*-Cyanbenzylecyanid nicht etwa schon von vornherein enthalten gewesen ist, aus dem letzteren durch Wirkung des Alkalis nach folgender Gleichung entstanden zu sein:

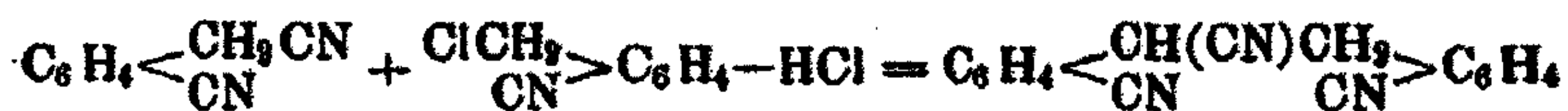


Man durfte erwarten, denselben Körper aus Cyanbenzylecyanid und Cyanbenzylchlorid zu gewinnen:



Zu dem Ende wurde eine lauwarne Lösung von 7 g des Dinitrils mit 25 ccm etwa 12proc. alkoholischer Kalilauge vermischt und dann

7.5 g *o*-Cyanbenzylchlorid hinzugefügt: die violette Flüssigkeit schied sehr bald Chlornatrium und dann ein hellgrünes Krystallpulver ab; nachdem das Ganze über Nacht gestanden, wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Product stimmt in Schmelzpunkt (114°) und Zusammensetzung (s. d. zweite Stickstoffbestimmung) mit der Verbindung  $C_{17}H_{11}N_3$  überein und ist im Hinblick auf seine Synthese



als (*o*- $\alpha_1$ - $\alpha$ )-Tricyandibenzyl zu bezeichnen.

Eine isomere Verbindung, welche zweifellos 2 Cyangruppen in Parastellungen, die dritte ebenfalls in  $\alpha$ -Stellung enthält, ist von Mellinghoff<sup>1)</sup> aus *p*-Cyanbenzylcyanid bei der Behandlung mit Salzsäure als Nebenproduct erhalten worden.

Die weitere Untersuchung des Tricyandibenzyls ist im Gange.

### III. *o*-Cyanbenzylcyanid und Alkali.

Wird *o*-Cyanbenzylcyanid mit etwa 10 Theilen 5procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade unter Umschwenken  $\frac{1}{4}$  Stunde lang erhitzt, so entsteht eine grünliche Lösung. Man giesst sie von geringen Mengen eines grünschwarzen Oeles ab und fügt nach dem Erkalten Salmiaklösung hinzu; dabei scheidet sich ein eigelbes feines Pulver aus, welches man absaugt. Der Körper ist sehr leicht in fixem Alkali und in verdünnten Säuren, nicht in Ammoniak löslich und nimmt beim Trocknen an der Luft eine schmutzig-grüne Farbe an. In den üblichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist er völlig unlöslich; er wurde daher zur Analyse in Salze übergeführt.

Zu dem Ende schlämmt man das eigelbe, abgesogene Pulver in Wasser auf und fügt vorsichtig verdünnte, kalte Salzsäure hinzu, bis völlige Lösung eingetreten ist; alsdann giebt man etwas concentrirte Salzsäure hinzu, worauf das Ganze zu einem Brei grünlichweisser Krystalle geseht: diese werden abgesogen, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und in Alkohol gelöst; auf Zusatz von Aether fallen jetzt schöne, grünlichweisse, flache Nadeln aus. Sie lösen sich klar in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe, welche auf Zusatz von etwas Salzsäure verschwindet, und zersetzen sich zwischen 190—200°. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergaben sie bei der Analyse folgende Werthe:

|          |                                   |               |             |                  |
|----------|-----------------------------------|---------------|-------------|------------------|
| Analyse: | Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2, HCl$ : |               |             |                  |
|          | Procente:                         | C 50.4,       | H 5.1,      | N 13.5, Cl 16.6. |
| Gef.     | »                                 | » 50.6, 50.2, | » 5.4, 5.4, | » 13.2, » 16.8.  |

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3217.



Das Salz unterscheidet sich also in seiner Zusammensetzung vom Cyanbenzylcyanid,  $C_6H_5N_3$ , durch einen Mehrgehalt von  $2H_2O$  und  $1HCl$ . Das eine der beiden Wassermoleküle ist als Krystallwasser vorhanden, denn bis zur Gewichtskonstanz auf  $100^\circ$  erwärmt verlor das Salz:

10.8 pCt.  $H_2O$ ; ber. für  $C_6H_5N_3OCl + H_2O$ : 10.1 pCt.  $H_2O$ .

Die Bruttoformel der neuen Base würde demnach  $C_6H_5N_3O$  sein; mit dieser Annahme stimmt die Analyse des Pikrates, welche zur Formel  $C_6H_5N_3O \cdot C_6H_5N_3O_7$  führt:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_5O_8$ .

Procento: C 46.2, H 2.8.

Gef. » » 45.8, » 30.

Die um  $1H_2O$  reichere Formel  $C_6H_{10}N_3O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$  verlangt C 44.2 und H 3.2 pCt.

Das Pikrat fällt als schwer löslicher, feinkrystallinischer, gelber Niederschlag aus der Lösung des Chlorhydrates aus und schmilzt unscharf unter Zerfall zwischen  $195-205^\circ$ .

Ueber die Constitution der Base, welche demnach durch Aufnahme von  $1H_2O$  aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid hervorgegangen ist, müssen weitere Versuche entscheiden. Vielleicht ist sie im Sinne der Zeichen:



entstanden.

152. Robert Otto: Die Krystallform des Kaliumisocyanates. (Eingegangen am 13. März; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Kaliumsalz der Isocyanensäure, welches bekanntlich aus seiner alkoholischen Lösung, ähnlich dem Kaliumchlorat, in nicht näher zu bestimmenden dünnen, durchsichtigen Blättern krystallisiert, ergibt sich bei seiner Darstellung im Grossen aus wässriger Lösung nicht selten in wohl ausgebildeten Formen. Diese hat Hr. Dr. Luigi Brugnatelli am mineralogischen Institute der Universität zu Rom auf meine Veranlassung bereitwillig einer krystallinischen Untersuchung unterzogen und mir über deren Ergebnisse Nachstehendes gütigst mitgeteilt.

»Das Salz krystallisiert gewöhnlich in breiten Tafeln oder in kleinen glasglänzenden, wasserhellen Krystallen von pyramidaler Gestalt, welche durch die Combination einer Pyramide  $\{111\}$  mit der Basis  $\{001\}$  gebildet werden. Die Tafeln sind parallel dieser letzten Form

ausgebildet. Sehr oft sind die Kryställchen in ganz paralleler Verwachsung vereinigt und geben somit Gruppen, welche manchmal die Gestalt einer grösseren Pyramide darbieten.

Krystallsystem: tetragonal.

Beobachtete Formen, wie oben gesagt,  $\{111\}$ ,  $\{001\}$ .

$$a : b : c = 1 : 1 : 0.5766.$$

| Beobachtet                                         | Berechnet       |
|----------------------------------------------------|-----------------|
| $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $78^{\circ} 22'$ | —               |
| $(111) : (\bar{1}\bar{1}1)$ $53^{\circ} 8'$        | $53^{\circ} 4'$ |

Es wurde keine Spaltbarkeit beobachtet. Die Doppelbrechung ist sehr energisch und positiv.

Hiernach ist das Salz isomorph mit Thalliumsulfocyanat. Ob ein Isomorphismus zwischen anderen Sulfocyanaten und Cyanaten stattfindet, das ist eine Frage, die erst auf Grund weiterer Beobachtungen erledigt werden kann.

### 158. Robert Otto: Freiwillige (?) Bildung von Brenztraubensäure in einer wässrigen Lösung von Weinsäure.

(Kingingangen am 17. März; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine etwa 25 procentige, von mineralischen Säuren freie, wässrige Lösung von Weinsäure, die dem Lichte ausgesetzt jahrelang in der Nähe eines nach Westen gelegenen Fensters meines Privatlaboratoriums unter anderen Reagentien in einer weissen, mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche gestanden hatte, zeigte sich dunkel weingelb gefärbt, roch stark nach Caramel oder verbrennender Weinsäure und enthielt, wie leicht und völlig sicher mittels der bekannten Phenylhydrazinreaction nachgewiesen werden konnte, reichliche Mengen von Brenztraubensäure. Dass diese Verbindung, die bekanntlich ausser anderen Producten bei der trocknen Destillation der Weinsäure, namentlich bei Gegenwart von primärem Kaliumsulfat sich bildet, auch unter Umständen, anscheinend spontan aus jener Säure bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung entstehen kann, scheint bislang noch nicht beobachtet oder wenigstens doch noch nicht veröffentlicht worden zu sein. Ob etwa dieser Vorgang im Sinne der Gleichung:



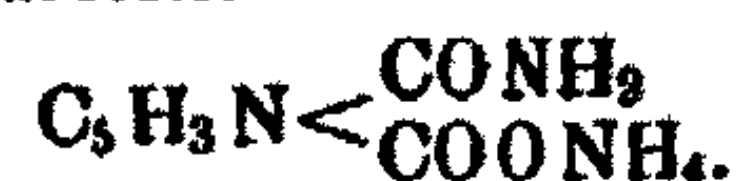
durch einen Pilz bedingt wurde — ähnlich z. B. der alkoholischen Gährung — wird sich nur auf dem Wege der bacteriologischen Untersuchung, die ich anzuregen beabsichtige, entscheiden lassen. Bekannt ist, dass wässrige Lösungen von Weinsäure ausserordentlich leicht »schimmeln«.

## 154. A. Philips. Zur Kenntniss der Amidopyridincarbonsäuren.

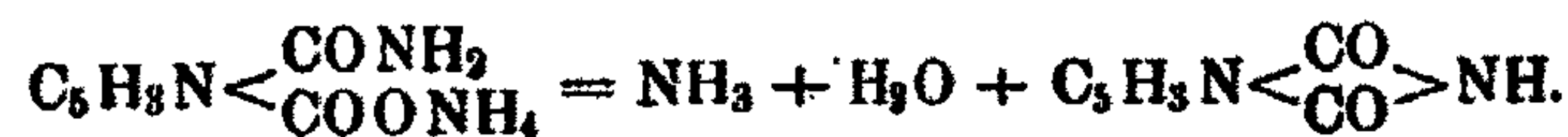
[Vorläufige Mittheilung]

(Eingegangen am 20. März.)

Im Anschluss an die vor Kurzem von Graebe und Philips aufgefundenene Methode zur Darstellung von Chinolinsäure aus Alizarin-indigblau<sup>1)</sup> habe ich das Studium der Derivate dieser Säure fortgesetzt und zuerst mein Augenmerk darauf gerichtet, zur Pyridin-ortho-amidocarbonsäure, dem Analogon der Anthranilsäure zu gelangen. Ich ging zu diesem Zwecke vom Chinolinsäure-Anhydrid aus, welches nach Berthsen und Mettegang<sup>2)</sup> leicht durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Leitet man in eine heisse Lösung von Chinolinsäureanhydrid in Benzol trockenes Ammoniakgas ein, so bildet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag, der das Ammoniaksalz der Chinolinaminsäure darstellt:



Die Anlagerung von Ammoniak vollzieht sich hier analog der von Goldschmidt und Strache bei der Cinchomeronsäure beobachteten Reaction<sup>3)</sup>. Alle Versuche, das Chinolinsäureanhydrid für sich erhitzt ohne Lösungsmittel mit Ammoniak zu verbinden, scheitern an der leichten Zersetzlichkeit der Chinolinsäure, indem sich stets unter Abspaltung von Kohlensäure Derivate der Nicotinsäure bilden. Das chinolinaminsaure Ammonium erleidet schon bei Wasserbadtemperatur theilweise Zersetzung und geht, wenn man es 8 Stunden auf 120–130° erhitzt, unter Verlust von Wasser und Ammoniak in das Imid der Chinolinsäure über.



Dasselbe Verhalten zeigt nach Goldschmidt und Strache das cinchomeronaminsaure Ammonium. Das Chinolinsäureimid schmilzt bei 230° und lagert wie Phtalimid leicht Ammoniak an. Es bildet sich beim Uebergiessen des Imids mit wässrigem Ammoniak eine bräunliche Lösung, die nach einigen Secunden zu einem Brei weisser Nadeln geseht. Dieselben stellen das Diamid der Chinolinsäure dar, welches gegen 190° schmilzt und dabei unter Verlust von Ammoniak wieder rückwärts in das Imid übergeht.



Der Freundlichkeit des Hrn. Professor Friedländer verdanke ich die Uebersendung einer Dissertation von J. Bueb, woraus ich

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 33.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1208.

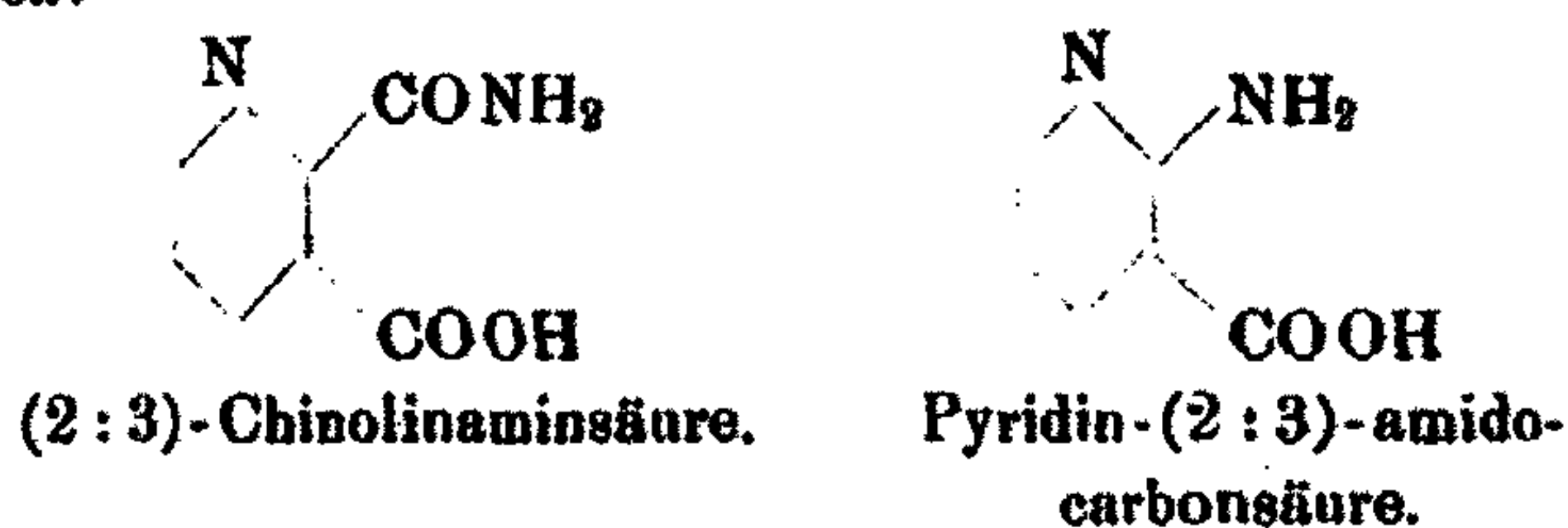
<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. (1889) 10, 156.



ersehe, dass dieser das Diamid und das Imid der Chinolinsäure auf andere Weise, nämlich durch Behandlung des Diäthylesters der Säure mit Ammoniak erhalten hat.

Um aus dem chinolinaminsauren Ammonium die freie Säure zu gewinnen, löst man das Salz in wenig kaltem Wasser und leitet Schwefligsäuregas im Ueberschusse ein, wobei die Säure als weisse Krystallmasse niederfällt. Die freie Chinolinaminsäure bildet weisse Nadeln, die bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen. In wässriger Lösung erhitzt, verbindet sie sich mit einem Molekül Wasser und geht in das saure Ammoniumsalz der Chinolinsäure über, weshalb man die Chinolinaminsäure nicht auf dem allgemeinen Wege, durch Zersetzung ihres Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff in heisser wässriger Lösung, gewinnen kann.

Aus der Chinolinaminsäure entsteht nach der Hofmann'schen Reaction durch Behandlung mit Natriumhypobromit leicht und in guter Ausbeute die Pyridin-ortho-amidocarbonsäure. Beim Einleiten von Schwefligsäuregas in die alkalische Lösung fällt dieselbe in Gestalt weisser Nadeln nieder, die bei 310° unter Gasentwicklung schmelzen. Beim Erhitzen spaltet diese Säure nämlich Kohlensäure ab und geht in Amidopyridin über. Letzteres schmilzt bei 56° und siedet bei 210°, genau wie das von Marckwald vor Kurzem beschriebene  $\alpha$ -(2)-Amidopyridin<sup>1)</sup> und scheint daher mit demselben identisch zu sein. Demnach müssten der Chinolinaminsäure und der entsprechenden Pyridin-ortho-amidocarbonsäure folgende Formeln zukommen:



Um jeden Zweifel über die Stellung der Amidogruppe auszuschliessen, bin ich im Begriff, die Hofmann'sche Reaction auch auf das Amid der Nicotinsäure auszudehnen und das daraus erhaltene  $\beta$ -(3)-Amidopyridin mit dem oben erwähnten zu vergleichen.

Ich bin mit dem Studium der Amidopyridincarbonsäure noch beschäftigt und habe auch deren Isomeres, das Derivat der Cinchonmeronsäure, in den Kreis meiner Beobachtungen gezogen. Die genaue Beschreibung dieser Substanzen, sowie die analytischen Belege behalte ich mir für eine ausführlichere Mittheilung vor.

Genf, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2187.

155. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber einen neuen Bestandtheil der wahren Cotorinde.

(Eingegangen am 19. März.)

Vor einiger Zeit erhielten wir von dem Hause E. Merck in Darmstadt einen neuen Körper zugesandt, der in der wahren Cotorinde aufgefunden und gelegentlich der Reindarstellung des Cotoïns erhalten worden war. Der in Rede stehende Körper von krystallinischem Habitus war sehr schwach gelblich gefärbt und zeigte den Schmp. 66—68°. Sehr bald erkannten wir, dass wir es mit einer neuen chemischen Verbindung von hinreichender Reinheit zu thun hatten; trotzdem analysirten wir die Verbindung nicht eher, bevor wir sie noch einige Mal aus Petroleumäther umkrystallisirt hatten. Aus diesem Lösungsmittel schied sie sich beim Erkalten in langen, glänzenden, farblosen oder ganz licht-gelblichen Nadeln ab, die bei 68° schmolzen. Die Analyse führte zur Formel  $C_{11}H_8O_2$ , die, wie man später sehen wird auch durch das Studium aller von uns untersuchten Abkömmlinge bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8O_2$ .

Procente: C 76,74, H 4,65.

Gef. » » 76,96, » 4,80.

Sehr bald waren wir nach einigen vorläufigen Versuchen in der Lage uns zu überzeugen, dass der neue Körper in seinem Verhalten grosse Analogie mit dem im vorigen Jahre von uns eingehender untersuchten Paracotoïn, dem wir die Formel  $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot C_5H_3O_2$  zuschrieben, aufwies. Von letzterem unterscheidet sich die für den neuen Körper gefundene Formel durch die fehlende Bioxymethylen-gruppe  $CH_2O_2$ , und in der That bestätigten alle unsere Versuche diese Annahme, so dass die Formel  $C_6H_3 \cdot C_5H_3O_2$  als wahrer Ausdruck dieses neuen Cotokörpers angesehen werden muss. Der für die Untersuchung des neuen Körpers einzuschlagende Weg war uns somit sogleich vorgezeichnet, denn wir hatten nun alle Reactionen, die wir im vergangenen Jahr mit dem Paracotoïn<sup>1)</sup> ausgeführt hatten, auch auf diesen neuen Körper zu übertragen.

Bevor wir jedoch weiter vorgingen, wollten wir die von uns gefundene Formel nochmals auf anderem Wege bestätigen. Wie das Paracotoïn mit Bromwasserstoffsäure ein wenig beständiges Additionsproduct liefert, das sich nicht analysiren lässt, aus dem man jedoch leicht wieder zum ursprünglichen Körper zurückgelangt: so auch unser neuer Körper. Schüttelt man 1 g feingepulverter Substanz mit 10 ccm, bei 0° gesättigter, rauchender Bromwasserstoffsäure in einem Stöpselglas, so erfolgt momentan Lösung; nach einigen Augenblicken scheidet

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2340.



sich indessen eine krystallinische, schwach gelb gefärbte Verbindung ab, die abfiltrirt und über Aetznatron getrocknet wurde. Die Verbindung giebt hierbei freiwillig Bromwasserstoff ab und verwandelt sich nach und nach in ein weisses Pulver. Um die letzten Spuren der Säure zu entfernen, lösten wir dasselbe in Alkohol und fällten mit Wasser. Die so erhaltene krystallinische Substanz wurde nach dem Trocknen aus Petroleumäther umkrystallisirt und erhielten wir auf diese Weise lange weisse, einen Stich ins Gelbliche zeigende, bei  $68^{\circ}$  schmelzende Nadeln.

☉ Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8O_2$ .

Procente: C 76.74, H 4.65.

Gef. » » 76.56, » 4.66.

Dasselbe Verhalten zeigt übrigens der neue Körper auch zu concentrirter Salzsäure; nur bleibt der Körper in der Salzsäure gelöst und fällt erst unverändert wieder auf Zugabe von Wasser zu der Lösung heraus. Diese Eigenthümlichkeit kann sehr gut dazu dienen um den Körper von anderen Substanzen, z. B. dem Cotoïn, das in Salzsäure unlöslich ist, zu trennen.

☉ Unsere obige Formel konnten wir weiter noch durch die Moleculargewichtsbestimmung (in Eisessig im Beckmann'schen Apparat) bestätigen.

Moleculargewicht: Ber. 172, Gef. 169, 179.

☉ Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Chloroform; auch Methylalkohol löst sie leicht bei gewöhnlicher Temperatur, bei  $0^{\circ}$  indessen krystallisirt die Verbindung aus dieser Lösung wieder heraus; in Petroleumäther ist sie mässig löslich in der Wärme; unter siedendem Wasser schmilzt sie und löst sich darin nur schwierig, beim Erkalten scheiden sich aus der wässrigen Lösung Blättchen ab. Kaustische Alkalien lösen die Verbindung schon in der Kälte unter Gelbfärbung, dasselbe, indessen langsamer, bewirken auch die kohlen-sauren Alkalien: die so erhaltenen Lösungen weisen alle den Geruch nach Acetophenon auf. In beiden Fällen erfolgen diese Lösungen rasch beim Erwärmen; die Entwicklung der Acetonphenondämpfe ist in diesem Falle eine reichlichere. Beim Ansäuern dieser Lösungen erhält man eine amorphe, gelbe Fällung, die durchaus ähnlich sich mit der Paracotoïn-säure verhält. Schwefelsäure verändert die Verbindung nicht; sie löst sich in der concentrirten Säure unter Gelbfärbung in der Kälte; erwärmt man, so färbt sich die Lösung wohl etwas stärker, indessen auf Zugabe von Wasser scheidet sich die Verbindung von Neuem unverändert ab. Essigsäureanhydrid ist ebenfalls ohne Einwirkung. Ein gleichfalls negatives Resultat erhielten wir, als wir den Körper mit Jodwasserstoffsäure im Zeisel'schen Apparat erhitzen. Er enthält also, wie das Paracotoïn, weder freie Hydroxyle, noch Methoxylgruppen.



## Bromverbindung.

Diese Verbindung, wie auch das weiter unten erwähnte Nitroderivat stellten wir dar, um die Formel des neuen neben dem Cotoïn in der wahren Cotorinde enthaltenen Körpers nochmals zu bestätigen. Löst man dieselben (1 g) in Chloroform (6 ccm), und giebt zu der kalten Lösung langsam Brom hinzu, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird, so erfolgt keine Abscheidung; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung hinterbleibt jedoch ein braunrother krystallinischer Rückstand. Derselbe wurde mit schwefliger Säurelösung behandelt und aus Alkohol einige Male umkrystallisirt. So wurden schwach gelb gefärbte, bei 138—139° schmelzende Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{11}H_7BrO_2$  entsprach.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7BrO_2$ .

Procente: Br 31.87.

Gef. » » 31.75.

## Nitroverbindung.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure erhält man aus dem Paracotoïn ein Dinitroderivat; eine dieser Nitrogruppen ist zweifelsohne im aromatischen Kern enthalten, denn es ist bekannt, dass im Piperonylradical die Nitrogruppe leicht ein Atom Wasserstoff ersetzt. Die zweite Nitrogruppe ist dann aller Wahrscheinlichkeit nach in dem anderen Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  enthalten. Bei unserer neuen Verbindung war nun, da das Benzoylradical weniger leicht Nitroverbindungen liefert, nur die Bildung einer Mononitroverbindung  $C_6H_5 \cdot C_6H_5(NO_2)O_2$  von vornherein zu erwarten. Der Versuch bestätigte unsere Voraussetzung, denn wir erhielten in der That nur eine Mononitroverbindung.

Trägt man 2 g der neuen Verbindung in 20 ccm Salpetersäure (C: 1.4) ein, so bildet sich in der Kälte ein gelbliches, über der Säure schwimmendes Oel. Erwärmt man, so tritt Anfangs völlige Lösung ein, später findet jedoch eine sehr heftige Reaction unter Entwicklung von rothen Dämpfen statt. Setzt man jetzt diese Erwärmung weiter fort, so bildet sich viel Benzoësäure. Sobald daher die Entwicklung der rothen Dämpfe stattgehabt hat, thut man gut, die Lösung in Wasser zu giessen. Aber auch so kann man die Bildung der Benzoësäure, die im Wasser gelöst bleibt, nicht ganz verhindern. Die aus dem Wasser abgeschiedene flockige, gelbe Fällung krystallisirten wir wiederholt aus Eisessig um. So erhielten wir rhombische, bei 161° schmelzende Täfelchen, welche die Formel  $C_{11}H_7(NO_2)O_2$  besaßen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7(NO_2)O_2$ .

Procente: N 6.45.

Gef. » » 6.48.

### Einwirkung von Phenylhydrazin.

In vollständig analoger Weise, wie auf das Paracotoïn wirkt Phenylhydrazin auf die neue Verbindung ein. Wir erhitzen dieselbe mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin in einem Proberöhrchen während einiger Minuten im Metallbad. Hierbei bemerkt man, während die Schmelze sich heller färbt, das Auftreten von Wasser. Der Rohrinhalt wurde in Essigsäure gelöst, in Wasser gegossen und die flockig sich abscheidende Fällung aus Alkohol einige Mal umkrystallisirt. Die aus der Lösung langsam sich abscheidenden weissen, feinen Nadelchen schmolzen bei 198° und gaben bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel  $C_{23}H_{29}N_4O$  übereinstimmten.

Analyses: Ber. für  $C_{23}H_{29}N_4O$ .

Procente: C 74.06, H 5.65, N 15.13.

Gef. » » 74.26, » 6.43, » 15.13.

Die Bildung dieses Körpers lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



und entspricht seine Zusammensetzung der der Paracotoïnverbindung von der Formel  $C_{24}H_{29}N_4O_2$ .

Auch Anilin wirkt in der Wärme auf den neuen Körper ein. Die entsprechende Verbindung krystallisirt in bei 143° schmelzenden Nadelchen.

### Einwirkung von Kalihydrat.

Kocht man Paracotoïn mit Aetzkalkien, so bildet sich das Salz einer amorphen Säure; gleichzeitig entwickeln sich aber in Folge theilweiser Zersetzung Dämpfe einer flüchtigen Ketonverbindung, die wir als Acetopiperon,  $(CH_2O_2)C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ , seiner Zeit beschrieben haben. Bei der Kalischmelze hingegen erhält man Piperonylsäure,  $(CH_2O_2)C_6H_5 \cdot COOH$ . Aus unserem neuen Körper waren nun, wenn unsere für denselben aufgestellte Formel richtig war, analoge Zersetzungsproducte, und zwar Acetophenon und Benzoesäure zu erwarten. Wir erhielten dieselben in der That. Destillirt man eine Lösung von 2 g unserer neuen Verbindung in 20 ccm einer 20procentigen Kalilösung mit Wasserdampf, so geht gleichzeitig mit dem Wasser in geringer Menge ein Oel von ausgesprochenem Acetophenongeruch über. Zieht man das Destillat mit Aether aus, so bleibt ein öliger Rückstand, der mit essigsauerm Phenylhydrazin eine krystalinische Verbindung liefert, die aus Alkohol gereinigt, bei 105° schmilzt. Der Schmelzpunkt des Hydrazons des Acetophenons wird bei dieser Temperatur angegeben.

Die bei der Destillation zurückbleibende alkalische Lösung, enthält, wie wir schon sagten, das Salz einer Säure, die in ihren Eigenschaften sehr an die seinerzeit von Jobst und Hesse beschriebene



Paracotofensäure erinnert. Leider bietet sie dieselben Schwierigkeiten bei der Reinigung wie jene. Beim Ansäuern der rothbraun gefärbten Salzlösung scheidet sich sogleich eine amorphe flockige, gelbe Fällung ab, die allen unseren Versuchen, sie im krystallinischen Zustande zu erhalten, hartnäckig Widerstand leistete.

Bei der Kalischmelze des neuen in der Cotorinde gefundenen Körpers erhielten wir Benzoesäure.

Aus dem Verhalten des neuen Körpers zur Kalilauge geht hervor, dass derselbe ebenso wie das Paracotoin, wie ein Lacton sich verhält. Die aus der alkalischen Lösung sich abscheidende Säure ist wahrscheinlich polymerisirt, wenigstens liessen sich so ihre Eigenschaften erklären.

Die Möglichkeit sich zu polymerisiren besitzt übrigens auch der ursprüngliche Körper, wie dies hervorgeht aus der

#### Einwirkung von Salzsäure.

Beim Erhitzen von 4 g des neuen Körpers mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr auf 110° beobachteten wir, dass nach dem Abkühlen des Rohres aus der ursprünglichen Lösung ein an den Wänden haftendes braunrothes Harz, von Krystallen reichlich durchsetzt, sich abgeschieden hatte. Die Salzsäure enthält einen grossen Theil des ursprünglichen Körpers gelöst und scheidet sich derselbe auf Zusatz von Wasser daraus ab; die in der harzigen, an den Wänden haftenden Ausscheidung enthaltenen Krystalle stellen jedoch eine neue Verbindung dar, die indessen dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Muttersubstanz besitzt.

Nach Abgiessen der salzsauren Lösung behandelten wir die harzige Ausscheidung mit kaltem Alkohol, welch' letzterer das Harz nach einiger Zeit völlig löste, den krystallinischen Körper jedoch ungelöst zurückliess. Von der braunen Lauge durch Filtration getrennt, werden die Krystalle sodann aus heissem Alkohol einige Male und zuletzt noch aus Eisessig umkrystallisirt. Das vollständig weisse Product schmolz bei 214° and wies bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie die Muttersubstanz auf.

Berechnet für:  $C_{11}H_8O_2$ .

Procente: C 76.74, H 4.65.

Gef. » » 76.92, « 4.86.

In Anbetracht des hohen Schmelzpunktes und der geringen Löslichkeit in den Mitteln, in denen die Muttersubstanz sich mit Leichtigkeit löst, ist die Annahme, dass hier ein Polymeres der einfachen Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$  vorliegt, wohl berechtigt. Ein weiteres eingehenderes Studium dieses Körpers erschien uns ohne Interesse.



## Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali.

Die grosse Analogie des neuen, in der wahren Cotorinde aufgefundenen Körpers mit dem Paracotoïn erweist sich hauptsächlich in seinem Verhalten zu Jodmethyl, denn hier erhält man eine Verbindung, die genau dem Dimethylparacotoïn, hauptsächlich was den Zerfall mit Alkalien betrifft, entspricht.

Im vergangenen Jahre zeigten wir, dass das Paracotoïn, obwohl es keine freien Hydroxyle enthält, bei Einwirkung von Jodmethyl in Gegenwart von Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung Dimethylparacotoïn, in dem die beiden Methylgruppen direct an Kohlenstoff gebunden sind, liefert:



Letztere Verbindung aber giebt nun beim Kochen mit wässrigem Kali einen flüchtigen Körper, das Homoacetopiperon, dem aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Formel zukommt:



In vollständig gleicher Weise verhält sich nun unser neuer Cotokörper. Auch er giebt eine Dimethylverbindung:



und erhält man aus derselben, wie das vorauszusehen war, bei der Zersetzung mit Alkalien das zuerst von Freund und W. Kalle beschriebene Acetylphenylketon  $\text{>} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \text{<}$ .

Die Formel von Angeli für das Homoacetopiperon erhält so indirect eine neue Bestätigung.

Behufs Darstellung der Dimethylverbindung erhitzen wir im Wasserbad in einem mit Quecksilberverschluss versehenen Rückflusskühler 5 g des neuen Körpers in einer Lösung von 10 g Kalihydrat in 25 ccm Methylalkohol mit 25 g Jodmethyl. Die anfangs stark gelb gefärbte Lösung ist nach dem Erhitzen nahezu farblos geworden. Nach Abdestilliren des Alkohols bleibt im Kölbchen ein harziger Rückstand, der mit Wasser gewaschen und später zur Entfernung einer öligen, in geringer Menge vorhandenen Substanz zwischen Leinwand abgepresst wird. Der so erhaltene, noch über Schwefelsäure getrocknete Presskuchen krystallisirt leicht aus Petroleumäther in langen, schwach gelb gefärbten, bei 100—101° schmelzenden Nadeln, welche bei der Analyse Zahlen lieferten, die mit der Formel  $\text{>} \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 \text{<}$  übereinstimmten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

Procente: C 78.00, H 6.00.

Gef. » » 78.10, 77.78, » 6.01, 6.16.

Die neue Verbindung, die in reichlicher Menge entsteht, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, wenig in Eisessig und Petroleumäther in der Wärme. In Wasser, auch in warmem, ist sie nur sehr

wenig löslich, Schwefelsäure löst sie unter Gelbfärbung; verdünnt man mit Wasser, so fällt sie unverändert wieder heraus.

Die Alkalien bewirken in der Wärme, wie wir schon erwähnten, eine Spaltung in Aethylphenylketon. 4 g der Dimethylverbindung kochten wir mit 100 ccm einer 20procentigen Kalilösung einige Zeit in einem Kölbchen am Rückflusskühler. Die Verbindung schmilzt und es entwickeln sich, während sich die Lösung gelb färbt, Dämpfe, die Aldehydreaction geben. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf geht ein Oel von aromatischem Geruch über. Zieht man das Destillat mit Aether aus, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach genügendem Trocknen fast vollständig zwischen 212—216° übergeht. Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 215.5°; stellt man dieselbe in Eis, so bilden sich farblose bei 20—22° schmelzende Täfelchen. Es sind dies die Eigenschaften des Aethylphenylketons<sup>1)</sup>. Die Analyse der bei 215.5° siedenden Fraction gab Zahlen, die mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  übereinstimmen.

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

Procente: C 80.59, H 7.46.

Gef. » » 80.49, » 7.55.

In der alkalischen Flüssigkeit waren geringe Spuren eines sauren Körpers enthalten, den wir beim Ansäuern und Ausäthern erhalten konnten. Von einem weiteren Verfolgen dieses Productes nahmen wir jedoch der geringen Menge wegen Abstand.

Aus dieser Untersuchung des neuen, in der wahren Cotorinde sich vorfindenden Körpers geht hervor, dass derselbe ein dem Paracotoïn durchaus ähnliches Verhalten aufweist; unsere den beiden Körpern zugeschriebenen Formeln bestätigen sich somit gegenseitig.

Das Paracotoïn, wie der neue Körper, dem, um Verirrungen vorzubeugen, wir keinen besonderen empirischen Namen beilegen, enthalten, wie wir gesehen haben, den gemeinschaftlichen Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  unbekannter Constitution:

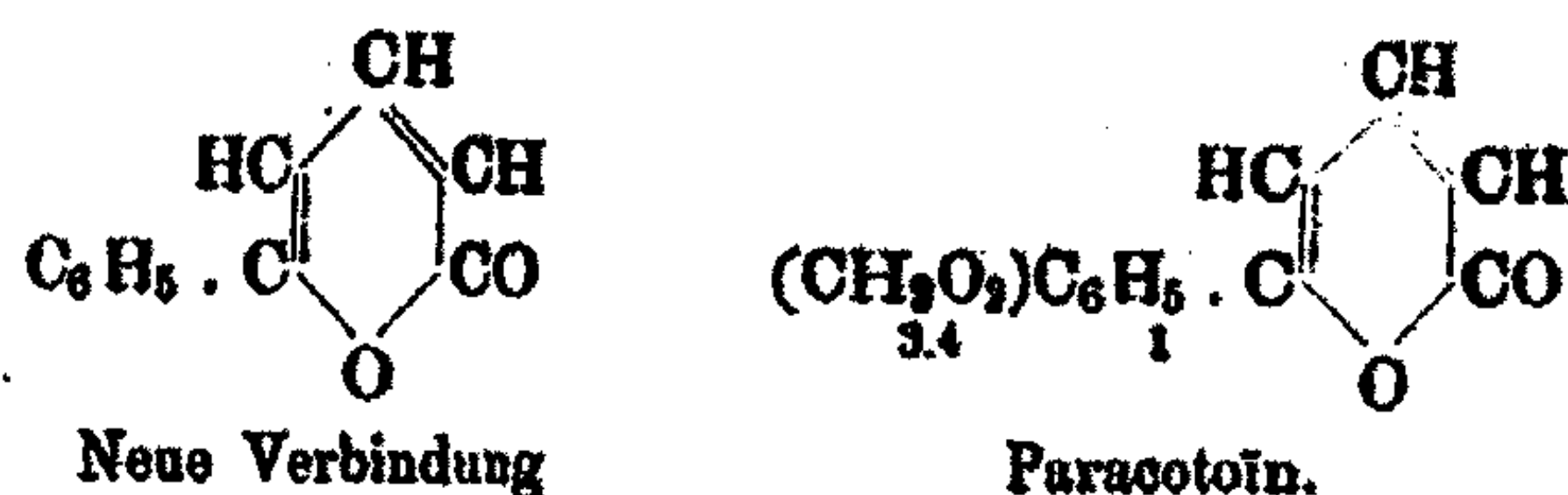
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$   
Neue Verbindung

$(\text{CH}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$   
Paracotoïn.

Für den andern Theil der beiden Molekeln ist die Structur ohne Zweifel festgestellt. Wenn man nun erwägt, dass der erstere Rest augenscheinlich die Lactonbindung enthält, dass er, obwohl ungesättigt, sehr unbeständige Additionsproducte liefert und sowohl mit Brom wie auch mit Salpetersäure Substitutionsproducte giebt, so liesse sich annehmen, dass diese Gruppe  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$  ringförmig nach Art des Cumalins gestaltet sei. Die beiden Verbindungen wären somit als Cumalinderivate aufzufassen und käme ihnen folgende Constitution zu:

<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch, 2. Auflage, Bd. III, 79.





Neue Verbindung

Paracotoin.

Die neue Verbindung wäre demnach zu benennen: Phenylcumalin und das Paracotoin, wie wir das schon in einer früheren Mittheilung ausgesprochen haben, wäre als Bioxymethylenphenylcumalin aufzufassen.

Die Eigenschaften der Körper, die den Cumalinring enthalten, sind hauptsächlich von Pechmann<sup>1)</sup>, von Hantzsch<sup>2)</sup> und von Anschütz<sup>3)</sup> in Gemeinschaft mit P. Bendix und W. Kerp beschrieben worden; leider konnte indessen die Hauptreaction der Cumalinderivate, ihre Umwandlung in Verbindungen der Pyridinreihe, in unserm Fall nicht ausgeführt werden. Von unserm Körper, dem Phenylcumalin ausgehend, hätten wir zum Phenylpyridon gelangen sollen, aber alle unsere angestellten Versuche ergaben uns ein negatives Resultat. Indessen auch nicht alle Cumalinderivate lassen sich mit gleicher Leichtigkeit in Pyridone verwandeln: das Cumarin, das gewissermaassen sich mit dem Phenylcumarin vergleichen lässt, lässt sich nicht in die entsprechende Chinolinverbindung, das Carbostyryl überführen.

Auch die Umwandlung unseres Körpers in den Aether der entsprechenden Oxysäure, wie dies Pechmann<sup>4)</sup> bei der Cumalinsäure gelang, haben wir vergebens versucht. Ueberlässt man eine Lösung des Phenylcumalin in Methylalkohol, die bei 0° mit Salzsäure gesättigt wurde, während längerer Zeit sich selbst, so erhält man bei der darauffolgenden Verarbeitung nur die unveränderte Muttersubstanz.

Die Verseifung des Lactons geht, wie wir schon oben erwähnten, leicht mit Alkalien von Statten, indessen die entsprechende Säure, die wahrscheinlich polymerisirt ist, ist amorph und wenig zu weiterer Untersuchung einladend.

Da wir somit weder mit unserm vorliegenden Körper, noch auch mit dem Paracotoin, einen directen Beweis für die Cumalinatur beider zu erbringen im Stande waren, versuchten wir umgekehrt, ob vielleicht irgend ein Cumalinderivat ein unseren beiden Substanzen ähnliches Verhalten aufweise. Diese letzteren besitzen, wie wir gezeigt haben, die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit durch Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat in Verbindungen überzugehen, die zwei Methyle an Stelle zweier Wasserstoffatome erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 190; 264, 261; 273, 164.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 1.      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 259, 148.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 273, 171.



Ein analoges Verhalten waren wir nun in der Lage beim sogen. Mesitenlacton, oder richtiger Dimethylcumalin zu beobachten, während hingegen der Methyläther der Cumalinsäure, und auch das Cumalin, nicht das erhoffte Resultat lieferten. Das Mesitenlacton giebt eine Methylverbindung, die als Trimethylcumalin anzusprechen ist, in dem natürlich die Stellung der dritten Methylgruppe noch zu bestimmen wäre.

Wir stellten uns das Mesitenlacton nach den Angaben von Anschütz, Bendix und Kerp <sup>1)</sup> durch Destillation der Isodehydracetsäure dar; 8 g dieser interessanten Verbindung erhitzen wir in einer Lösung von 14 g wasserfreiem Kalihydrat in 14 com Methylalkohol mit 45 g Jodmethyl in gleicher Weise, wie wir dies oben beim Phenylcumalin beschrieben haben. Die anfangs gelb gefärbte Lösung wird gegen Ende der Reaction farblos. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man einen in Wasser löslichen Rückstand, aus dem Aether einen öligen, zum Theil festwerdenden Körper aufnimmt. Die von dem Oel durch Filtration getrennten Krystalle, werden nach vorhergegangenem scharfen Abpressen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung lange, weisse, das ganze Gefäss erfüllende, Nadeln ab. Sie enthalten Krystallwasser und schmelzen bei 45 – 46°; wasserfrei zeigen sie hingegen den Schmelzpunkt 74°.

Die Krystallwasserbestimmung führte zur Formel:  $C_8H_{10}O_2 + 3H_2O$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_2 + 3H_2O$ .

Procents:  $H_2O$  28.12.

Gef. » » 27.74.

Die Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab:

Ber. für  $C_8H_{10}O_2$ .

Procente: C 69.57, H 7.25.

Gef. » » 69.61, » 7.27.

Die neue Verbindung besitzt einen charakteristischen, aromatischen Geruch und löst sich in Wasser mit neutraler Reaction. Sie ist als Trimethylcumalin aufzufassen von der Formel:  $>C_5H(CH_3)_3O_2<$ . Dimethylcumalin würde also ein analoges Verhalten zeigen, wie die oben erwähnten Cotokörper; mit Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat liefert es ein Methylderivat, während letztere Dimethyl-derivate ergeben.

In Anbetracht der von uns angeführten Thatsachen erscheint uns die von uns dem Paracotoin und dem neuen, in der wahren Cortorinde enthaltenen Körper zugeschriebene Constitution sehr wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 259, 154.

Zum Schlusse möchten wir uns noch einige Bemerkungen über das Dicotoïn von Jobst und Hesse erlauben, das nach den Angaben dieser Herren das Cotoïn in der wahren Cotoride begleiten soll.

Dicotoïn soll nach Jobst und Hesse als ein Anhydrid des Cotoïns anzufassen sein:



und soll sich beim Kochen mit Wasser in Letzteres verwandeln.

Nach alle dem, was wir gefunden haben, erscheint uns dies nicht sehr wahrscheinlich und lässt in uns den Zweifel offen, ob die Existenz dieses Dicotoïns wirklich genügend bewiesen sei.

Die von Jobst und Hesse Dicotoïn genannte Substanz war sowohl nach der Art der Reinigung, als auch nach den Eigenschaften zu urtheilen, nicht rein, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dasselbe nichts anderes als ein Gemenge von Cotoïn und dem von uns jetzt genauer beschriebenen Körper — Phenylcumalin — darstellte. Mit dieser Annahme liesse sich die Zusammensetzung des Dicotoïns, und auch der Schmelzpunkt — Jobst und Hesse geben 74 — 77° an — erklären.

Ein endgültiges Urtheil hierüber, möchten wir heute indessen noch nicht aussprechen, wir betonen dies noch namentlich, um Hrn. Hesse keinen Vorwand zu einer abermaligen Antwort oder Rechtfertigung, die nicht von wirklich neuen und beweisenden Thatsachen begleitet wäre, zu geben.

Bologna, den 14. März 1894.

#### 156. Lothar Meyer: Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch.

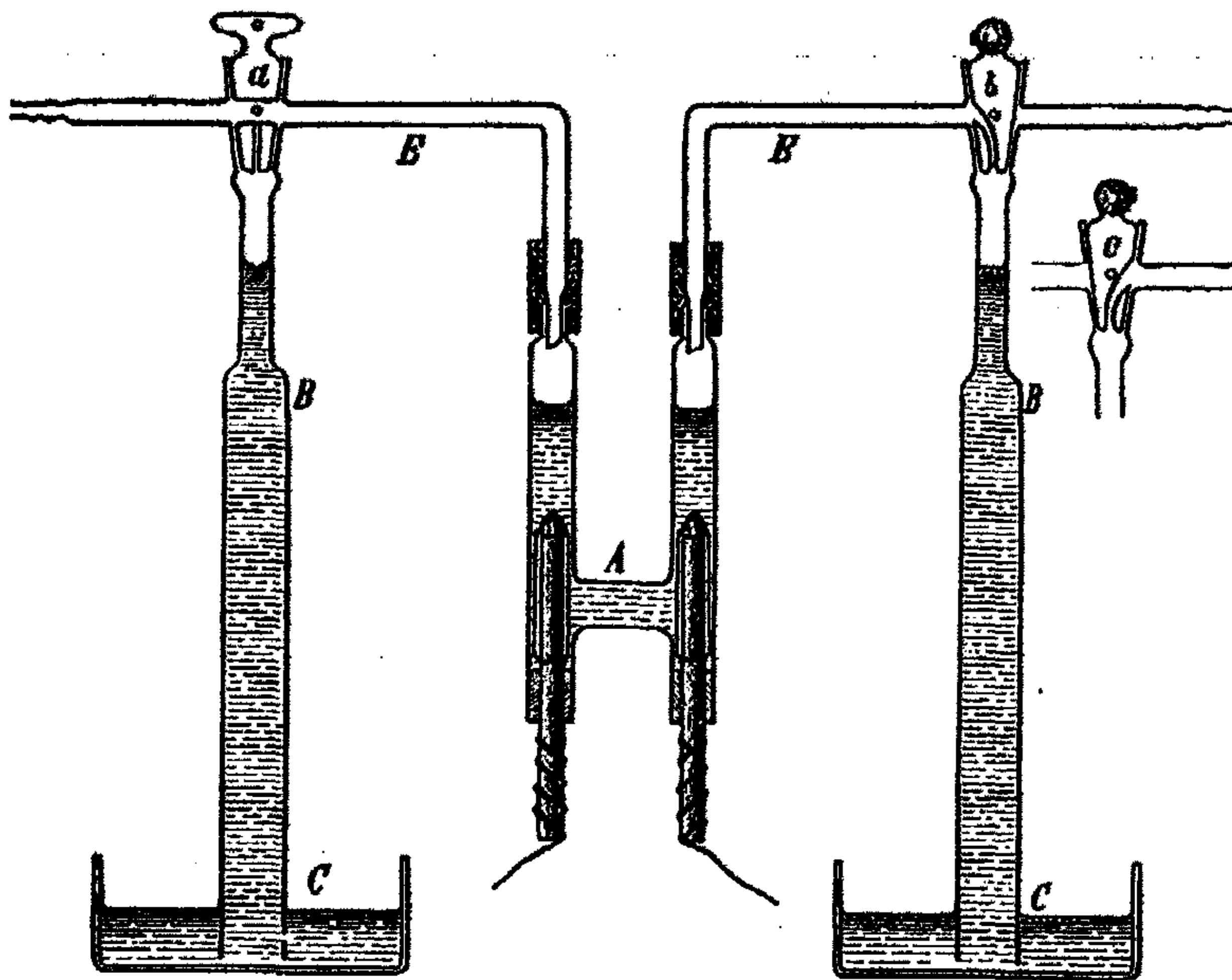
(Eingegangen am 23. März.)

Unter den sinnreich ausgedachten Vorlesungsapparaten A. W. Hofmann's ist einer, der wohl schon manchen Lehrer der Experimentalchemie in Verlegenheit gebracht hat, nämlich der, welcher die Abscheidung gleicher Volumina von Wasserstoff und Chlor durch die Elektrolyse der Salzsäure zeigen soll<sup>1)</sup>. Hofmann selbst war von den Leistungen desselben nicht recht befriedigt und sprach bei seiner Beschreibung den Wunsch nach künftiger Verbesserung des Apparates aus.

Obschon concentrirte Salzsäure durch den elektrischen Strom unzweifelhaft in gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff zerlegt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 2, 241.

wird, erhält man mit dem Apparate stets zu wenig Chlor, selbst wenn man die Säure vorher mit Chlorgas sättigt. Auch die statt der reinen Salzsäure von Hofmann empfohlene mit nur 10 pCt. starker Salzsäure versetzte, concentrirte Kochsalzlösung giebt gewöhnlich etliche Cubikcentimeter weniger Chlor als Wasserstoff. Dieser Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis rührt daher, dass nach Schluss der Hähne das Chlor bei stetig wachsendem Drucke durch eine hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen muss, welche von demselben eine der Steigerung des Druckes entsprechende Menge absorbiert. Die im Nachstehenden beschriebene Abänderung des Apparates ist bestimmt, diese störende Fehlerquelle zu vermeiden.



Das zur Elektrolyse dienende Gefäß A ist wie das Hofmannsche eingerichtet, nur viel niedriger und ohne Hähne. Die Kohlenelektroden sind nicht in Glasröhren eingekittet, sondern nur mit kurzen, dünnwandigen Röhren lose umgeben, damit die Gase sich nicht in dem wagerechten, mittleren Querstück mischen. In die etwas verengten, gerade abgeschnittenen, oberen Enden von A passen die Entbindungsröhren E mit ihren etwas verengten und schief abgeschliffenen Enden so hinein, dass zwei dickwandige Gummischläuche beide Theile luftdicht verbinden können, ohne dass die Gase mit dem Kautschuk in Berührung kommen. Man kann diese Verbindung auch durch Schliffe herstellen, was indess nicht nothwendig ist. Die Röhren E tragen jede einen Dreiweghahn, der die Verbindung mit



dem Sammelgefäss B herzustellen erlaubt oder auch den Gasen freien Abzug gewährt.

Um den Versuch auszuführen, füllt man A mittels eines ausgezogenen Trichters zu etwa  $\frac{3}{4}$  mit starker Salzsäure an. Dann werden die Entwicklungsröhren E eingesetzt und beide Hähne in Stellung c (s. Nebenfigur) gebracht. Jetzt füllt man in die eine Schale C auf Seite der Kathode reines Wasser, in die andre neben der Anode aber Chlorwasser, das bei der Temperatur, bei welcher experimentirt wird, gesättigt ist. Am einfachsten erreicht man dies, indem man gesättigtes Chlorwasser einige Zeit in dem Raume, wo der Versuch gezeigt werden soll, stehen lässt. Es ist darauf zu sehen, dass die beiden gleich grossen Schalen C möglichst genau gleich hoch gefüllt werden. Ist dies geschehen, so zieht man durch Saugen an den offenen Enden der Röhren E die Flüssigkeiten in B bis nahe an die Hähne empor. Saugt man mit dem Munde, so muss man beim Chlorwasser natürlich ein mit Kalk oder Kali gefülltes Rohr vorlegen, bequemer aber ist es, sich einer Gummikugel mit Schlauch zu bedienen. Sobald eine der Röhren B hinreichend gefüllt ist, sperrt man sie durch eine kleine Drehung ihres Hahnes von E ab, entfernt die Saugvorrichtung und dreht nun den Hahn wieder in Stellung a. Nachdem dies auf beiden Seiten geschehen, ist der Apparat zum Versuche fertig. Man schliesst jetzt den Strom und lässt eine lebhaft Gasentwicklung etwa zehn Minuten andauern. Während dieser Zeit kann man den Nachweis führen, dass wirklich Chlor und Wasserstoff sich entwickeln. Um letzteren nachzuweisen, fängt man einen Theil desselben in einem über das freie Ende von E gehaltenen Reagircylinder auf und entzündet das Gas. Das Chlor lässt man in einen unter die Austrittsöffnung gehaltenen Reagircylinder fallen und hier auf Jodkaliumkleisterpapier oder auf einige Tropfen Indigolösung einwirken. Man muss es aber vermeiden, die Gase in Flüssigkeiten einzuleiten oder über diesen aufzufangen, weil durch den Widerstand derselben Ungleichheiten des Druckes in beiden Schenkeln von A entstehen, so dass die Salzsäure dort hin und her geworfen wird. Aus demselben Grunde muss man auch das ausströmende Chlor entweder unmittelbar in den Abzug leiten oder in einen Topf mit Holzkohlen und Kalk, wie ihn Bunsen und Roscoe bei ihren photometrischen Untersuchungen des Chlorknallgases benutzten, und nicht etwa in flüssige Laugen oder dergl.

Nachdem die Elektrolyse zehn Minuten gedauert, dreht man mit beiden Händen gleichzeitig beide Hähne in Stellung c, so dass die Gase in die Sammelröhren B gelangen, die sich ganz gleichmässig füllen. Sobald dies in genügender Weise geschehen ist, unterbricht man den Strom oder dreht gleichzeitig beide Hähne wieder in Stellung a.

Um die Gleichheit der aufgesammelten Gasvolumina noch deutlicher zu zeigen, kann man die Röhren E aus der in der Figur gezeichneten Stellung so herausdrehen, dass die beiden einander natürlich möglichst gleichen Sammelröhren B vor dem Gefässe A und dicht neben einander stehen.

Der beschriebene Apparat ist von dem Glasbläser Gustav Heerlein in Tübingen zu beziehen.

Tübingen, 20. März 1894.

**157. A. Ladenburg: Ueber das Isopipecolin und den asymmetrischen Stickstoff.**

(Eingegangen am 22. März.)

In einer früheren Mittheilung über einen ähnlichen Gegenstand <sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das Coniin neben den drei durch die Theorie angezeigten Isomeren dem *d*-, *l*- und *r*- (racemischen) Coniin noch in einer vierten stereoisomeren Form auftritt, die ich als Isoconiin bezeichnet habe. Dieselbe unterscheidet sich von dem *d*-Coniin, dem sie am nächsten steht, durch ihr wesentlich geringeres Drehungsvermögen und durch die Unlöslichkeit ihres Platindoppelsalzes in Aether-Alkohol. Was die Auffassung des neuen Körpers anbelangt, so habe ich zwei Hypothesen aufgestellt, von denen die erste, welche ich als die wahrscheinlichere ansah, die Existenz eines asymmetrischen Stickstoffs voraussetzt.

Um die Hypothese zu prüfen, habe ich, wie ich schon in meiner letzten Mittheilung angegeben habe, versucht, gewisse Stickstoffverbindungen, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, in optisch isomere Körper zu spalten. Diese Versuche, die damals auf Methylanilin, Tetrahydropyridin und Tetrahydrochinolin ausgedehnt worden waren, habe ich jetzt bei dem letzteren und dem Tetrahydroisochinolin fortgesetzt: es schienen mir eben besonders solche Fälle wichtig, bei denen der Stickstoff möglichst wie im Coniin gebunden ist.

Deshalb wurde das Tetrahydrochinolinbitartrat bei den verschiedensten Temperaturen zur Krystallisation gebracht, die Base bei möglichst niedriger Temperatur abgeschieden, sofort mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum destillirt. Doch wurde so niemals eine optisch-active Base erhalten. Aehnlich wurden die Versuche mit Tetrahydroisochinolin ausgeführt. Das Bitartrat bildet gut ausgebildete Krystalle, die bei 140—142° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 354.

Die kristallographische Bestimmung verdanke ich Hrn. Dr. H. Traube in Berlin. Derselbe theilt mir das Folgende darüber mit:

Krystallform: Rhombisch-hemiödrisch.

Beobachtete Formen: (001), (110), (100), (011), (012), (101).

$a : b : c = 0.95008 : 1 : 1.80913.$

|                         | Gemessen | Berechnet   |
|-------------------------|----------|-------------|
| 110 : $\bar{1}\bar{1}0$ | 87° 4'   |             |
| 001 : 101               | 60° 56'  |             |
| 110 : 100               | 43° 30'  | 43° 32'     |
| 011 : $0\bar{1}\bar{1}$ | 58° 16'  | 58° 8'      |
| 011 : 012               | 13° 35'  | 13° 33' 7"  |
| 012 : $0\bar{1}\bar{2}$ | 31° 23'  | 31° 3' 46"  |
| 012 : 001               | 74° 20'  | 74° 28' 7"  |
| 001 : 101               | 62° 9'   | 62° 9' 45"  |
| 101 : $10\bar{1}$       | 54° 51'  | 54° 40' 30" |
| 101 : 100               | 28° 3'   | 27° 50' 15" |

Die schwach gelblichen, durchsichtigen, nach der Basis dünn tafelförmigen Krystalle sind meist in der Richtung der Axe b verlängert. Die Hemiödrrie geht erst aus der Gestalt und Anordnung der Aetzfiguren auf den Prismenflächen hervor. Deutliche Spaltbarkeit parallel 001. Ebene der optischen Axen ist b c, c erste Mittellinie, die starke Doppelbrechung ist negativ.

Die Base aus dem weinsauren Salz war wieder optisch-inactiv, auch zeigten die fractionirt gewonnenen Krystallisationen keinerlei Unterschiede im Schmelzpunkt und in der Löslichkeit (1 Th. Salz löst sich bei 20° in 5.5 — 5.7 Th. Wasser).

Aehnliche Versuche wollte ich mit diesen Basen und activer Aepfelsäure ausführen, doch war es mir noch nicht möglich, solche zu erhalten.

Diese rein negativen Versuche mussten mich natürlich bestimmen, neue positive Gründe für die Existenz der Isoverbindungen beizubringen, denn wenn auch das Isoconiin als ein selbständiges Individuum zweifellos erwiesen ist, so war es doch höchst wünschenswerth, noch einen zweiten ähnlichen Körper kennen zu lernen.

Nun habe ich schon in meiner letzten Mittheilung<sup>1)</sup> angegeben, dass auch das *d*- $\alpha$ -Pipicolinchlorhydrat durch Destillation mit Zinkstaub in eine schwächer drehende Base übergeht. Da aber das Product der Reaction, wenn es auch die Zusammensetzung des Pipicolins besitzt, jedenfalls ein Gemenge ist, indem es zweifellos noch *d*-Pip-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 854.



colin enthält und da es nach den damals angewandten Methoden nicht möglich war, einen einheitlichen Körper daraus abzuscheiden, so war die Annahme immerhin möglich und nicht ohne Weiteres zurückzuweisen, dass bei der Zinkstaubdestillation *l*-Pipecolin entstanden und die schwächere Drehung durch die Anwesenheit von *r*-(racemischem) Pipecolin zu erklären war.

Es fiel mir daher die Aufgabe zu, zu untersuchen, ob eine solche Annahme gerechtfertigt sei oder nicht. Ich habe zur Lösung derselben zwei Wege eingeschlagen.

#### Erste Methode.

Bei dieser Methode ging ich von der Erwägung aus, dass bei der Verwandlung eines Gemenges zweier optisch-isomerer (stereo-isomerer) Körper in ein Derivat, die beiden Gemengtheile in dem Verhältniss, wie sie in dem Gemisch vorhanden sind, in Reaction treten, d. h. dass in dem Reactionsproduct das Verhältniss der Gemengtheile dasselbe sein müsse, wie in dem Ausgangsmaterial. Zu Gunsten dieser Ansicht sprechen die Versuche über die Affinitätsgrössen stereo-isomerer Körper, die als einander gleich befunden wurden. So hat Ostwald u. A. die Affinitätscoefficienten von *d*-, *l*- und *r*-Weinsäure gleich 0.097 gefunden<sup>1)</sup>. Immerhin erschien es mir wünschenswerth, auch in meinem Fall die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, sei es auch nur um die Fehlergrenzen kennen zu lernen, welche die Methode veranlasst.

Ich habe daher zunächst reines *d*- $\alpha$ -Pipecolin in *r*-Methylderivat verwandelt, und dann nach derselben Methode ein stark mit *r*-(racemischem) Pipecolin gemengtes *l*-Pipecolin in derselben Weise behandelt. Die Methylierung geschah nach der von mir früher angegebenen Methode, durch Kochen mit methylschwefelsaurem Kali in wässriger concentrirter Lösung. Nach 10—14 Stunden, wo eine stark saure Reaction entstanden war, wurde mit Alkali übersättigt und die Base abdestillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, durch Abdampfen von Methylalkohol befreit, dann mit salpetrigsaurem Natron erwärmt, das gebildete Nitrosamin mit Aether ausgeschüttelt, und der Rückstand, nach der Entfernung des gelösten Aethers, alkalisch gemacht und abdestillirt. Aus dem Destillat wurde die Base in gewöhnlicher Weise gewonnen.

Das *d*-*r*-Methyl- $\alpha$ -pipecolin siedet bei 128—131° und hat bei 16° das specifische Gewicht 0.825. Der beobachtete Drehungswinkel wurde zu 53.61° gefunden, woraus sich berechnet  $\alpha_D = 64.99^\circ$ .

Das zu dem Versuch benutzte *d*-Pipecolin hatte ein Drehungsvermögen  $\alpha_D = 36.4^\circ$ . Nun wurde derselbe Versuch mit *l*-Pipecolin

<sup>1)</sup> Vergl. Zeitschr. für physik. Chem. 3, 372.

vom Drehungsvermögen  $\alpha_D = -17.4^\circ$  ausgeführt. Das erhaltene *l-r*-Methylpipercolin zeigte eine Drehung von  $-27.77^\circ$  bei  $16^\circ$ , woraus sich das Drehungsvermögen zu  $\alpha_D = -33.6^\circ$  berechnet.

Nach dem oben Gesagten müsste die Proportion bestehen

$$\frac{36.4}{64.99} = \frac{17.4}{33.6}$$

Wie man sofort sieht, ist die Gleichung nicht ganz richtig, und der Fehler beträgt etwa 8 pCt. Trotzdem wurde der oben schon angedeutete Versuch ausgeführt, in der Hoffnung eine wesentlich grössere Differenz zu finden, und so doch noch zu einer Entscheidung zu gelangen. Es wurde also jetzt das Product der Zinkstaubdestillation, welches wie früher gereinigt worden war<sup>1)</sup>, und von dem schon nachgewiesen ist, dass es die Zusammensetzung von Pipercolin besitzt, auch in *r*-Methylderivat verwandelt, und dieses wie oben gereinigt. Der beobachtete Drehungswinkel war diesmal  $52.35^\circ$ , woraus sich  $\alpha_D = 63.4^\circ$  berechnet.

Nimmt man nun an, das angewandte Material, dessen Drehungsvermögen  $32.7^\circ$  betrug, sei auch wieder ein mit *r*-Pipercolin gemengtes *d*-Pipercolin gewesen, so ergibt die Rechnung für das *r*-Methylderivat  $\frac{32.72}{x} = \frac{36.4}{64.99}$  ein Drehungsvermögen von  $58.4^\circ$ . Da die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung nur etwa 9 pCt., also fast in den Fehlergrenzen liegt, so kann der Versuch nicht als entscheidend angesehen werden. Ich habe ihn aber trotzdem hier angegeben, weil ich der Meinung bin, dass in andern Fällen durch diese Methode Resultate erhalten werden können.

#### Zweite Methode

Bei diesen und den früher schon beschriebenen Versuchen habe ich sehr grosse Mengen (etwa 1 kg) Pipercolin verarbeitet und gespalten und habe dabei die Beobachtung gemacht, dass das *l-a*-Pipercolinbitartrat einen dicken Syrup darstellt, aus dem sich in der Kälte bisweilen Krystalle absetzen, die aber schon bei Handwärme wieder schmelzen.

War nun das gereinigte Product der Zinkstaubdestillation ein Gemenge von *d*-Pipercolin mit *r*-Pipercolin so musste es von letzterem etwa 12.3 pCt. enthalten, wie sich leicht aus der Verminderung des Drehungsvermögens berechnet. Dieses wurde nämlich zu  $32.72^\circ$  aus dem beobachteten Drehungswinkel  $27^\circ,68$  und dem spec. Gew.  $8.46^\circ$  gefunden, während reinstes *d-a*-Pipercolin noch ein etwas höheres Drehungsvermögen besitzt, als ich früher angegeben habe, nämlich  $\alpha_D : 37.29^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 861.



Wurde nun dieses Product der Zinkstaubreaction von neuem in Bitartrat verwandelt, so mussten mindestens 6 pCt. des angewandten Salzes als Syrup zurückbleiben, wenn wirklich in diesem Product *r*-Pipocolin enthalten war, während ein solcher Syrup durchaus unwahrscheinlich war, falls man es hier mit einer Isoverbindung zu thun hatte, deren Derivate, nach den Erfahrungen bei dem Isoconiin denen der *d*-Verbindungen sehr nahe stehen.

Der Versuch wurde mit 10 g Base, also 25 g Bitartrat ausgeführt, so dass mindestens 1.4 g Syrup, der nicht zu übersehen war, hätte auftreten müssen. Als aber das Bitartrat zur Krystallisation gebracht wurde, erstarrte es vollständig zu harten Krystallen, ohne eine Spur Syrup zu hinterlassen.

Eine fernere Ueberlegung zeigte, dass dieser Versuch noch weiter auszunutzen war. Wurde nämlich fractionirt krystallisirt, so musste es hier, falls *r*-Pipocolin die Beimengung des *d*-Pipocolin war, sehr leicht gelingen, reines *d*-Pipocolin mit den früher beschriebenen Eigenschaften daraus abzuscheiden, denn, wie schon oben bemerkt, in dem Product konnten ja nur 6—7 pCt. *l*-Pipocolin enthalten sein, während, wenn man wie gewöhnlich von *r*-Pipocolin ausgeht, das *d*-Pipocolin von 50 pCt. *l*-Pipocolin in dieser Weise getrennt wurde. Es wurden daher die ersten Krystallisationen wiederholt umkrystallisirt, bis ein nahezu unveränderlicher Schmelzpunkt erhalten worden war. Dieser lag hier zwischen 62 und 66°, während er von reinem *d*-Pipocolinbitartrat bei 65—66° liegt.<sup>1)</sup> Die aus dem Salz abgeschiedene Base ergab einen Drehungswinkel von 29.2°, während er bei reinem *d*-Pipocolin zu 31.87° hätte gefunden werden müssen.

Zeigt schon diese Differenz von 2.6°, die unmöglich einem Versuchsfehler zugeschrieben werden kann, dass die Drehungsverminderung bei der Zinkstaubreaction nicht von dem Auftreten von *r*-Pipocolin herrührt, so findet dieser Schluss noch eine weitere glänzende Bestätigung durch einen letzten Versuch, den ich ausgeführt habe.

Wäre nämlich *r*-Pipocolin bei der Zinkstaubreaction entstanden, so musste bei der Krystallisation des Bitartrates nahezu alles vorhandene *l*-Pipocolin sich in den Mutterlaugen, resp. letzten Krystallisationen anhäufen. Schon oben wurde aus der Drehungsverminderung bei der Zinkstaubreaction berechnet, dass das Product etwa 12.3

<sup>1)</sup> Ich will bei dieser Gelegenheit hervorheben, dass die Schmelzpunktbestimmungen dieses Bitartrats stets so ausgeführt wurden, dass das noch feuchte Salz auf dem Wasserbade getrocknet wurde, wobei es schmolz. Der Syrup wurde dann bis zur Erstarrung stehen gelassen, was mehrere Stunden dauerte, und der Schmelzpunkt bestimmt. Wird dagegen das möglichst lufttrockne Salz 10—12 Stunden bei 40—50° getrocknet und dann auf seinen Schmelzpunkt hin untersucht, so findet sich dieser bei 110—112°.



pO<sub>t</sub>. der *r*-Base, oder 6.15 pO<sub>t</sub> der *l*-Base enthalten konnte, was bei den angewendeten Mengen 1.4 g Bitartrat bedeutet. Die optischen Eigenschaften der Base aus den letzten Krystallisationen mussten daher eine Entscheidung über ihre chemische Natur liefern. Es wurden 5.4 g der letzten Krystallisationen von Bitartrat auf Base verarbeitet. Wäre wirklich in dem Product *r*-Pipocolin enthalten gewesen, so hätte die erhaltene Base etwa zur Hälfte daraus bestehen müssen und konnte nur nach etwa den halben Drehungswinkel des *d*-Pipocolins, also etwa 15° zeigen, während offenbar ein weit grösserer Drehungswinkel erwartet werden musste, wenn Isopipocolin entstanden war. Der Versuch ergab in der That im halben Decimeterrohr eine Drehung von 12.5°, also einen Drehungswinkel von 25°.

Damit ist jeder Zweifel an der Existenz des Isopipocolins beseitigt, und ich glaube daraus folgern zu dürfen, dass alle  $\alpha$ -substituirten Piperidinbasen bei der Destillation ihrer Chlorhydrate mit Zinkstaub in Isoverbindungen übergehen.

#### 158. A. Ladenburg: Ueber reines *d*-Coniin.

(Eingegangen am 22. März.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über Coniin habe ich sehr häufig Gelegenheit gehabt, das Drehungsvermögen des natürlichen Coniins zu bestimmen, doch hatte ich früher niemals einen höheren Drehungswinkel gefunden, als den, welchen ich schon in meiner Arbeit über die Synthese des Coniins angegeben habe,<sup>1)</sup> nämlich 11.4°, woraus sich das Drehungsvermögen zu  $\alpha_D = 13.8^\circ$  berechnet.

Neuerdings aber erhielt ich Coniin, welches einen wesentlich höheren Drehungswinkel, nämlich 12.8° zeigte. Dies veranlasste mich, möglichst reines *d*-Coniin darzustellen, wozu die Methode ohne Weiteres durch meine früheren Versuche gegeben war.

Ich verwandelte etwa 12.5 g dieser Base in Bitartrat und krystallisirte dieses wiederholt um. Der Schmelzpunkt des Salzes lag dann bei 56°, war aber nicht scharf. Da aber ein Präparat dieses selben Salzes, das ich noch von früheren Untersuchungen besass und das in grossen, gut ausgebildeten Krystallen vorlag, einen noch niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, so wurde aus dem Salz die Base regenerirt. Diese zeigte nach dem Trocknen den Siedepunkt 166 bis

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 86.

167° und den Drehungswinkel 13.2° bei 20°. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen zu

$$\alpha_D = 15.6^\circ.$$

Dies ist genau dieselbe Zahl, die Hr. Schiff schon vor längerer Zeit für das Drehungsvermögen von *d*-Coniin angegeben hat. (Ann. d. Chem. 106, 94). Landolt (das optische Drehungsvermögen etc., 1879, S. 225) nimmt allerdings an, dass Schiff den Drehungswinkel zu 15.6° gefunden habe und berechnet daraus das Drehungsvermögen  $\alpha_D = 17.9^\circ$ , allein der Wortlaut der Schiff'schen Angabe spricht gegen Landolt.

Das Platinsalz dieser Base ist in Alkoholäther vollständig löslich. Nach dem Abdampfen seiner wässrigen oder Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erstarrt es sofort beim Abkühlen krystallinisch, während unreines *d*-Coniinplatin meist ölig bleibt und erst nach längerer Zeit krystallisirt.

#### 159. A. Ladenburg: Ueber die Krystallformen des Isoconiinplatins.

(Eingegangen am 22. März.)

Schon in meiner ersten Mittheilung über das Isoconiin<sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass das Platindoppelsalz des Isoconiins dimorph auftritt, und zwar in rhombischen und in monoklinen Krystallen erhalten werden kann, deren Schmelzpunkte bei 175° und bei 160° liegen. Die krystallographischen Messungen des ersten Salzes wurden damals schon gegeben, doch waren die zur Messung benutzten Krystalle nicht sehr gut ausgebildet und enthielten vielleicht auch noch kleine Mengen des monoklinen Salzes. Ich lasse daher jetzt neue Messungen der rhombischen Formen folgen, gleichzeitig mit den bisher unveröffentlichten Messungen des monoklinen Salzes. Beide sind von Hrn. Dr. Milch ausgeführt, dem ich dafür noch meinen besonderen Dank ausspreche.

##### 1. Krystallsystem: rhombisch.

Schmelzpunkt 175°.

$$a : b : c = 0.6971 : 1 : 0.38145.$$

Beobachtete Formen  $a = (100) \infty \bar{P} \infty$ ,  $b = (010) \infty \check{P} \infty$ ,  $c = (001) \infty P$ ,  $m = (110) \infty P$ ,  $n = (120) \infty \check{P} 2$ ,  $t = (140) \infty \check{P} 4$ ,  $v = (101) \bar{P} \infty$ ,  $u = (021) 2 \check{P} \infty$ ,  $s = (121) 2 \check{P} 2$ ,  $o = (131) 3 \check{P} 3$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 854.

## Winkeltabelle.

|                                 | Berechnet | Beobachtet    |
|---------------------------------|-----------|---------------|
| m : b = (110) : (010)           | 55° 7'    | 55° 9'        |
| n : b = (120) : (010)           | —         | •) 35° 39'    |
| t : b = (140) : (010)           | 19° 43.5' | 19° 40'       |
| v : v = (101) : ( $\bar{1}01$ ) | —         | •) 57° 22.5'  |
| w : w = (201) : (20 $\bar{1}$ ) | 84° 50'   | 84° 41'       |
| u : b = (021) : (010)           | 52° 39.5' | 52° 39' 1)    |
| s : b = (121) : (010)           | 56° 12'   | 56° 14'       |
| s : s = (121) : ( $\bar{1}21$ ) | 86° 24'   | —             |
| n : v = (120) : (101)           | 73° 45'   | 73° 46'       |
| u : v = (021) : (101)           | 45° 46.5' | 45° 46'       |
| s : w = (121) : (201)           | 38° 10'   | 38° 2'        |
| o : b = (131) : (010)           | 44° 53'   | 45° 17' appr. |

Die Ausbildung der hellrothen Krystalle ist ziemlich wechselnd, doch lassen sich die meisten Krystalle auf 2 Typen zurückführen. In beiden Fällen sind die Krystalle säulenförmig und zwar entweder säulenförmig nach der vertikalen Axe (bisweilen abgeschrägt nach der Längsfläche) mit Vorherrschen von m(110) vor den anderen Prismen, oder säulenförmig nach der Makrodiagonalen, mit Vorherrschen der Formen v(101) und w(201), die sich annähernd im Gleichgewicht befinden. Alle übrigen Formen treten bei den Krystallen beider Typen nur untergeordnet auf, a(110) und c(001) wurden nur als ganz schmale Abstumpfungen, o(131) überhaupt nur an einem einzigen Krystall beobachtet.

## 2. Krystallsystem: monoklin.

Schmelzpunkt 160°.

Axenverhältniss a : b : c = 1.3919 : 1 : 1.0570.

 $\angle \beta = 64^\circ 30'$ .

Beobachtete Formen: a = (100)  $\infty$  P  $\infty$ , c = (001) 0 P, m = (110)  $\infty$  P, v = (011) P  $\infty$ , o = ( $\bar{1}\bar{1}$ ) + P.

## Winkeltabelle.

|                       | Berechnet | Gemessen   |
|-----------------------|-----------|------------|
| a : c = (100) : (001) | 64° 30'   | 64° 29'    |
| m : a = (110) : (100) | —         | •) 51° 29' |
| m : c = (110) : (001) | —         | •) 74° 27' |
| v : a = (011) : (100) | 71° 50'   | 71° 55'    |

1) In der früher angegebenen Tabelle wurde durch ein Versehen der Komplementärwinkel angegeben.



|                                       | Berechnet | Gemessen   |
|---------------------------------------|-----------|------------|
| $v:c = (011):(001)$                   | 43° 25'   | 43° 32'    |
| $v:m = (01\bar{1}):(110)$             | 69° 56.5' | 69° 58'    |
| $o:a = (11\bar{1}):(100)$             | 75° 56'   | 75° 59'    |
| $o:c = (11\bar{1}):(00\bar{1})$       | —         | *) 60° 11' |
| $o:m = (11\bar{1}):(110)$             | 45° 22'   | 45° 23'    |
| $o:v = (11\bar{1}):(01\bar{1})$       | 32° 11'   | 32° 6'     |
| $o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$ | 134° 48'  | —          |

Die rothen Krystalle sind dick tafelförmig nach der Basis  $c$  ausgebildet. Die Tafeln sind begrenzt von  $a$  (100) und  $m$  (110).  $v$  (011) tritt untergeordnet,  $o$  (111) nur als schmale Abstumpfung auf. Die Krystalle sind häufig stark verzerrt.

160. C. D. Harries und E. Loewenstein:  
Ueber die Constitution der Carbizine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist bisher nicht gelungen, eine senföartige Verbindung der Phenylhydrazinreihe darzustellen.

E. Fischer und Besthorn<sup>1)</sup> haben seinerzeit bei einem in dieser Richtung angestellten Versuche aus dem Sulfosemicarbazid des Phenylhydrazins durch Salzsäure kein Senföl, sondern das Phenylsulfocarbazin,

welchem sie glaubten die Strukturformel 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{NH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CS} \end{array}$$
 beilegen zu sollen, erhalten.

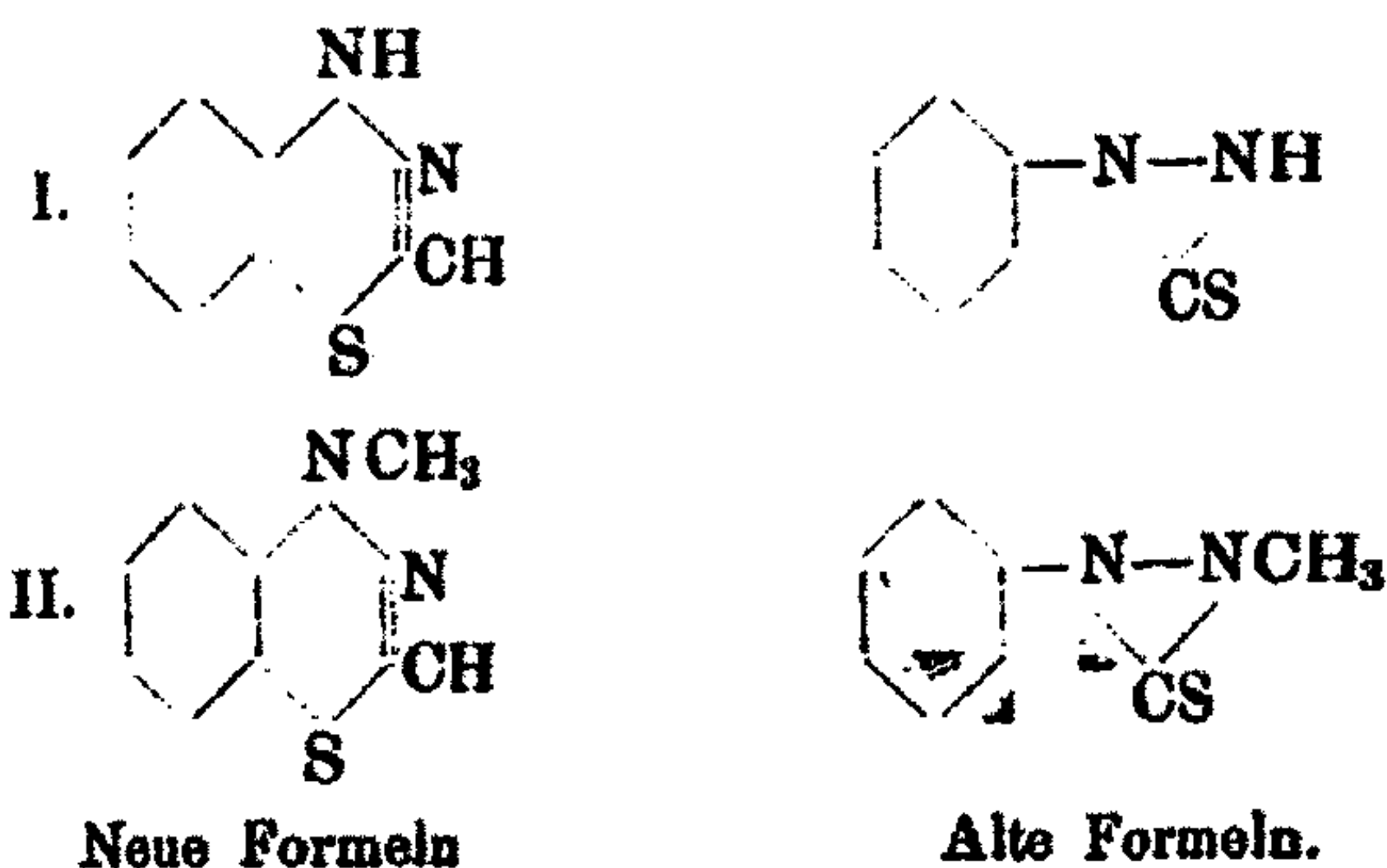
Es war nicht unwahrscheinlich, dass ein in der dem Phenylkern benachbarten Imidgruppe substituirtes Sulfocarbazid oder Sulfosemicarbazid durch Salzsäure in der gewünschten Weise zerlegt würde, da hier die Bildung des dreigliedrigen Carbizinringes ausgeschlossen ist. Hierfür schien das Sulfocarbazid des Phenylmethylhydrazins,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3\text{NH})_2\text{CS}$ , geeignet. Dasselbe ist bereits von Stahel<sup>2)</sup> beschrieben worden, er giebt den Schmelzpunkt bei 168° (unscharf) an! Wir fanden den Schmelzpunkt anfangs ebenfalls wie Stahel, nach mehrfachem Umkrystallisiren aber bei 176° (scharf). Der Grund schien uns zunächst darin zu beruhen, dass hier eine Stereoisomerie

<sup>1)</sup> E. Fischer und Besthorn, Ann. d. Chem. 212, 316.

<sup>2)</sup> Stahel, Ann. d. Chem. 258, 242—251.

vorliege, ähnlich wie solche Marckwald <sup>1)</sup> bei den Semicarbaziden beobachtet hat. Wir verwandten deshalb auf die Reindarstellung des in der Mutterlauge steckenden Körpers die grösste Sorgfalt. Derselbe wurde auch isolirt, indessen als ein Sulfosemicarbazid des Phenylmethylhydrazins und des Methylanilins, welches dem rohen Phenylmethylhydrazin beigemengt ist, vom Schmelzpunkt 113° charakterisirt. Versetzt man das käufliche Phenylmethylhydrazin, welches schon ca. 30 pCt. Methylanilin enthält, noch mit 40 pCt. davon, so bildet sich mit Schwefelkohlenstoff fast quantitativ Diphenylmethyldisulfosemicarbazid,  $C_6H_5NCH_3 \cdot CS \cdot NHNCH_3C_6H_5$ . Dieses Semicarbazid hat sich für unsere spätere Untersuchung werthvoll erwiesen. Während nämlich das erstgenannte Carbazid sehr leicht verharzt, lässt sich aus dem letzteren Semicarbazid mit alkoholischer Salzsäure sehr gut Methylanilin abspalten und es resultirt das Hydrochlorat eines Körpers der Formel  $C_6H_5NCH_3 \cdot N:CS$ , der identisch ist mit dem von E. Fischer und Besthorn durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylsulfocarbizin dargestellten Phenylmethyldisulfocarbizin. Da bei der Leichtigkeit der Bildung eine Wanderung der Methylgruppe von dem ersten zum zweiten Stickstoffatom nicht angenommen werden kann, ist die bisherige Constitutionsformel unwahrscheinlich. Weil nach den Beobachtungen von E. Fischer und Besthorn die Senfoelformel ausgeschlossen ist, lag jetzt die Vermuthung nahe, dass das Schwefelatom in den Benzolkern unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes eingegriffen habe. Den Beweis hierfür liefert das Verhalten des Phenylsulfocarbizins und seiner Methylverbindung gegen schmelzendes Aetzkali.

Aus dem Ersteren entsteht hierbei das Amido-*o*-thiophenol, aus dem zweiten das Methylamido-*o*-thiophenol, welche beide in Form ihrer Disulfide isolirt wurden. Dementsprechend sind die Formeln des Phenylsulfocarbizins und des Phenylmethyldisulfocarbizins jetzt folgendermaassen zu schreiben:



<sup>1)</sup> Marckwald, diese Berichte 25, 3098.

Schliesslich schien es uns noch nothwendig, die Reaction, welche das Diphenyldimethylsulfosemicarbazid ergeben hatte, auf ihre Verallgemeinerung hin zu prüfen. Hier haben wir gefunden, dass statt des Methylanilins auch primäre aromatische Basen benutzt werden können. Dagegen sind die primären Hydrazine ausgeschlossen, weil sie mit Schwefelkohlenstoff sofort in sulfo-carbazinsäure Salze übergehen.

#### Experimenteller Theil.

Diphenyldimethylsulfo-carbazid,  $(C_6H_5NCH_3NH)_2CS$ . Der Körper bildet sich bei zwölfstündigem Erhitzen gleicher Theile Phenylmethylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und 2 Theilen absoluten Alkohols auf dem Wasserbade<sup>1)</sup>. Die concentrisch gruppirten farb- und geruchlosen Krystalle schmelzen bei  $176^\circ$  unter Zersetzung.

Das Carbazid ist in kalter rauchender Salzsäure unter Veränderung löslich, beim Neutralisiren fällt ein brauner amorpher Körper von hohem Stickstoffgehalt aus. Analyse des Carbazids bei  $100^\circ$  getrocknet:

Ber. für  $C_{15}H_{18}N_4S$ .

Procente: N 19.58.

Gef. » » 19.69.

Diphenyldimethylsulfosemicarbazid,  $C_6H_5NCH_3 \cdot CS \cdot NH \cdot NCH_3C_6H_5$ . Das käufliche Phenylmethylhydrazin wird mit 40 pCt. Methylanilin vermischt und dann ebenso wie das Carbazid behandelt. Die Reaction vollzieht sich auch schon nach zwei bis drei Wochen quantitativ in der Kälte.

Grosse rhombische Säulen vom Schmp.  $113^\circ$ , löslich in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Wird von verdünnter heisser Natronlauge nur wenig, von kalter rauchender Salzsäure vollständig ohne Veränderung aufgenommen und beim Kochen in alkoholischer Lösung von gelbem Quecksilberoxyd nicht entschwefelt. Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_{15}H_{17}N_3S$ .

Procente: N 15.50, S 11.83, H 6.27, C 66.40.

Gef. » » 15.52, » 11.94, » 6.37, » 66.11.

Phenylmethylsulfosemicarbazid,  $C_6H_5NCH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . Wird genau wie die nicht methylirte Verbindung nach der Vorschrift von E. Fischer und Besthorn aus Phenylmethylhydrazinsulfat und Rhodanammonium in absolutem Alkohol hergestellt. Schmilzt bei  $187^\circ$  und krystallisirt in mikroskopischen Octaëdern. Leicht löslich in absolutem Alkohol und warmem Chloroform, weniger in Aether und

<sup>1)</sup> Stachel erhitzt ein Gemisch des Hydrazins mit Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr.



Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol. Wird von Salzsäure ziemlich schnell aufgenommen und beim Kochen damit nicht verändert. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_8H_{11}N_3S$ .

Procente: N 23.21.  
Gef. » » 23.37.



1 Th. Diphenyldimethylsulfosemicarbazid wird in schwach siedender alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung allmählich mit zwei Theilen rauchender Salzsäure versetzt. Zunächst wird die Flüssigkeit braun, um bei vollständigem Zusatz der Salzsäure wieder klar zu werden. Man kocht noch eine halbe Stunde weiter und fällt nach dem Erkalten das Hydrochlorat mit etwas Aether aus. Die Reaction vollzieht sich quantitativ, wir haben aus der alkoholischen Mutterlauge das Methylanilin beinahe in der berechneten Menge wieder erhalten.

Das Hydrochlorat,  $C_6H_4 \cdot NCH_3 \cdot N:CH \cdot S, HCl$ , krystallisirt in feinen Nadeln, ist in absolutem Alkohol und Aether kaum, in Wasser sehr leicht löslich. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_8H_9N_2S \cdot Cl$ .

Procente: N 13.95, Cl 17.70.  
Gef. » » 13.83, » 17.66.

Das Chloroplatinat,  $[C_6H_4NCH_3 \cdot N:CH \cdot S, HCl]_2 Pt Cl_4$ , krystallisirt in mikroskopischen gelben Nadeln, welche in Wasser sehr schwer löslich sind. Es besitzt die normale Zusammensetzung. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_{16}H_{18}N_4S_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 26.22.  
Gef. » » 26.32.

Das Aurochlorat ist noch schwerer löslich und krystallisirt in gelben, büschelförmig verwachsenen Nadeln.

Das Pikrat,  $C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3 \cdot N:CH \cdot S, OH C_6H_2(NO_2)_3$ , krystallisirt in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln und zeigt ebenfalls schwer lösliche Eigenschaften. Es schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3O_4S$ .

Procente: C 42.64, H 3.04.  
Gef. » » 42.72, » 2.97.

Das Phenylmethylthiocarbizin wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch überschüssige Soda in Freiheit gesetzt. Es fällt sogleich in stark glänzenden, schiefen Blättchen aus, welche bei 123° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt, wie alle übrigen Eigenschaften unserer Verbindung, stimmen so genau mit den Angaben von E. Fischer und Besthorn über das Phenylsulfocarbizin überein, dass die Identität der beiden auf verschiedene Weise dargestellten Substanzen feststeht. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_6H_5NCH_3 \cdot N:CH \cdot S$ .

Procente: C 58.54, H 4.88, N 17.07, S 19.51,  
Gef. » » 58.64, » 5.03, » 17.12, » 19.60.

Charakterisirung der tertiären Stickstoffgruppe. Als tertiäre Base besitzt das Phenylmethylthiocarbizin die Fähigkeit, beim Kochen in alkoholischer Lösung Jodmethyl aufzunehmen.

Das Phenylmethylthiocarbazoniumjodid,

$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot J \cdot N:CH \cdot S$ ,

ist in heissem Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 280° unter Zersetzung schmelzen. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_9H_{11}N_2SJ$ .

Procente: N 9.15, J 41.50.  
Gef. » » 9.15, » 41.48.

Wie E. Fischer und Besthorn angegeben haben, giebt das Phenylmethylthiocarbizin keine Nitrosoverbindung mehr. Dieselben Forscher berichten auch, dass es ihnen nicht gelungen sei, die Base zu reduciren, welche Angabe wir nur bestätigen können.

Bromphenylmethylthiocarbizin, Br.  $C_6H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot N:CH \cdot S$ .

Man löst die Base in der zehnfachen Menge Chloroform und versetzt unter guter Kühlung mit der gleichen Menge Brom, ebenfalls in zehn Theilen Chloroform gelöst. Es entsteht ein dicker gelber Niederschlag von der bromwasserstoffsäuren bromirten Base. Das Salz wird mit Chloroform gewaschen und schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 250° unter Zersetzung. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

Ber. für  $BrC_6H_5NCH_3 \cdot N:CH \cdot S, HBr$ .

Procente: Br 24.69.  
Gef. » » 24.71.

Aus der wässrigen Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes wird die bromirte Base durch Soda in farblosen Nadeln in Freiheit gesetzt,

welche bei 106° schmelzen. Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Ber. für  $\text{BrC}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ .

Procente: N 11.52, Br 32.92.

Gef. » » 11.35, » 32.93.

Das Bromphenylmethylthiocarbizin ist eine wohlcharakterisirte Base, die mit Salzsäure, Platin-, Goldchlorid und Pikrinsäure schön krystallisirende und schwer lösliche Doppelsalze bildet.

#### Oxydation des Phenylmethylthiocarbizins.

Im Allgemeinen haben wir bei der Oxydation dieses Körpers dieselben Beobachtungen wie E. Fischer und Besthorn gemacht; wir wollen deshalb nur auf den Punkt eingehen, welchen wir neu gefunden haben.

#### Dinitrophenylmethylthiocarbizin,



Beim Erwärmen der Base mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf 90—100° im Wasserbade wird der Schwefel nicht herausgenommen, es treten vielmehr zwei Nitrogruppen in den Phenylkern ein, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von sehr schwer löslichen, orange gelben Nadeln. Dieselben zeigen, aus heissem Eisessig oder Amylalkohol umkrystallisirt, den Schmp. 250° unter Zersetzung. Durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen wird die basische Natur des Carbizins vollständig aufgehoben. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ .

Procente: C 37.80, H 2.36, N 22.05.

Gef. » » 37.71, » 2.64, » 21.96.

#### Aufspaltung des sechsgliedrigen Carbizinringes mittels schmelzenden Aetzkalis.

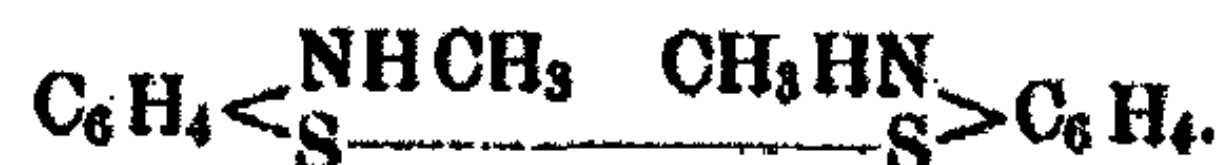
50 g Aetzkali werden in einem Silbertiegel auf 225° erhitzt und in die Schmelze je 5 g der betreffenden Base möglichst schnell unter Umrühren eingetragen. Die Schmelze wird noch fünf Minuten weiter auf 200—220° gehalten, nach dem Erkalten in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die schwefelsaure Lösung mit Soda neutralisirt.

Das Phenylthiocarbizin wird durch diese Schmelze nur schwer angegriffen. Bei der Neutralisation fällt zuerst die unveränderte Base heraus. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach einigen Tagen das Disulfid des *o*-Amidophenylmercaptans vom Schmp. 93°, welches die von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften zeigt und zweifellos aus dem ursprünglich in der Schmelze enthaltenen *o*-Amidophenylmercaptan durch Oxydation an der Luft entsteht.

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, Diese Berichte 12, 2363.



Das Phenylmethylthiocarbazin wird durch die Schmelze mit Aetzkali leicht und vollständig gespalten. Man zieht die mit Soda neutralisirte Lösung mit Aether aus, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches ein Mercaptan und in Säuren und Alkalien löslich ist, nach einigen Tagen aber erstarrt, unlöslich in Alkalien wird und das entsprechende Disulfid des *o*-Methylamidophenylmercaptans bildet:



Die Krystalle der Disulfidverbindung werden mit kaltem Amylalkohol gewaschen und aus warmem 50procentigen Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der geruchlosen, goldgelben, vierseitigen Tafeln liegt bei 67—68°, aber schon bei 64° beginnt Erweichen derselben. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich, von Alkalien wird sie nur wenig beim Kochen, von Säuren dagegen leicht in der Kälte aufgenommen. Bei der Destillation im Vacuum erleidet sie Zersetzung. Mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht daraus in der Kälte eine Nitroverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction anzeigt. Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{S})_2$ .

Procente: C 60.87, H 5.80, S 10.17.

Gef. » » 60.96, » 6.28, » 10.07.

Wir bestimmten die Moleculargrösse der Verbindung nach der Raoult'schen Gefrierpunktserniedrigungsmethode in Benzol und fanden dieselbe gleich 267, während die Theorie 276 verlangt. Das Disulfid wird durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure wieder in das *o*-Methylamidophenylmercaptan verwandelt. Dasselbe ist ein in Säuren wie Alkalien leicht lösliches Oel, von ausgesprochenem Mercaptan-geruch, welches durch Luft oder viel schneller durch Wasserstoff-superoxyd zum Disulfid zurückoxydirt wird.

Diphenylmethyläthylthiosemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_5\text{CS.NH.NCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ . Diese Substanz stellten wir zum weiteren experimentellen Beweis für die Bildung der Thiosemicarbazide, aus Phenylmethylhydrazin und aromatischen Aminen, dar. Sie bildet sich analog der Dimethylverbindung, jedoch nicht so leicht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirt zunächst das Carbazid vom Schmp. 176° heraus, in der Mutterlauge wird durch Zusatz von fünfprocentiger Schwefelsäure ein Oel abgeschieden, welches nach längerer Zeit erstarrt und sich als das gesuchte Semicarbazid darbietet. Es schmilzt bei 83—84°, krystallisirt in farblosen Blättern und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ausser-

ordentlich löslich. Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Ber. für  $C_{16}H_{19}N_3S$ .

Procente: C 67.37, H 6.66, N 14.74.

Gef. » » 67.36, » 6.27, » 14.80

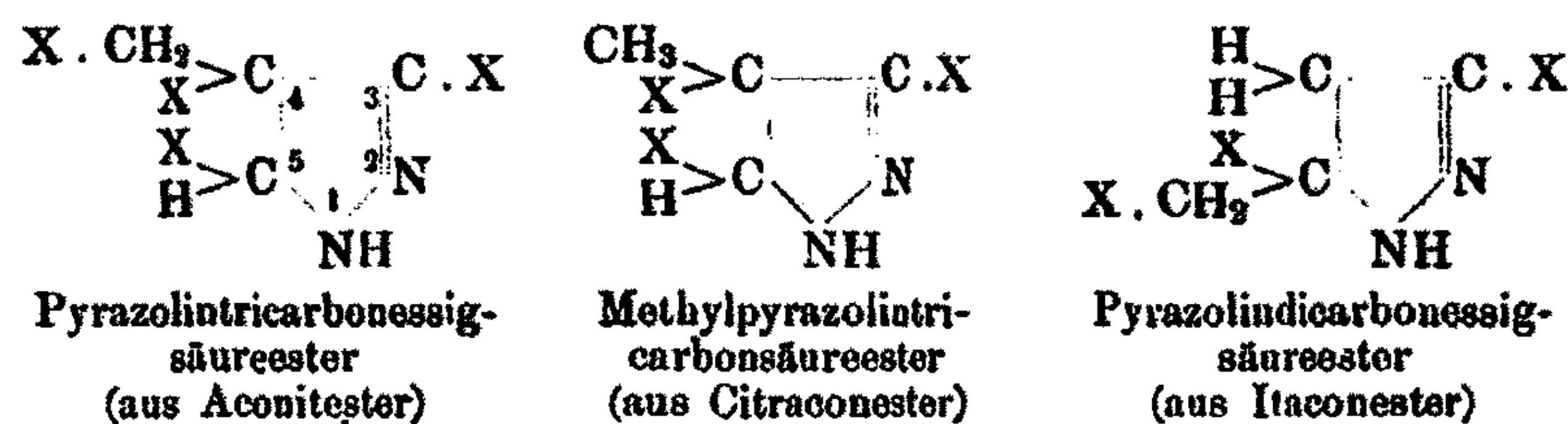
Von besonderem Interesse schien es uns, nach unserem Verfahren Phenylmethylhydrazin durch Schwefelkohlenstoff mit Anilin zu einem Semicarbazid zu combiniren. Man hätte hier ein Isomeres des von E. Fischer <sup>1)</sup> aus Phenylsenföl und Phenylmethylhydrazin gewonnenen Diphenylmethylsulfosemicarbazids erwarten dürfen. Diese Vermuthung bestätigte sich aber nicht, vielmehr erwies sich das unter grossen Schwierigkeiten von beigemengtem Diphenylcarbamid und Diphenyldimethylcarbazid isolirte Diphenyldimethylsulfosemicarbazid als identisch mit dem von E. Fischer beschriebenen vom Schmelzpunkt 154°.

161. Eduard Buchner und Hugo Witter: Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München, vollendet im chem. Institut der Univ. Kiel.]

(Eingegangen am 22. März.)

In dieser und den beiden folgenden Abhandlungen sind die Additionsreactionen zwischen Diazoessigester einerseits, Aconit-, Citracon- und Itaconsäureester andererseits beschrieben. Wie in den früher mitgetheilten Fällen <sup>2)</sup> gelangt man zu Pyrazolderivaten und zwar, da es sich hier um die Einwirkung von Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung handelt, speciell zu Abkömmlingen des Pyrazolins (in den Formeln sei die Carbmethoxylgruppe,  $CO_2CH_3$ , durch X bezeichnet):



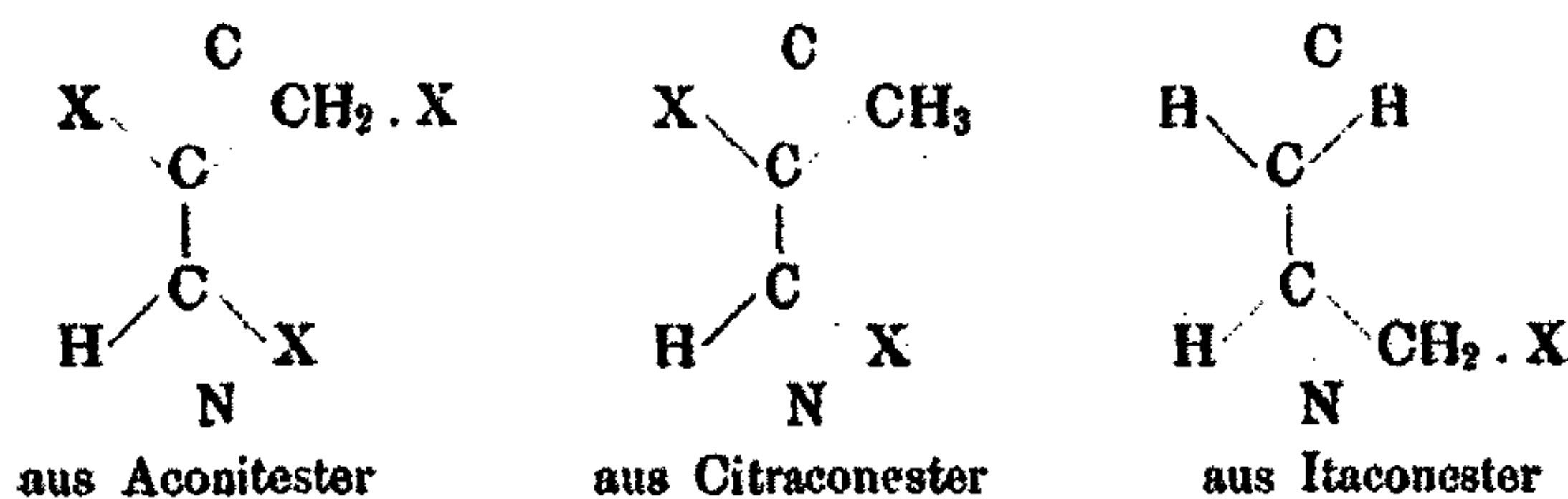
(Die Stellung ist nicht bei allen Substituenten sicher ermittelt).

Am leichtesten, schon bei gewöhnlicher Temperatur, verläuft die Reaction bei Itaconsäureester; Aconit- und Citraconester müssen mit

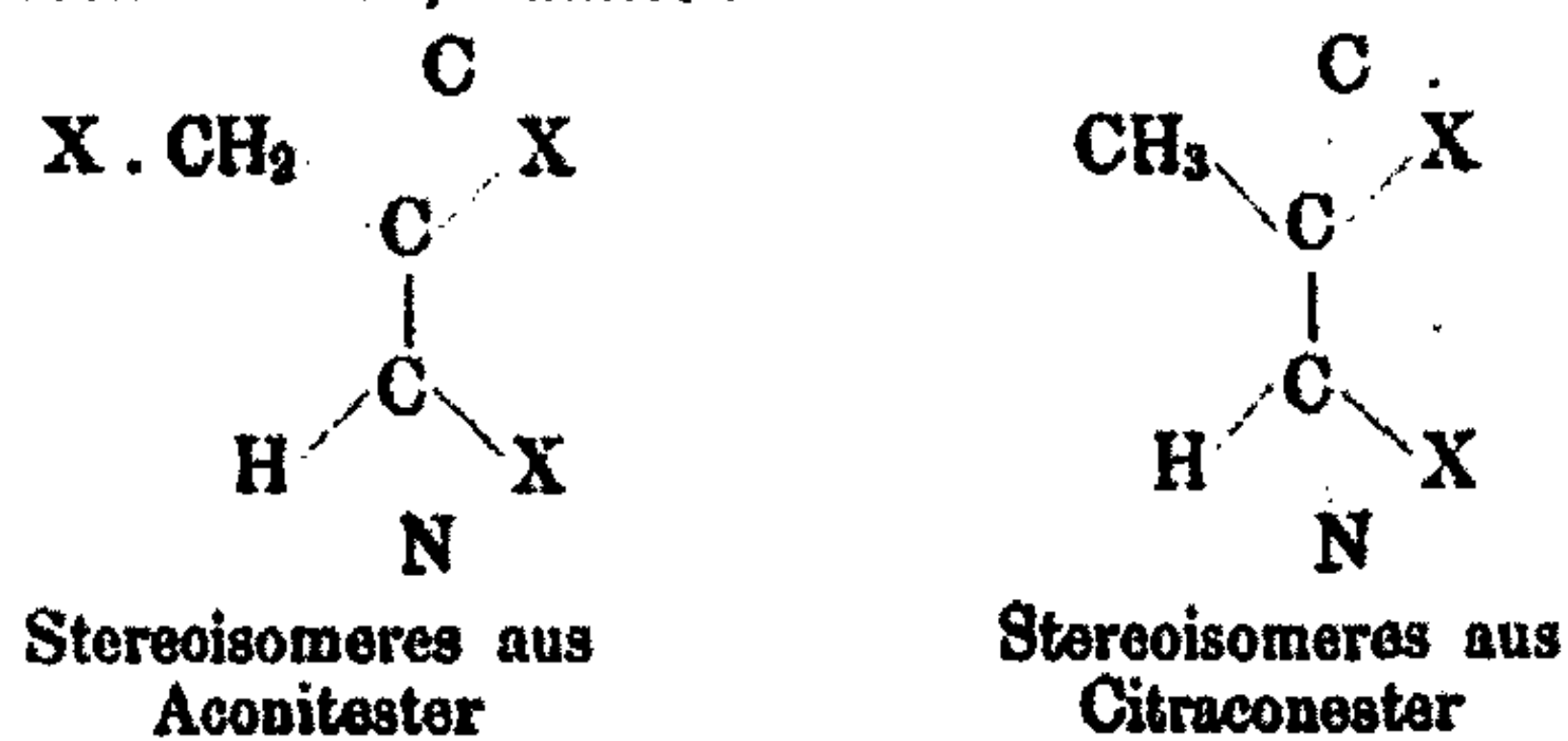
<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 152.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 222.

der Diazoverbindung auf  $0^{\circ}$  bzw.  $80^{\circ}$  erwärmt werden. Die Ausbeute an krystallisiertem Additionsproduct ist eine sehr verschiedene, am besten bei Itaconester, gut bei Aconitester, dagegen sehr schlecht bei Citraconester. Trotzdem verschwindet auch im letzteren Falle die Diazoverbindung in normaler Weise und nach Isolirung des krystallisierten Reactionsproducts hinterbleibt ein Oel, welches wie die Krystalle bei höherer Temperatur Stickstoff abspaltet und stickstofffreie Ester liefert.

Die Ursache dieser differirenden Resultate dürfte in dem gleichzeitigen Entstehen von isomeren Verbindungen zu suchen sein. Hr. W. Behaghel hat beobachtet<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Phenylpropionsäureester auf Diazoessigester neben dem Hauptproduct, einem 4-Phenylpyrazoldicarbonsäureester<sup>2)</sup>, meist auch ein Dicarbonsäureester erhalten wird, welcher sich vom 5-Phenylpyrazol ableitet; es entstehen also bei dieser Addition stellungsisomere Verbindungen neben einander. Bei zwei der zu besprechenden drei Synthesen können aber der Theorie nach auch stereoisomere Körper gebildet werden, da der Pyrazoliuring der betreffenden Producte zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Betrachtet man die obigen drei Formeln der Additionsproducte von der dort links gezeichneten Seite, indem man zugleich den Pyrazoliuring um die Richtung (3) C — (2) N als Axe dreht, bis er sich nahezu senkrecht zur Zeichnungsebene befindet, so erhält man folgende, perspectivische Bilder (das 2. Stickstoffatom und die Substituenten des 3. Kohlenstoff- und 1. Stickstoffatoms sind dabei als zum Theil verdeckt weggelassen):



Diese Formeln zeigen sofort deutlich, dass beim Aconit- und Citraconadditionsproducte nach der van't Hoff'schen Regel Stereoisomere auftreten können, nämlich:



<sup>1)</sup> Vorläufige Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 257.



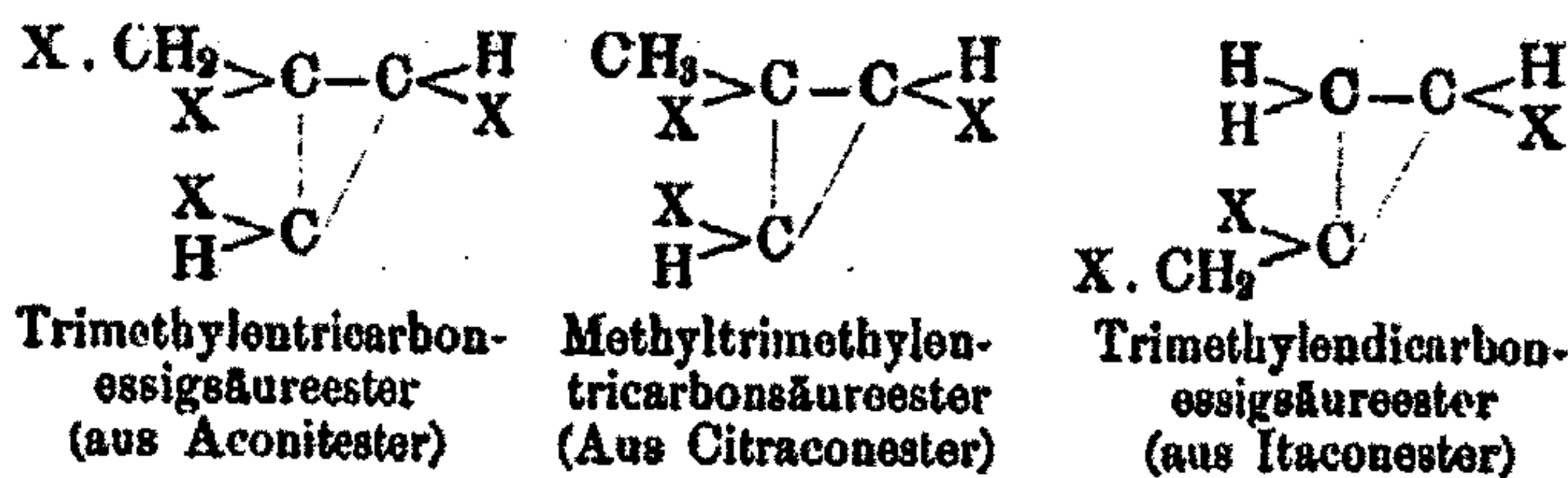
Bei dem mittels Itaconester zugänglichen Körper ist dagegen eine solche Stereoisomerie nicht denkbar, da er nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

In der That scheint gerade auf die stereochemischen Verhältnisse die verschiedene Ausbeute an krystallisirten Producten zurückzuführen zu sein. Bei der Addition von Aconitester an die Diazoverbindung entstehen in grösster Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 103°, unter veränderten Bedingungen dagegen konnten, allerdings wenig, solche vom Schmelzpunkt 153° isolirt werden. Beide Substanzen haben die elementare Zusammensetzung und die Moleculargrösse des Pyrazolindicarbonessigsäureesters; dass sie stereochemisch isomer sind, ist durch die Ueberführung der ersteren Verbindung in die letztere mittels Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bewiesen. Durch Einwirkung von Citraconester auf Diazoessigester erhält man ein öliges Product, welches erst nach Wochen relativ wenige Krystalle abzuscheiden beginnt. Die Behandlung des krystallisirten Körpers mit Bromwasserstoff ergibt eine ölige Verbindung, sehr wahrscheinlich das stereochemisch Isomere; es ist begreiflich, dass aus dem Gemenge beider Stereoisomeren die eine Substanz nur höchst langsam auskrystallisirt. Bei Pyrazolindicarbonessigsäureester, dem Additionsproduct aus Itaconester und der Diazoverbindung lässt die Theorie keine stereoisomere Verbindung erwarten; die Ausbeute an krystallisirtem Product ist bei dieser Addition auch eine sehr gute, und die Substanz wurde nach der Behandlung mit Bromwasserstoff unverändert wieder erhalten.

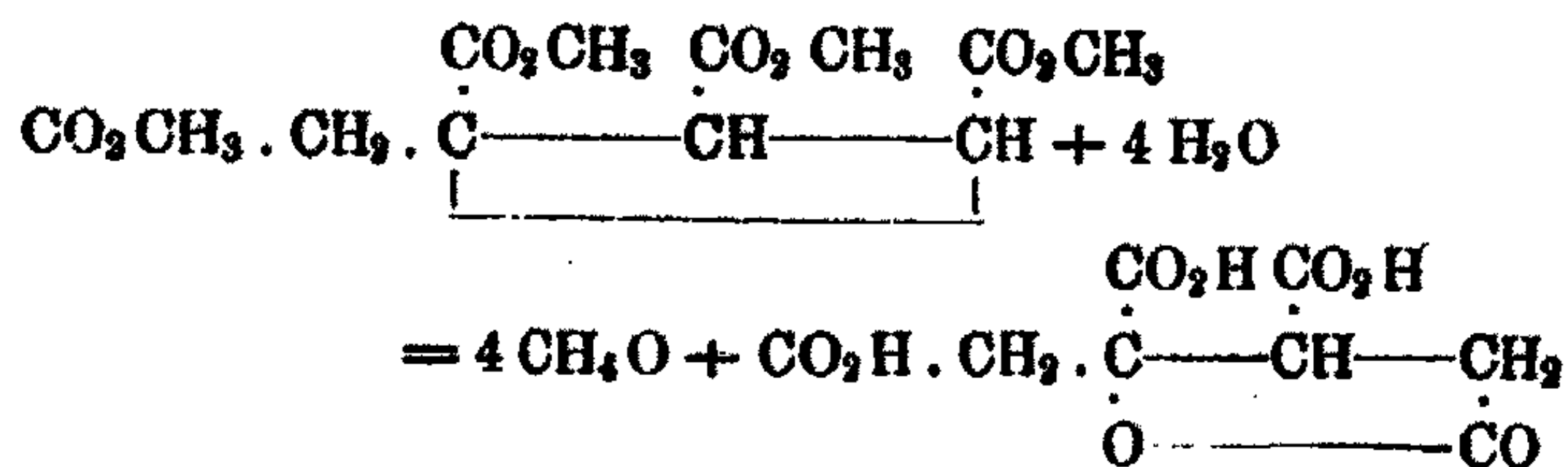
Die Pyrazolinderivate aus Aconit-, Citracon- und Itaconester spalten, wie alle Pyrazolincarbonensäureester, bei höherer Temperatur den gesammten Stickstoff als solchen ab. In beiden ersteren Fällen entstehen einheitliche, krystallisirende Verbindungen von Eigenschaften und Zusammensetzung der Trimethylencarbonensäureester. Aus dem Itaconesteradditionsproduct wird dagegen ein nicht krystallisirendes Oel erhalten, welches bei Gegenwart von Soda grosse Mengen Permanganat entfärbt und bei der Verseifung neben einem Trimethylen-derivate eine ungesättigte Säure liefert. Die Isolirung der letzteren Verbindung konnte in Folge ihrer ungünstigen, die Trennung erschwerenden Eigenschaften nicht vollständig durchgeführt werden; das Auftreten derselben ist aber ganz sichergestellt und verdient insofern Interesse, als es in völliger Analogie zum Zerfall des Pyrazolindicarbonensäureesters (aus Acrylester und der Diazoverbindung) in Stickstoff, Trimethyldicarbonensäureester und Glutaconsäureester<sup>1)</sup> steht. Beide Pyrazolinderivate enthalten im Gegensatz zu allen übrigen untersuchten ein nur mit Wasserstoff verbundenes secundäres Kohlenstoffatom im Ringe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 703; Ann. d. Chem. 273, 230.

Die mittels Aconit-, Citracon- und Itaconester erhaltenen Trimethylen-carbonsäureester sind folgende:

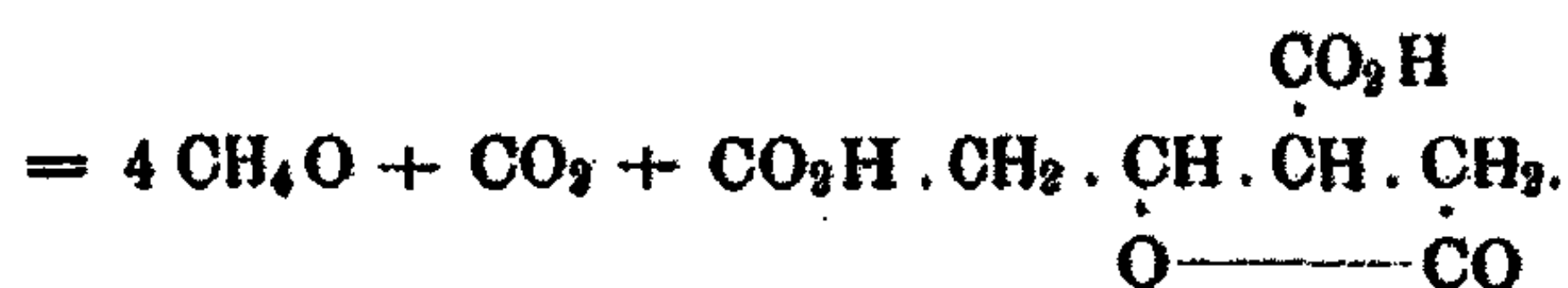


Die Beständigkeit dieser Verbindungen gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda lässt im Zusammenhang mit ihrer procentischen Zusammensetzung keinen Zweifel darüber aufkommen, dass alle drei Trimethylenderivate sind. Beim Verseifen mit Natronlauge zeigt sich aber eine merkwürdige Verschiedenheit. Die beiden letzten Verbindungen liefern dabei in normaler Weise Methyltrimethylentricarbon-säure bzw. Trimethylen-dicarbonessigsäure, welche wasserfrei kry-stallisierend die theoretische Zusammensetzung besitzen, in Sodalösung von Permanganat auch bei Wasserbadtemperatur nur höchst langsam angegriffen werden und genau die drei Carboxylgruppen entsprechende Menge Normalnatronlauge zu neutralisieren vermögen. Das Product aus Aconitester führt bei Verseifung mit Natronlauge zu einer glas-artig amorphen Säure, beim Kochen mit Sodalösung aber zu einer krystallisierenden Verbindung, von der procentischen Zusammensetzung einer Trimethylen-dicarbonessigsäure. Die Verbindung ist auch in Sodalösung gegen Permanganat beständig. Bei der Titration mit Natronlauge erfordert sie aber zur Neutralisirung schon in der Kälte mehr von der Base als der Theorie entspricht und ausserdem steigert sich ihre Basicität durch Aufkochen mit Natronlauge noch ganz be-deutend. Diese auffallenden Thatsachen lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass durch Verseifen des Trimethylentricarbon-essigsäureesters mit Sodalösung eine zweibasische Lactonsäure ent-steht, welche mit Trimethylen-dicarbonessigsäure isomer ist und durch Kochen mit Natronlauge in die zugehörige dreibasische Oxysäure übergeht; letztere wird natürlich bei der Verseifung des ursprüng-lichen Esters mit Natronlauge sofort erhalten und hinterbleibt nach dem Verdampfen der Aetherlösung als glasartige Masse. Der Vor-gang bei der Behandlung mit Sodalösung ist demnach folgender:

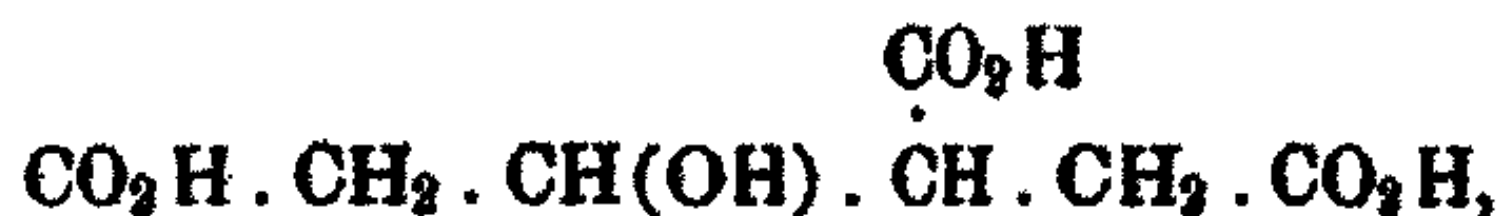




Die so entstehende dreibasische Lactonsäure, eine Paraconcarbonsäure, spaltet noch Kohlendioxyd ab und zwar wahrscheinlich das Carboxyl an jenem Kohlenstoff, wo Aufspaltung des Trimethylenringes und Oxydation unter Lactonbildung stattgefunden hat



Beim Kochen mit Natronlauge liefert diese Paraconessigsäure das Salz der zugehörigen Oxyssäure, z. B. von



der (3-Hexanöldisäure-4-methylsäure). Durch Aufspaltung des Trimethylenringes an anderer Stelle bzw. Wasseranlagerung in anderer Weise können auch stellungsisomere Lacton- und Oxyssäuren entstehen, doch sollen diese Möglichkeiten hier nicht weiter erörtert werden.

Obige Annahmen erklären das Verhalten der Verbindungen vollständig.

Während also Methyltrimethylencarbonensäureester und Trimethylencarbonensäureester durch Kochen mit Natronlauge in normaler Weise verseift werden, erleidet der Trimethylencarbonensäureester, welcher sich von jenen nur durch den Mehrgehalt einer Carbmethoxygruppe unterscheidet, bei gleicher Behandlung eine Ringaufspaltung.

Ein ähnliches Verhalten konnte Hr. W. Behaghel kürzlich beim Verseifen des Phenyltrimethylen-1, 1, 2-tricarbonensäureesters mit Salzsäure beobachten, worüber demnächst berichtet werden wird. Die Versuche über Ringaufspaltung bei Trimethylenderivaten werden fortgesetzt.

Ueber die stereochemischen Verhältnisse der beschriebenen Trimethylencarbonensäureester liegen bisher keine experimentellen Beobachtungen vor. Da aber die beiden raumisomeren Pyrazolintricarbonensäureester, aus Aconitester erhalten, bei der Stickstoffabspaltung dasselbe Trimethylenderivat liefern, so muss dieses, vorausgesetzt, dass Wanderung der Substituenten nicht eintritt, Trimethylen-cis-2-trans-1, 3-tricarbonensäure-cis-1-essigsäureester sein. Denn weder Trimethylen-trans-1, 2, 3-tricarbonensäure-cis-1-essigsäureester noch Trimethylen-cis-2, 3-trans-1-tricarbonensäure-cis-1-essigsäureester können aus beiden stereoisomeren Pyrazolinderivaten gleichzeitig entstehen. Es lässt sich dies mittels der Kekulé'schen Kohlenstoffmodelle entwickeln. Das Auftreten von Spiegelbildern ist bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.



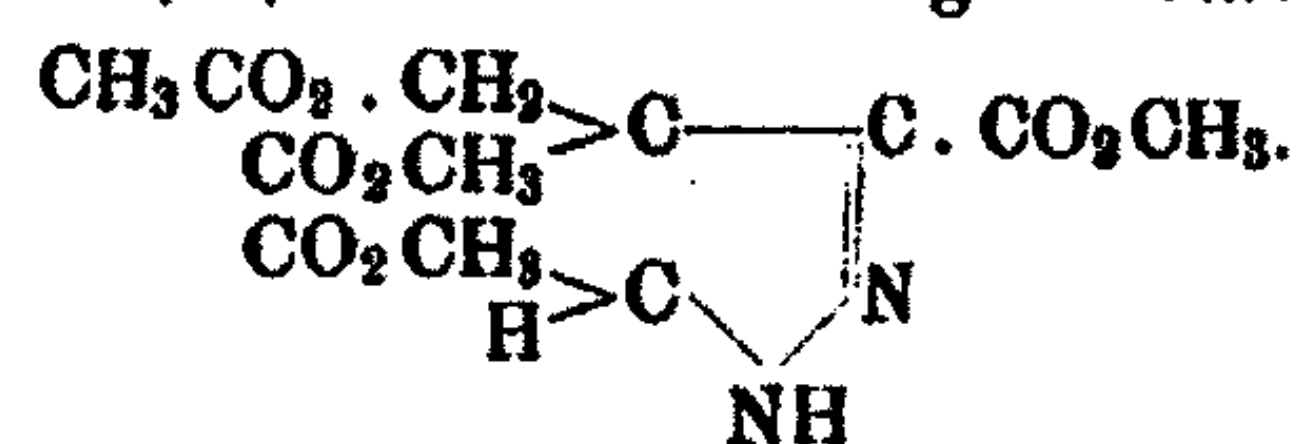
V. Aconitsäureester und Diazoessigester.<sup>1)</sup>

40 g Aconitsäuremethylester (aus Aconitsäure durch Kochen mit 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Methylalkohol; Schmp. 170—180° bei 25 mm Quecksilberdruck; Ausbeute etwa 100 pCt. des Gewichtes der Säure) und 20 g Diazoessigmethylester werden mit Rückflusse eine Stunde bei etwa 60° digerirt. Das bereits dickflüssig gewordene Oel wird dann noch 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und erstarrt baldigst. Ausbeute: 59 g Rohproduct, welches in 2 Theilen kochendem Methylalkohol aufgelöst 45 g reine Krystalle, Schmp. 104°, liefert, während ein gelb gefärbtes Oel in der Mutterlauge zurückbleibt.

Ein anderes Ergebniss wurde dagegen einmal erhalten, als eine kleine Menge des äquimolecularen Gemenges von Aconitester und der Diazoverbindung im Reagenzröhrchen direct ins kochende Wasserbad versenkt wurde. Das ölige Reactionsproduct in Alkohol eingetragen, liess aus diesen farblose Nadeln auskrystallisiren, Schmp. 153°.

Die Körper, Schmp. 104 und Siedep. 153°, sind unter sich stereoisomer und beide Pyrazolintricarbonsäuremethylester. Es ist wahrscheinlich, dass dieselben bei der Additionsreaction immer neben einander entstehen und dass jenes beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus dem oben beschriebenen Hauptversuch zurückbleibende Oel ein Gemenge der beiden Substanzen vorstellt.

## Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäuremethylester,



Schmp. 104°. Die Stellung der Essigestergruppe ist nicht bekannt. Derbe, farblose, aber nicht gut ausgebildete Krystalle. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Wasser, Eisessig; umkrystallisirt aus 2 Th. kochenden Methylalkohols.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ .

Procente: C 45.57, H 5.06, N 8.86.

Gef. » » 45.20, 45.67, » 5.67, 5.14, » 9.28, 9.15.

Moleculargewichtsbestimmung (Gefriermethode).

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ : 316.

Gef. (in Eisessig): 321, 302, 291.

Die Verbindung entfärbt in wässriger Sodalösung suspendirt Permanganat augenblicklich. Auf Zusatz von Silbernitrat und etwas Ammoniak zur wässrigen Lösung der Substanz entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, jedenfalls durch Ersatz des Imidowasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2637; 22, 842; 23, 701.

stoffes des Esters durch Silber gebildet. Die durch Verseifen des Körpers mittels methylalkoholischem Kali erhaltene Säure, ein weisses Pulver, ist in Wasser leicht löslich, sintert bereits bei  $118^{\circ}$  und schmilzt unscharf bei  $155-160^{\circ}$  unter völliger Zersetzung.

Umlagerung in den stereoisomeren Ester, Schmp.  $153^{\circ}$ .

Die Pyrazolincarbonsäureester lassen sich im Allgemeinen mittels Brom leicht in Pyrazolderivate überführen, indem sie das Halogen erst anlagern und dann zwei Moleküle Bromwasserstoff abspalten<sup>1)</sup>. Ein solcher Reactionsverlauf liess sich beim Pyrazolintricarbonessigsäureester nicht erwarten, da die hierfür nöthigen zwei an Kohlenstoffatome des Ringes gebundenen Wasserstoffatome fehlen. Beim Eintragen von Brom in die Chloroformlösung des Esters verschwand dasselbe aber doch rasch unter Bromwasserstoffentwicklung; es resultirte eine halogenfreie Verbindung vom Schmp.  $153^{\circ}$ , welche bei der Analyse die procentische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials aufwies. Hierdurch entstand die Vermuthung, dass das Halogen einen Theil des Esters zerstöre, daher das Auftreten von Bromwasserstoff, und die gebildete Halogenwasserstoffsäure einen andern Theil des Esters in das stereochemisch Isomere verwandle. In der That gelingt die Ueberführung des Esters vom Schmp.  $104^{\circ}$  in die neue Verbindung leicht auf folgendem Wege:

5 g Pyrazolintricarbonessigsäuremethylester, Schmp.  $104^{\circ}$ , werden in 40 ccm Eisessig unter geringem Erwärmen gelöst und nach Abkühlen 20 ccm mit Bromwasserstoff in der Kälte gesättigten Eisessigs zugegeben. Nach 4 Stunden Stehen wird zuerst auf dem Wasserbad, schliesslich im Vacuum eingedampft und aus kochendem Methylalkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 4.1 g halogenfreie Krystalle vom Schmp.  $153^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_8$ .

Procente: C 45.57, H 5.06, N 8.86.

Gef. » » 45.79, » 5.39, » 8.98.

Molekulargewichtsbestimmung (Gefriermethode):

Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_8$ : 316.

Gef. (in Eisessig) : 322, 317.

Die Verbindung ist also isomer mit dem als Ausgangsproduct dienenden Pyrazolintricarbonessigester, und zwar auf Grund ihrer Entstehungsweise als stereoisomer mit demselben zu betrachten.

Schmp.  $153^{\circ}$ . Farblose Nadeln, manchmal zu Drusen vereinigt. In kochendem Methylalkohol viel schwerer löslich (erst in etwa 10 Th.) als das Stereoisomere. Krystallisirt auch aus heissem Benzol und Eisessig; beim Kochen mit Wasser tritt dagegen Veränderung, wohl

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 228.



partielle Verseifung ein. Der Ester, in wässriger Sodalösung suspendirt, entfärbt Permanganat sofort.

Ein Versuch, die Umwandlung des Pyrazolintricarbonessigesters, Schmp. 104°, in den stereoisomeren Körper mittels wässriger conc. Salzsäure zu bewirken, verlief ungünstig, indem selbst bei gewöhnlicher Temperatur Verseifung eintrat und eine Estersäure,  $C_4H_4N_2 \cdot (CO_2CH_3)_3(CO_2H)$ , erhalten wurde.

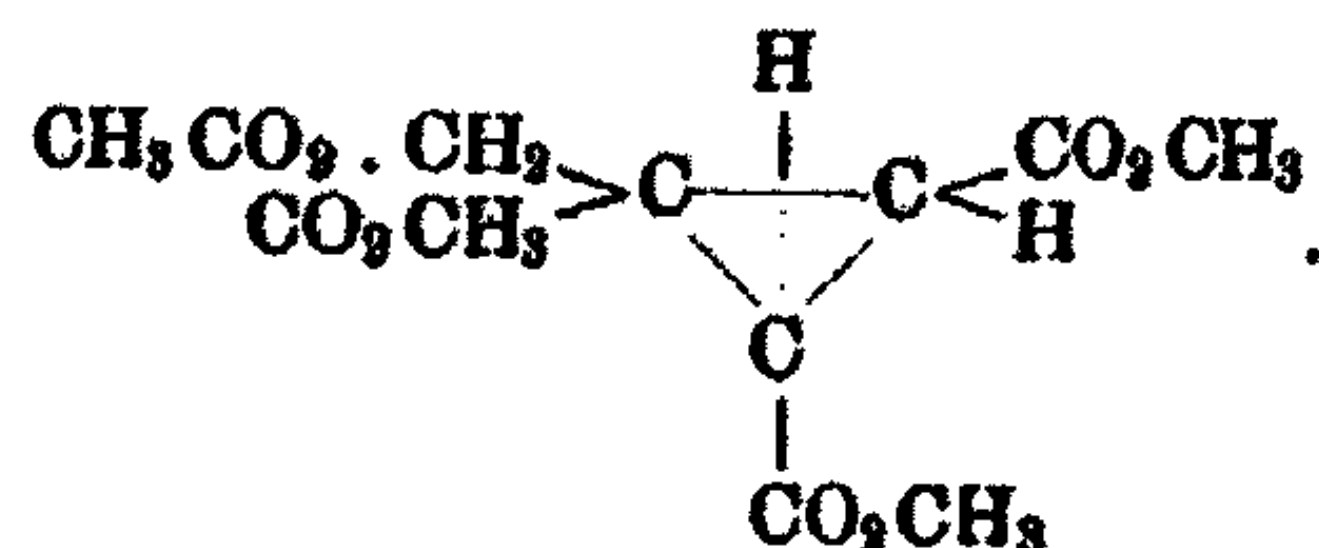
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O_8$ .

Procente: C 48.71, H 4.63, N 9.27.

Gef. » » 48.09, » 4.77, » 9.48.

Schmp. 167°. Krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln. Die wässrige Lösung besitzt saure Reaction; der Körper löst sich ferner in Soda unter Aufbrausen.

Trimethylen-*cis*-3-*trans*-1.2-tricarbonensäure-*cis*-1-essigsäuremethylester,



20 g reiner Pyrazolintricarbonessigsäureester, Schmelzpunkt 104°, werden im Wood'schen Metallbad drei Stunden bei 160—190° und 40 mm Quecksilberdruck digerirt und nach vollständiger Abspaltung des Stickstoffs fractionirt. Bei 210—215° und 40 mm Quecksilberdruck gehen 14.7 g eines farblosen Oeles über, welches sehr allmählich krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether leicht löslich; wird aus sehr viel kochendem Ligroin (100 Theile) zunächst als Oel erhalten, welches sich in Drusen, aus flachen Prismen zusammengesetzt, verwandelt. Schmelzpunkt 67°.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}O_8$ .

Procente: C 50.00, H 5.56.

Gef. » » 50.06, » 5.58.

Genau dasselbe Product entsteht bei der Stickstoffabspaltung aus dem stereoisomeren Pyrazolintricarbonessigsäureester, Schmp. 153°. Von der Configuration dieses Trimethyltricarbonessigesters war bereits in der Einleitung die Rede.

Verseifung durch Natronlauge. Beim Kochen des Trimethyltricarbonessigesters mit Aetznatron tritt baldigst Braunfärbung ein. Dem concentrirten und angesäuerten Product entzieht Aether eine Säure, die beim Abdestilliren desselben erst als Oel, dann als glasharte, durchsichtige, in Wasser ausserordentlich lösliche Masse zurückbleibt. Nur beim freiwilligen Verdampfen geringer Mengen der



Aetherlösung bilden sich drusig angeordnete Kryställchen, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung ausgeschlossen war. Die Substanz ist, wie das Ergebniss der Verseifung mit Natriumcarbonat sicher schliessen lässt, eine Oxyglutaessigsäure. — Zu ganz ähnlichem Resultat gelangt man durch Kochen des Esters mit Barytwasser. — Auch Erhitzen der glasartigen Säure im Vacuum führte zu keinem günstigen Product. Das Destillat, sehr wenig, erstarrt zwar krystallinisch, ist aber nur äusserst schwierig umzukrystallisiren.

Verseifung durch Soda. Wird der Ester 30 Stunden mit viel Natriumcarbonatlösung (spec. Gew. 1.1) auf 65° erwärmt, wobei gelbgrüne Färbung auftritt, sodann neutralisirt, unveränderte Substanz ausgeäthert, endlich eingedampft und angesäuert, so nimmt Aether eine Substanz auf, welche aus der concentrirten Lösung durch allmählichen Ligroinzusatz in kleinen farblosen Drusen ausgeschieden wird. Auf gleichem Wege nochmal umkrystallisirt, schmilzt sie unzersetzt bei 190° und ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8O_6$ .

Procente: C 44.68, H 4.26.

Gef. » » 44.26, » 4.30.

Die Verbindung bedarf zur Neutralisation mehr Normalnatronlauge als eine Dicarbonsäure, weniger aber als einer dreibasischen Säure ihrer Zusammensetzung entspricht. Beim zweistündigen Kochen ihrer neutralen Lösung mit 10 ccm Normalnatronlauge verschwindet aber ein beträchtlicher Theil des Alkalis, so dass der Gesamtverbrauch an Base dann genau auf eine Tricarbonsäure stimmt.

| Aciditätsbestimmung                                     | ccm Normalnatronlauge |          |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|----------|
|                                                         | I.                    | II.      |
| Ber. für die Lactonsäure $C_5H_6O_2(CO_2H)_2$ . . . . . | 3.0                   | 2.8 pCt. |
| » » » Oxysäure $C_4H_5(CO_2H)_3$ . . . . .              | 4.5                   | 4.3 »    |
| Gef. bei directem Titriren . . . . .                    | 3.5                   | 3.4 »    |
| » nach Kochen mit Natronlauge . . . . .                 | 4.2                   | 4.2 »    |

Die Substanz ist demnach als Lactonsäure zu betrachten, welche beim Titriren mit Natronlauge schon in der Kälte theilweise, beim Kochen mit Alkali aber vollständig in die Oxysäure übergeht.

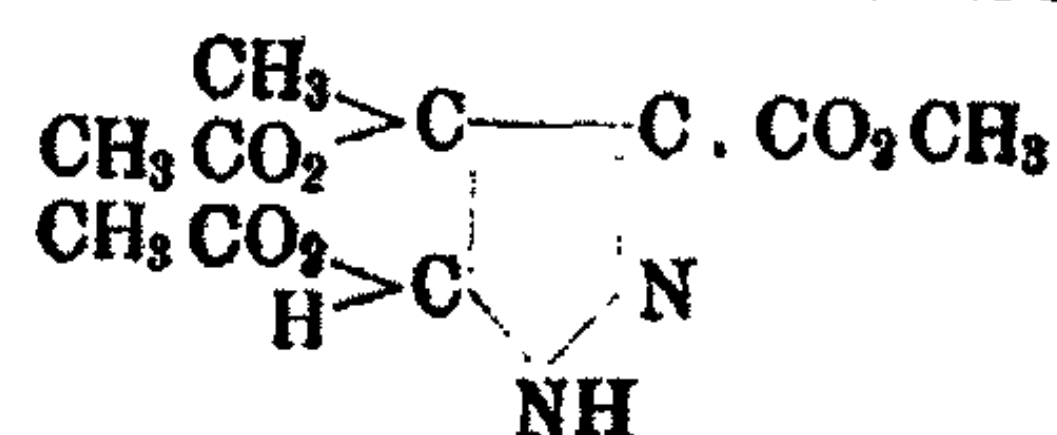
162. Eduard Buchner und Hans Dessauer: Einwirkung von Diazoessigestern auf ungesättigte Säureester.

(Eingegangen am 22. März.)

VI. Citraconsäureester und Diazoessigestern<sup>1)</sup>.

10 g Citraconsäuremethylester (Fraction 112—116° bei 25 mm Quecksilberdruck) werden mit 7.5 g Diazoessigmethylester (statt theoretisch 6.5 g) am Rückflusskühler im Oelbad bei allmählich steigender Temperatur von 60—120° erhitzt, im Ganzen 3 Stunden. Die Stickstoffentwicklung ist dabei nicht sehr bedeutend. Man erhält ein rötlich gelbes Oel, das nach Wochen langem Stehen, am besten auf Aussaat hin, das krystallisirte Additionsproduct ausscheidet, höchstens 30 pCt. der Theorie. Die Mutterlauge liefert beim Destilliren im Vacuum zunächst unveränderten Citraconester zurück, dann unter Stickstoffabspaltung beträchtliche Mengen des unten beschriebenen Trimethylenderivates.

Methylpyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester,



Schmp. 86°. Die Stellung der Methylgruppe ist unbekannt. Aus concentrirter Aetherlösung bilden sich ziemlich grosse, zu Drusen vereinigte Prismen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ .

Procente: C 46.51, H 5.43, N 10.85.

Gef. » » 46.49, » 5.53, » 11.02.

Die Theorie lässt zwei stereoisomere Verbindungen dieser Zusammensetzung voraussehen. Der Versuch auf dem gleichen Wege wie bei Pyrazolintricarbonsäureester (s. d. vorhergehende Abhandlung) zur zweiten Modification zu gelangen, ergab nur ein unter keinen Umständen, auch nicht nach Aussaat des Ausgangsproductes, erstarrendes Oel. Es ist wahrscheinlich, dass dasselbe die stereoisomere Verbindung repräsentirt.

Methyltrimethylen-tricarbonsäuremethylester. Zur Stickstoffabspaltung wird das Additionsproduct bei 25 mm Quecksilberdruck eine Stunde auf 170—190° erhitzt. Bei darauf folgendem Fractioniren geht zwischen 170 und 180° (30 mm Druck) ein farbloses, völlig erstarrendes Oel über. Wird aus kochendem Wasser, Aether, Ligroin oder aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, flachen Nadeln erhalten. Schmp. 77°.

<sup>1)</sup> vergl. die vorhergehende Abhandlung.

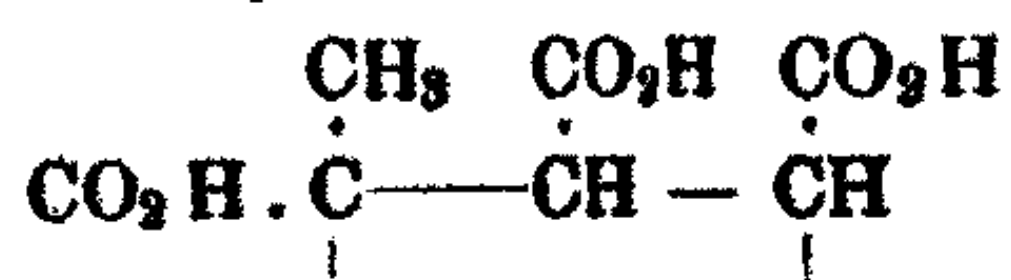
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_6$ .

Procente: C 52.18, H 6.09.

Gef. » » 51.83, » 6.28.

Die Beständigkeit des Esters gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda im Vereine mit der procentischen Zusammensetzung beweist seine Natur als Trimethylenderivat. Die Verseifung mit kochender Natronlauge führt zu

Methyltrimethylen-1, 2, 3-tricarbonsäure,



Scheidet sich bei sehr weitem Concentriren der Aetherlösung als harte Krystallkruste ab. Oder besser wird langsam Ligroin zugesetzt, wodurch farblose Wäzchen erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8O_6$ .

Procente: C 44.68, H 4.26.

Gef. » » 44.42, » 4.36.

Schmp.  $191^\circ$  ohne Zersetzung. Ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig. Es sind drei stereoisomere Verbindungen dieser Constitution denkbar. Dass in dem vorliegenden Falle zwei Carboxyle auf einer Seite der Ringebene sich befinden, darauf deutet das Verhalten beim Erhitzen hin; es destillirt dabei ein farbloses, bald erstarrendes Oel, wahrscheinlich das Anhydrid.

Die Säure bedarf beim Titriren mit Normalnatronlauge zur Neutralisation genau die drei Carboxylen entsprechende Menge des Alkalis und die Basicität ändert sich beim Kochen mit Natronlauge, wie ein genauer Versuch bewies, durchaus nicht.

| Aciditätsbestimmung                     | ccm Normalnatronlauge |          |
|-----------------------------------------|-----------------------|----------|
|                                         | I                     | II       |
| Ber. für $C_4H_5(CO_2H)_3$ . . . . .    | 3.8                   | 3.5 pCt. |
| Gef. bei directem Titriren . . . . .    | 3.5                   | 3.5 »    |
| » nach Kochen mit Natronlauge . . . . . | —                     | 3.5 »    |

Die Substanz kann demnach keine Lactonsäure, sondern nur ein Trimethylenderivat sein.

Oxydationsversuche behufs Verwandlung der Methylgruppe in Carboxyl wurden mit Permanganat und mit Salpetersäure angestellt. Erstere, in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad ausgeführt, lieferten nach 20stündigem Erhitzen mehr als 50 pCt. des Ausgangsmaterials unverändert wieder zurück (die Aciditätsbestimmung I ist mit so wiedergewonnener Säure angestellt). An Permanganat war etwa der vierte Theil der Theorie verbraucht worden. Vielleicht ist die Isolirung der gesuchten Tetracarbonsäure nur an deren ungünstigen, die Aetherextraction erschwerenden Eigenschaften gescheitert. — Eine



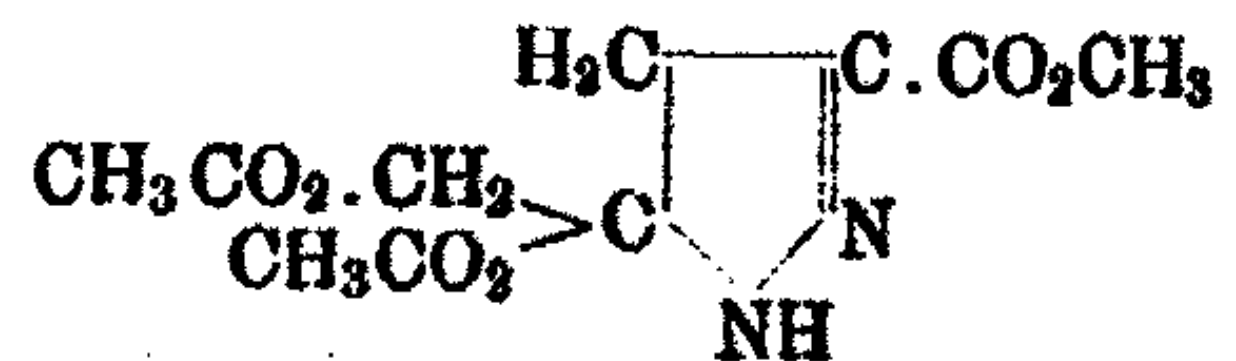
kleine Menge der Methyltrimethyletricarbonsäure wurde ferner 6 Stdn. mit verdünnter Salpetersäure gekocht und die resultierende Säure mittels schwer löslichen Bleisalzes isolirt. Sie schmilzt unzersetzt bei  $191^{\circ}$ . Ausser dem Nachweis, dass nicht etwa Oxalsäure vorliegt — das Product löst sich in warmer conc. Schwefelsäure zwar auch farblos, aber ohne jede Gasentwicklung — konnte die Substanz vorläufig nicht näher charakterisirt werden. Vielleicht stellt sie das Ausgangsproduct vor.

163. Eduard Buchner und Hans Dessauer:  
Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester.  
(Eingegangen am 22. März.)

VII. Itaconsäureester und Diazoessigester<sup>1)</sup>.

Itaconsäuremethylester (Fraction von  $115-120^{\circ}$  bei 25 mm Quecksilberdruck) und die Diazoverbindung, in molecularen Mengen gemischt, vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dass Wärmebildung zu bemerken wäre. Nach mehrwöchigem Stehen ist das Oel fast farblos und sehr dickflüssig geworden; es erstarrt meist von selbst zu einem festen Kuchen und darf die Ausbeute an krystallisirtem Product als eine sehr gute bezeichnet werden. Dasselbe, aus Aether oder kochendem Wasser umkrystallisirt, ist reiner.

Pyrazolindicarbonessigsäuremethylester,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ .

Procente: C 46.51, H 5.43, N 10.85.

Gef. » » 46.55, 46.30, » 5.78, 5.50, » 10.87, 11.19.

Schmelzpunkt  $91^{\circ}$ . Bildet farblose, sammtartige, verfilzte Nadelchen. Wahrscheinlich werden die beiden nicht substituirtten Wasserstoffatome an Kohlenstoffatom (4) gebunden sein; entsprechende Constitution besitzt wenigstens das Additionsproduct zwischen Acrylester und der Diazoverbindung, der Pyrazolin-3.5-dicarbonester<sup>2)</sup>, und beide Substanzen zeigen sehr grosse Analogie (Bildung schon in der Kälte, Zerfall bei der Stickstoffabspaltung in einen gesättigten und einen ungesättigten Ester). Ist stellungsisomer mit Pyrazolintricarbonessig-

<sup>1)</sup> Vergl. die beiden vorhergehenden Abhandlungen.

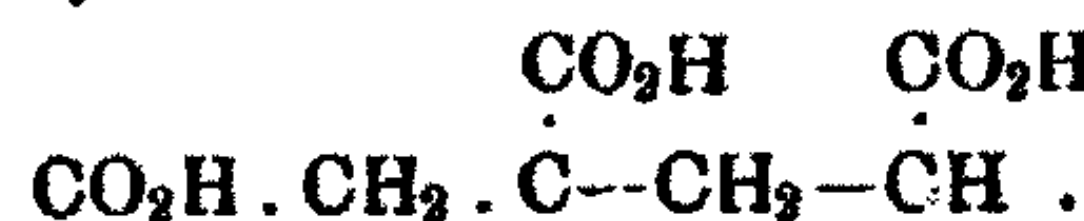
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 273, 233.

ester (s. vorhergehende Mittheilung). Infolge der Anwesenheit einer Methylengruppe im Ringe enthält aber letzterer hier nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Dementsprechend konnte die Verbindung durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung nicht umgelagert werden; neben sehr wenig eines nicht näher untersuchten Products wurde die Hauptmenge des Esters unverändert wieder gewonnen.

Beim Erhitzen des Pyrazolindicarbonessigesters eine Stunde im Vacuum auf etwa 160–180° (35 mm Druck) entweicht aller Stickstoff; es destillirt hernach zwischen 190 und 200° ein hellgelbes Oel, welches stickstofffrei ist und auch nach zweijährigem Stehen keine Krystalle abscheidet. In Sodalösung suspendirt, entfärbt die Verbindung Permanganat schon in der Kälte in grosser Menge. Untersucht ist nur das Verseifungsproduct durch Kochen mit wässriger Natronlauge; man erhält dabei ein Gemenge einer gesättigten Säure, die sich vom Trimethylen ableitet, mit einer ungesättigten. Erstere ist in Aether bedeutend schwerer löslich und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren daraus nahezu rein erhalten werden. Zur vollständigen Trennung wird aber am besten die warme Lösung der Säure in Soda mit Permanganat versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Nach Zusatz von schwefliger Säure, Neutralisiren, Eindampfen und Ansäuern entzieht Aether das vollkommen reine Product.

Die ungesättigte Säure konnte infolge ihrer grossen Löslichkeit in Aether und Wasser nicht gefasst werden. Voraussichtlich ist sie mit der gesättigten Säure isomer, etwa eine Glutaconessigsäure.

Trimethylen-1.2-dicarbon-1-essigsäure,



Diese Substanz, auf die eben beschriebene Weise gewonnen, scheidet sich aus concentrirter Aetherlösung als farblose, harte Krystallkruste aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ .

Procente: C 44.68, H 4.26.

Gef. » » 44.70, » 4.46.

Schmilzt bei 212° unter Aufschäumen und Gelbfärbung, nachdem bereits bei 180° Beginn einer Zersetzung zu bemerken ist. Entfärbt bei Gegenwart von Soda auch geringe Spuren von Permanganat nicht. Beim Titiren mit Normalnatronlauge wird die drei Carboxylen entsprechende Menge der Base neutralisirt; hierin tritt auch nach längerem Kochen mit überschüssigem Aetznatron keine Aenderung ein.

| Aciditätsbestimmung                                              | ccm Normalnatronlauge |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$ . . . . . | 5.1 pCt.              |
| Gef. bei directem Titiren . . . . .                              | 5.2 »                 |
| Gef. nach Kochen mit Natronlauge . . . . .                       | 5.2 »                 |

Die Verbindung muss demnach als eine Trimethyldicarbon-essigsäure aufgefasst werden. Sie ist stellungsisomer zu der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Methyltrimethylentricarbon-säure; die Theorie lässt ferner zwei stereochemisch isomere Körper dieser Constitution voraussehen; welches der beiden Isomeren hier vorliegt, ist nicht entschieden.

164. Eduard Buchner: Notiz über *cis*-Glutaconsäure.

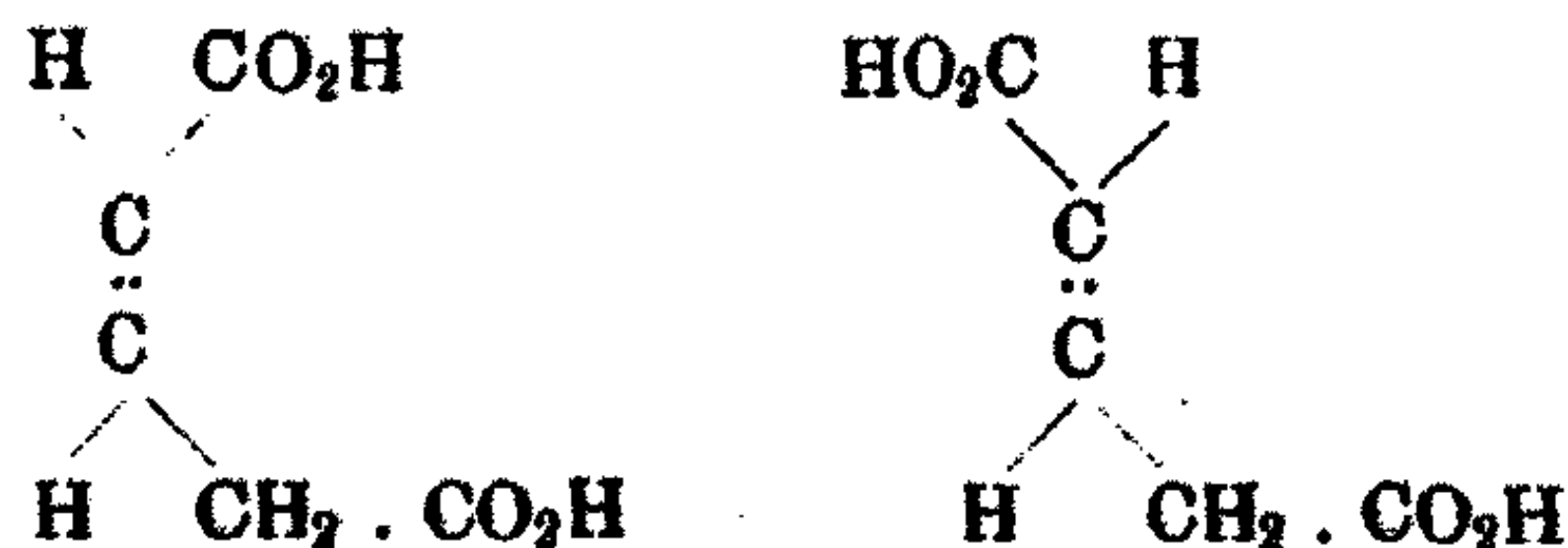
[Aus dem chem. Labor. d. Acad. d. Wiss. zu München, vollendet im chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. März.)

In der dritten Auflage von Beilstein's Handbuch Bd. 1, S. 713 wird der gewöhnlichen, auf verschiedenen Wegen darstellbaren Glutaconsäure, Schmp. 132 — 134°, die von mir aus Pyrazolon-3.5-dicarbon-säureester erhaltene<sup>1)</sup>, ebenfalls als Glutaconsäure bezeichnete Substanz, Schmp. 138°, in gewissem Grade gegenüber gestellt, obwohl auch letztere bei der Reduction Glutarsäure liefert.

Bei directem Vergleiche der Verbindung, Schmp. 138°, mit nach dem ältesten der bekannten Verfahren, aus Chloroform und Natrium-malonat<sup>2)</sup> synthetisch hergestellter Glutaconsäure hat sich die vollkommene Identität dieser Substanzen ergeben. Die reine Glutaconsäure schmilzt, im langhalsigen Schwefelsäurekölbchen sehr rasch erhitzt bei 138°, sonst bei 136 — 137°, nur bei aussergewöhnlich langsamem Anwärmen bei 134°.

Im Anschluss hieran wurde die Frage über die Configuration dieser Glutaconsäure zur Entscheidung gebracht. Von den zwei Formeln



kommt ihr die erstere zu, sie ist *cis*-Glutaconsäure, da sie bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Anhydrid liefert, welches durch Sodalösung in der Kälte in das Natronsalz des Ausgangsproductes zurückgeführt wird<sup>3)</sup>.

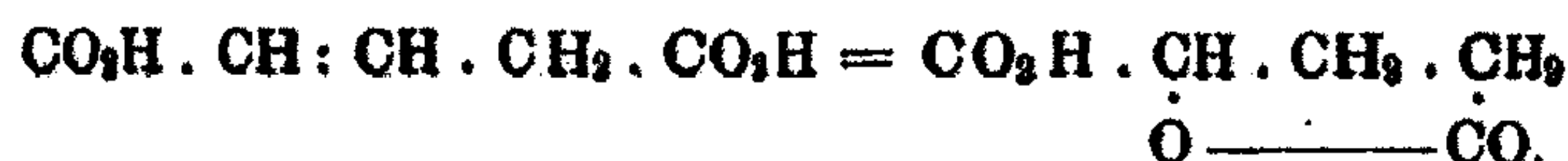
<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 703.

<sup>2)</sup> Conrad und Guthzeit, Ann. d. Chem. 222, 251.

<sup>3)</sup> Die Annahme von Brühl (diese Berichte 24, 3411), Glutaconsäure werde kein Anhydrid bilden, ist demnach nicht richtig.



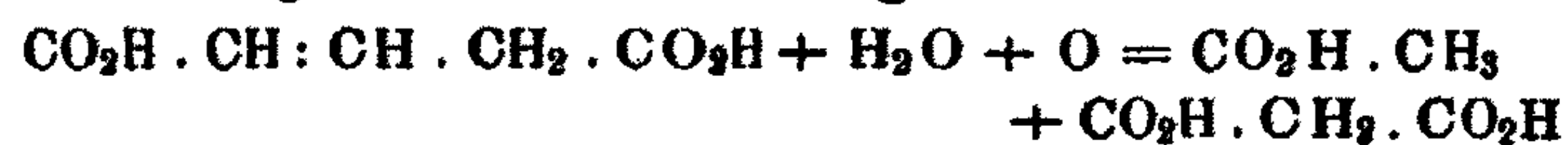
Glutaconsäure muss sich vermuthlich in eine  $\gamma$ -Lactonsäure verwandeln lassen:



Dass ein solcher Uebergang in der That möglich ist, dafür giebt die beim Erhitzen der Glutaconsäure auf etwa 160° ohne Gasentwicklung auftretende kirschrothe Farbe eine Andeutung. Beim Uebergang einer  $\gamma$ ,  $\delta$ -ungesättigten Säure in das isomere  $\gamma$ -Lacton haben Fittig und Rasch <sup>1)</sup> plötzliche Rothfärbung beobachtet.

Nachdem die Configuration der vorliegenden Glutaconsäure erkannt war, wurden einige Vorversuche angestellt, sie in die stereoisomere Verbindung überzuführen. Die Säure konnte aber nach mehrmaligem Erwärmen und Eindampfen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure stets unverändert wieder gewonnen werden.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wird die *cis*-Glutaconsäure in Analogie zu den übrigen ungesättigten Fettsäuren gespalten. Sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von den isomeren Trimethylen-dicarbon-säuren, über deren Verhalten demnächst in Ann. d. Chem. berichtet werden soll. 2.5 g *cis*-Glutaconsäure lieferten, mit Aetzkali 40 Min. bei 240° geschmolzen, beim Wasserdampfdestilliren nach Ansäuern mit Schwefelsäure von flüchtigen Fettsäuren nur Essigsäure und zwar 1.5 g, während die Gleichung:



nur 1.1 g verlangt. Offenbar zerfiel bei der Operation auch ein Theil der Malonsäure noch weiter. Die flüchtigen Fettsäuren wurden dabei durch partielles Ansäuern in drei Fractionen übergetrieben und auf Silbersalz verarbeitet.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOAg}$  Procente: Ag 64.67.

Gefunden I. Fraction: » 64.54.

» II. » » 64.57.

» III. » » 64.57.

Nach Entfernung der flüchtigen Säure, Neutralisiren und Einengen des Rückstandes und abermaligem Ansäuern entzog Aether eine geringe Menge einer flüchtigen, krystallisirenden Säure, welche indess in Folge ihrer höchst ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nicht völlig gereinigt werden konnte; es war voraussichtlich Malonsäure.

#### *cis*-Glutaconsäureanhydrid.

Glutaconsäure wird mit der achtfachen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler 40 Minuten gekocht und dann der Ueberschuss des Chlorides durch Eindampfen schliesslich im Vacuum entfernt. Der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 126.

erstarrte Rückstand, durch Auslaugen mit kaltem Aether von einer röthlichen, schmierigen Substanz befreit, krystallisirt aus Aether in flachen, schwach gelblichen Nadeln, die sich allmählich grünlich färben.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4O_3$ .

|           |         |         |
|-----------|---------|---------|
| Procente: | C 53.57 | H 3.57  |
| Gef. »    | » 53.39 | » 3.81. |

Schmelzpunkt  $87^\circ$ . Die Verbindung löst sich in Soda unter Aufbrausen. Nach Erwärmen und Ansäuern entzieht Aether eine krystallisirende Säure, welche bei  $137-138^\circ$  schmilzt und in alkalischer Lösung Permanganat augenblicklich entfärbt; unzweifelhaft dieselbe Glutaconsäure, von welcher ausgegangen wurde.

#### 165. Robert Hirsch: Zur Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch-activen Modificationen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich eine Reihe von Salzen des Zimmtsäuredibromids sowohl mit einfacheren aromatischen Basen (Anilin, Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin und Piperidin) als mit optisch-activen Alkaloiden (Cinchonin, Brucin, Conchinin, Cinchonidin u. A.<sup>1)</sup>) untersucht. Die Absicht bei dieser Arbeit ging dahin:

1. zu sehen, ob auch nicht optisch-inactive Basen eine Zerlegung des inactiven Zimmtsäuredibromids in die activen Componenten zu bewerkstelligen vermöchten, wenn nicht an sich, so
2. etwa dadurch, dass eine kleine Menge ihres Salzes mit der activen Säuremodification in die Salzlösung eingeimpft wird;
3. ob und welche andere Alkaloide sich zur Trennung eignen, und etwa mit Vortheil an Stelle des wegen seiner Giftigkeit für die Laboratoriumspraxis nicht sehr angenehmen Strychnins<sup>2)</sup> Verwendung finden könnten.

Die Untersuchung hat ergeben, dass vom Zimmtsäuredibromid eine grosse Zahl meist schön krystallisirter, oft messbarer, Salze erhältlich ist. Die Salze der obengenannten Basen sind meist so zusammengesetzt, dass auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Base auch dann kommt, wenn

<sup>1)</sup> Die Salze von Nicotin, Morphin, Narcotin, Chinin und Cocaïn krystallisirten entweder nicht oder mangelhaft, und wurden daher nicht näher untersucht.

<sup>2)</sup> L. Meyer, diese Berichte 25, 3121; Liebermann, diese Berichte 26, 245, 285, 1662; Liebermann und Hartmann, daselbst 26, 1664.

letztere wie bei den in Rede stehenden Alkaloiden 2 Stickstoffatome enthält und selbst wenn die Menge der Säure beträchtlich über das Verhältnis 1 : 1 hinaus angewendet wird. Nur beim Pyridin wurde ein saures Salz, beim Toluidin und Piperidin ausser den neutralen auch die sauren Salze aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base beobachtet.

Eine Trennung des Zimmtsäuredibromids in die optisch Activen durch Aussäen aus optisch-activer Säure dargestellten Salzes gelang bei Anwendung optisch-inactiver Basen nicht. Es kann dabei allerdings nicht behauptet werden, dass diese Versuche, bei denen immer viel auf das Treffen günstiger Verhältnisse ankommt, bereits erschöpfend durchgeführt wären.

Von den optisch-activen Alkaloiden bewirkte eine ganze Anzahl die Zerlegung mehr oder weniger gut.

Das Cinchonin, über welches in der Zwischenzeit bereits Erlenmeyer<sup>1)</sup> Mittheilung gemacht hat, gab nur den von diesem Chemiker bereits angegebenen, nicht besonders günstigen Erfolg. Besser verhielt sich das Brucin; sehr gute Resultate lieferte aber das Cinchonidin, so dass mittels desselben bei der Billigkeit und Ungiftigkeit des Materials die oben erwähnte Schwierigkeit für die vorliegende Säure behoben ist. Zugleich stellte es sich heraus, dass das optische Vorzeichen des angewendeten Alkaloids keineswegs die Ausscheidung des Salzes der Säure von entgegengesetztem Vorzeichen bedingt, vielmehr auch häufig der umgekehrte Fall eintritt. So scheidet das stark linksdrehende Cinchonidin in Benzollösung das Salz der linksdrehenden Säure zuerst aus. Die Anreicherung des Drehungsvermögens wurde zum Theil durch wiederholte partielle Salzbildung, wie sie Liebermann mit so grossem Erfolg mittels Strychnin bewerkstelligt hat, ausgeführt, zum Theil auch nach dem Vorgang von Erlenmeyer durch Umkrystallisiren oder Auskochen der Salze mit Alkohol oder Benzol. Das von Liebermann angegebene Maximaldrehungsvermögen der Säure konnte nicht überschritten werden.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens und für die Analyse wurden die Salze stets aus Alkohol resp. Benzol umkrystallisirt, was sie gut vertragen.

Bei allen Versuchen wurde ausser der Elementaranalyse die quantitative Zerlegung der Salze in die Säure und Base in der von Liebermann angegebenen Weise vorgenommen; die zu polarisirende Säure wurde stets auf ihr Freisein von Alkaloid geprüft. Die Salze der optisch-activen Säuren glichen in allen Fällen denen der activen Säuren sehr, und zeigten namentlich die gleichen Schmelzpunkte resp. Zersetzungspunkte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1659.



Die Salze des Zimmtsäuredibromids mit den nachstehenden inactiven Basen wurden aus absolut alkoholischer Lösung erhalten mit Ausnahme des Anilinsalzes, welches aus Benzollösung dargestellt wurde; ferner wurde das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylaminsalz aus Benzol umkrystallisirt.

Ausser dem Mischungsverhältniss von Säure und Base spielt die Menge des Lösungsmittels eine grosse Rolle für die Gewinnung der Salze. Im Allgemeinen wurde bei der Darstellung so verfahren, dass Säure und Base jede für sich in dem in der Kälte erreichbaren Minimum von Alkohol resp. Benzol gelöst wurden.

Die näheren Details bezüglich der Menge des Lösungsmittels, der davon abhängigen Menge des ausgeschiedenen Salzes, der Krystallmessungen der Salze u. dergl. werde ich in meiner Dissertation angeben.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Anilin,  
 $C_6H_5NH_2, C_9H_8Br_2O_2$ .

In Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht lösliche Nadeln vom Schmp.  $112^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 44.88, H 3.74, N 3.49.  
 Gef. » » 44.7, » 4.02, » 3.56.

Bei der Zerlegung gefunden:

Ber. Procente: Säure 76.8, Base 23.2.  
 Gef. » » 76.7, » 23.1.

Neutrales Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures *p*-Toluidin,  
 $C_6H_4CH_3NH_2, C_9H_8Br_2O_2$ .

Aus gleichen Molekülen von Säure und Base in absolutem Alkohol. Mikroskopische Kryställchen vom Schmp.  $130^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 46.26, H 4.09, N 3.37.  
 Gef. » » 45.96, » 4.38, » 3.32.

Die Zerlegung ergab:

Ber. Procente: Säure 74.2, Base 25.8.  
 Gef. » » 74.1, » 25.7.

Saures phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures *p*-Toluidin,  
 $C_6H_4CH_3NH_2, (C_9H_8Br_2O_2)_2$ ,

aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base in absolut. Alkohol. Schmelzpunkt  $133^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 44.24, N 1.93.  
 Gef. » » 44.15, » 2.18.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 85.2, Base 14.8.  
 Gef. » » 85.0, » 14.7.

**Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Chinolin,  $C_9H_7N, C_9H_8Br_2O_2$ .**

Grosse durchsichtige Krystalle, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind und bei  $118^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 36.6, N 3.2.  
Gef. » » 36.03, » 3.08.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 70.5, Base 29.5.  
Gef. » » 70.4, » 29.4.

**Saures phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Pyridin,  
 $C_5H_5N, (C_9H_8Br_2O_2)_2$ .**

Rhombische, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht lösliche Krystalle vom Schmp.  $138^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 39.71, Br 46.04, H 3.02.  
Gef. » » 39.66, » 45.93, » 3.19.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 88.6, Base 11.4.  
Gef. » » 88.5, » 11.2.

**Neutrales phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Piperidin,  
 $C_5H_{11}N, C_9H_8Br_2O_2$ .**

In Alkohol leicht, in Aether, Benzol schwer lösliche, messbare Krystalle, welche unter Zersetzung bei  $120^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 40.71.  
Gef. » » 40.58.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 78.4, Base 21.6.  
Gef. » » 78.3, » 21.5.

**Saures phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Piperidin,  
 $C_5H_{11}N, (C_9H_8Br_2O_2)_2$ .**

Wenn 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base in absolut. Alkohol zusammengebracht werden, bildet es sich in grossen messbaren Krystallen, welche in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich sind und bei  $125^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 39.37, H 3.85, Br 45.64.  
Gef. » » 39.36, » 3.95, » 45.50.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 87.87.  
Gef. » » 87.45.

**Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures  $\alpha$ -Naphtylamin,  
 $C_{10}H_7NH_2, C_9H_8Br_2O_2$ .**

Aus Alkohol in mikroskopischen Kryställchen erhalten, aus Benzol umkrystallisirt; in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Schmp.  $115^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 35.47, N 3.1.  
Gef. » » 35.27, » 3.2.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures  $\beta$ -Naphthylamin,  
 $C_{10}H_7NH_2, C_9H_8Br_2O_2$ .

Theilt die Eigenschaften mit dem  $\alpha$ -Salze, nur liegt der Schmelzpunkt bei  $142^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 35.47, N 3.10.  
Gef. » » 35.22, » 2.97.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Cinchonin,  
 $C_{19}H_{23}N_2O, C_9H_8Br_2O_2$ .

1 Mol. Base und 1 Mol. Säure in absolut alkoholischer Lösung als das günstigste Verhältniss zusammengebracht, ergaben durch Zerlegung des ausgeschiedenen Salzes eine Säure von  $\alpha_D = -16.1$ . Da Erlenmeyer (l. c.) damals seine mit der gleichen Base ausgeführten Versuche veröffentlichte, habe ich die weitere Untersuchung unterlassen.

Analyse des Salzes: Ber. Procente: N 4.65, Br 26.57.  
Gef. » » 5.37, » 26.46.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Brucin,  
 $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_9H_8Br_2O_2$ .

Bei Anwendung gleicher Moleküle Base und Säure bleibt die Drehung der Säure schwach ( $\alpha_D = +13.5^\circ$ ), daher wurden 10 g Bruoin und 13.2 g Zimmtsäuredibromid in zusammen 280 ccm absolutem Alkohol gelöst angewendet, welches Verhältniss 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Base entspricht; nach 24 Stunden war  $\frac{1}{4}$  der Gesamtsäure als Brucinsalz ausgeschieden und damit die Krystallisation beendet. Die aus diesem Salze frei gemachte Säure zeigte eine Drehung von  $\alpha_D = +21.1$ .

Durch Umkrystallisiren des Salzes aus absolutem Alkohol konnte die + Säure in hohem Masse angereichert werden, so dass nach 3 Fractionen die höchst drehende Rechtsäure erhalten wurde, dabei hatten die einzelnen Krystallisationen ergeben:

- |                                                 |
|-------------------------------------------------|
| I. Krystallisation Säure von $\alpha_D = +35$ . |
| II. » » » + 54.5.                               |
| III. » » » + 64.                                |

Die messbaren Krystalle des Brucinsalzes sind in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht, in Aether unlöslich und schmelzen bei  $88^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 54.47, H 5.57, N 3.63, Br 20.75.  
Gef. » » 54.57, » 5.82, » 3.92, » 20.57.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 39.8, Base 60.2.  
Gef. » » 39.6, » 60.3.



Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Conchinin,

Aus absolutem Alkohol in wasserhellen Krystallen, welche in kaltem Alkohol schwer, desgleichen in Aether, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich sind und bei  $110^\circ$  schmelzen. Trotz des rechtsdrehenden Alkaloïds krystallisirt immer das Salz der rechtsdrehenden Säure aus. Die höchst beobachtete Drehung betrug indess nur  $\alpha_D = +9.56$ .

Das Conchinin ist daher für die Zerlegung des Zimmtsäuredibromids wenig geeignet.

Analyse: Ber. Procente: Br 25.31, N 4.43.

Gef. » » 25.18, » 4.64.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 48.7.

Gef. » » 47.5.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Cinchonidin,

Die günstigsten Verhältnisse sind die äquimolecularer Mengen von Säure und Base.

Von 23 g Zimmtsäuredibromid (1 Mol.) und 23 g Cinchonidin (1 Mol.) gelöst in zusammen 500 ccm Benzol, waren nach 24 Stdn. 30 g Salz auskrystallisirt, dessen Säure eine Drehung von  $\alpha_D = -14.4$  zeigte.

20 g dieses Salzes ergaben nach 5maligem Auskochen mit je 100 ccm Benzol 7 g Zimmtsäuredibromid von der Drehung  $\alpha_D = -54.6$ ; 3.7 g dieser Säure mit 3.9 g Cinchonidin in 250 ccm Benzol noch einmal angesetzt, lieferten nach 3maligem Auskochen 2.6 g Salz, welches nach der Zerlegung 1.2 g Säure von der Drehung  $\alpha_D = -63.6$  ergab.

Der grosse Werth des Auskochens mit Benzol für die Steigerung des Drehungsvermögens der Säure ist hieraus ersichtlich. Man erreicht die höchste Drehung der Linkssäure in 2 Absätzen; namentlich für die Gewinnung der Linkssäure ist das Cinchonidin daher vorzüglich geeignet.

Das Salz krystallisirt in feinen Nadeln, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei  $120^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 26.59, N 4.65.

Gef. » » 26.42, » 4.8.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 51.1, Base 48.8.

Gef. » » 51.0, » 48.5.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

166. H. Finkenbeiner: Ueber optisch-actives Zimmtsäuredichlorid.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

Im Anschluss an die Mittheilung »Ueber optisch-actives Zimmtsäuredichlorid«<sup>1)</sup> folgen hier über das Endergebniss der Untersuchung einige Angaben.

Nach vielen Vorversuchen wurde das Verhältniss von Säure, Strychnin und Alkohol gegenüber dem in der früheren Abhandlung angeführten dahin abgeändert, dass nicht auf 2 Mol. Säure 1 Mol. Strychnin, sondern von beiden je 1 Mol. bei geringem Ueberschuss an Säure angewandt wurde. Als besonders zweckmässig erwies sich z. B. der Ansatz: 45 g Säure, 40 g Strychnin und 500 ccm Alkohol (von 99.5 pCt). Hierbei schied sich nach circa 40stündigem Stehen so viel Strychninsalz in sehr gut ausgebildeten Krystallen ab, dass nach Zerlegung desselben ca.  $\frac{1}{3}$  des angewandten Zimmtsäuredichlorids an hochpolarisirender Säure gewonnen wurde. Letztere hatte bereits das Drehungsvermögen  $\alpha_D = 56^\circ$ , und erreichte nochmals im angegebenen Verhältniss mit Strychnin und Alkohol angesetzt die endgültige Grenze  $\alpha_D = 66.5^\circ$ . Die Strychninsalzmutterlauge der Säure  $\alpha_D = +56$  lieferte als nächst auskrystallisirende Fraction linksdrehende Säure, durchschnittlich  $\alpha_D = -12^\circ$ . Von da ab erfolgten die Ausscheidungen von Strychninsalz viel langsamer und spärlicher als bei der Rechtsäure. Nachdem sich hierauf etwa so viel Salz abgeschieden hatte, dass durch die Zerlegung desselben  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{3}$  der angewandten Säure erhalten werden konnte, wurde die Säure freigemacht und wieder von Neuem mit Strychnin angesetzt; so gelang es auch hier, nach 4 Fractionen zum Höhepunkt  $\alpha_D = -65.9$  zu gelangen.

Bei einigen Versuchen, optisch-active Säuren mit inactiven Basen zu combiniren, um durch Einhängen von Krystallen der so entstandenen activen Salze in Lösungen der betreffenden Basen und nicht drehender Säure actives Material zu erhalten, blieb bis jetzt die Säure der auskrystallisirenden Fractionen stets inactiv, obwohl die verschiedensten Concentrationen der Salzlösungen und auch verschiedene Lösungsmittel angewandt wurden. Besonders geeignet zu diesem Zweck schienen das Anilin- und Chinolinsalz des Zimmtsäuredichlorids, welche beide aus Alkohol ausserordentlich schön krystallisiren, während beim Toluidin- und Pyridinsalz keine gut ausgebildeten Krystalle erhalten werden konnten. Anilin und Chinolin lieferten wie das Strychnin in jedem Verhältniss von Säure zu Base stets das neutrale Salz, wie aus den Zerlegungen des letzteren hervorging und ausserdem durch die Chlorbestimmungen erwiesen wurde.

<sup>1)</sup> C. Liebermann und H. Finkenbeiner, Diese Berichte 26, 833.

Phenyldichlorpropionsaures Anilin,  $C_9H_8O_2Cl_2 \cdot C_6H_7N$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.71.

Gef. » » 22.20, 22.28.

Phenyldichlorpropionsaures Chinolin,  $C_9H_8O_2Cl_2 \cdot C_9H_7N$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.85.

Gef. » » 19.75.

Ausser mit Strychnin wurde die Trennung der beiden optisch-activen Modificationen des Zimmtsäuredichlorids noch mit den optisch-activen Alkaloiden: Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Narcotin, Morphin und Cocaïn versucht, welche aber keine oder nur schlecht krystallisirende Salze lieferten, so dass das Drehungsvermögen der hierdurch erhaltenen Säuren ein äusserst geringes war. Auch das Auskochen der Salze mit verschiedenen Lösungsmitteln führte nicht zum Ziel.

Von den Estern des Zimmtsäuredichlorids wurde der Methyl- und Aethylester dargestellt.

Phenyldichlorpropionsäuremethylester,  $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 30.41.

Gef. » » 30.60.

Beide Ester lassen sich sehr leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die betreffenden alkoholischen Lösungen der Säure erhalten; der Methylester krystallisirt gut und schmilzt bei  $100-101^\circ$ , der Aethylester ist flüssig. Diese Ester sind, aus optisch-inactivem Zimmtsäuredichlorid dargestellt, inactiv. Aus den optisch-activen Säuren sind sie optisch-activ mit dem gleichen Vorzeichen wie die Säure. Aus Säure von  $\alpha_D = +66.5^\circ$  ergab in alkoholischer Lösung: der Methylester die Drehung  $\alpha_D = +61.9$ , der Aethylester  $\alpha_D = +64.1$ .

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

167. Loth. Meyer jun. und Otto Stein: Ueber die Zerlegung der Phenyldibrombuttersäure in ihre optisch-activen Modificationen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Im Anschluss an die erfolgreiche Spaltung der Phenyldibrompropionsäure (Zimmtsäuredibromid) in optisch-active Modificationen<sup>1)</sup> schien es von Interesse, das nächste Homologe dieser Verbindung in der gleichen Richtung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde von

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer jun., Ann. d. Chem. 271, 161; Diese Berichte 26, 1659; Loth. Meyer jun., Diese Berichte 25, 3121; C. Liebermann, Diese Berichte 26, 249, 829, 1662; Liebermann und Hartmann 26, 1664.



uns die Phenylidibrombuttersäure (Phenylisocrotonsäuredibromid) nach den Angaben von Fittig und Jayne<sup>1)</sup>, sowie Obermüller und Schiffer<sup>2)</sup> dargestellt. Sie war, wie zu erwarten, optisch-inactiv. Wegen der geringen Löslichkeit und grossen Giftigkeit des Strychnins verwandten wir zur Trennung Brucin<sup>3)</sup>. Wie bekannt, hat C. Liebermann zur Erzielung der grössten Drehungswerthe der gespaltenen Zimmtsäuredibromide an Stelle der erstangewandten gleichmolecularen Mengen Säure und Strychnin mit Erfolg nur die halb-moleculare Menge Base zur Salzbildung verwandt. Wir haben unsere Versuche sowohl mit gleich-, als auch mit halb-molecularen Mengen Brucin ausgeführt.

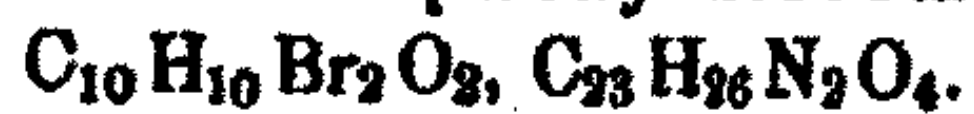
1 Molekül Brucin zu 1 Molekül Säure.

Man löst 1 Mol. Phenylidibrombuttersäure kalt in absolutem Alkohol auf und setzt zu der Lösung 1 Mol. krystallisirtes Brucin ebenfalls in absolutem Alkohol, aber in der Wärme gelöst, nach sorgfältigem Abkühlen zu. Bei der Vereinigung der beiden fast gesättigten Lösungen tritt nach kurzer Zeit eine schwache, bald stärker werdende röthliche Färbung<sup>4)</sup> ein, welche von einer geringen Zersetzung des Dibromids in Folge der Alkalinität der Base herrührt. Durch Reiben mit dem Glasstabe wird die Krystallisation eingeleitet. Wir hielten es für vortheilhaft, die Bildung grosser Krystalle, welche leicht Mutterlange einschliessen konnten, durch mehrfaches Umrühren während der Ausscheidung zu verhindern. Nach 24 Stunden war die Salzausscheidung beendet. Das ausgefallene nahezu farblose Salz wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen im Vacuum etwa dreiviertel der theoretisch möglichen Gesamtmenge.

Die Mutterlauge, welche das leicht lösliche Brucinsalz enthielt, wurde im Luftzuge zur Trockne eingedampft, wobei der Rückstand theilweise krystallisirt erstarrte.

Das zuerst Ausgefallene erwies sich als das

Brucinsalz der Rechtsphenylidibrombuttersäure,



Aus wasserfreiem Alkohol scheidet es sich aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung in glänzenden wasserklaren Stäbchen aus, dieselben ergaben:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 107.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 268, 71.

<sup>3)</sup> Auch das Strychnin bildet mit der Phenylidibrombuttersäure ein krystallisirtes Salz.

<sup>4)</sup> Dieselbe tritt auch bei der Anwendung von Strychnin und Cinchonin auf und ist in ähnlicher Weise von Obermüller und Schiffer (Ann. d. Chem. 268, 68) bei der Einwirkung schwacher Alkalien oder auch nur Wasser auf Phenylisocrotonsäuredibromid beobachtet worden.

Analyse: Ber. Procente: Br 22.35.  
Gef. » » 22.63.

Das Salz ist in Wasser so gut wie unlöslich. Bis 100° erhitzt zeigt es keine Veränderung, beim Steigern der Temperatur färbt es sich braun und schmilzt bei ungefähr 120° unter völliger Zersetzung.

Zur Zerlegung behufs Gewinnung der Säure wird es im Schütteltrichter mit verdünnter Salzsäure übergossen und diese mit Aether überschichtet. Durch anhaltendes Schütteln löst sich nach und nach alles auf; man hebt den ätherischen Auszug der Säure ab und lässt den Aether verdunsten. Der krystallisirte Rückstand ist, wie durch das Ausbleiben der sehr empfindlichen Salpetersäurereaction stets sicher gestellt wurde, frei von Brucin. Durch Umkrystalliren aus absolutem Alkohol wird die Säure in strahlig-verwachsenen Krystallen erhalten.

#### Rechts-Phenyldibrombuttersäure.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ .  
Procente: Br 49.69.  
Gef. » » 49.62.

Die aus dem schwer löslichen Brucinsalz dargestellte Säure zeigt bis auf ihr abweichendes Verhalten im polarisirten Lichte genau dieselben Eigenschaften wie die optisch-inactive Säure.

Für die Polarisation der Säure wurde dieselbe immer in 99.5-procentigem Alkohol gelöst, die Polarisation selbst bei einer Concentration von 14—16 pCt. an activer Substanz ausgeführt.

Gefunden wurde bei dem vorstehenden Versuch das Drehungsvermögen  $\alpha_D = +49.8^\circ$ .

#### Links-Phenyldibrombuttersäure.

Die aus dem in der Mutterlauge vorhandenen leicht löslichen Brucinsalz freigemachte Säure zeigt ebenfalls keinen weiteren Unterschied von der inactiven Säure, als den der optischen Activität, welche in diesem Fall  $\alpha_D = -54.1^\circ$  gefunden wurde. Sie scheidet sich aus Alkohol in strahlig-verwachsenen Krystallen aus, die aber eine röthliche Farbe zeigen, welche von der schon erwähnten Rothfärbung beim Vereinigen der Salzcomponenten herrührt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ .  
Analyse: Ber. Procente: Br 49.69.  
Gef. » » 50.03.

Es war zu vermuthen, dass die gefundenen Drehungswerthe noch keineswegs die Maxima des Drehungsvermögens der Säure darstellen möchten. Dies bestätigten die folgenden Versuche, bei denen die Spaltung unter Einhaltung des Verhältnisses:

$\frac{1}{2}$  Molekül Brucin zu 1 Molekül Säure

vorgenommen wurde. Das so dargestellte Salz unterscheidet sich äusserlich nicht von dem durch Vereinigen äquimolecularer Mengen



Base und Säure erhaltenen. Dagegen ist das Gewicht an ausfallender Substanz weit geringer, und beträgt nur etwa ein Viertel der theoretisch vorhandenen Gesamtmenge.

**Brucinsalz der Rechtsphenyldibrombuttersäure,**



Analyse: Ber. Procente: Br 22.35.

Gef. » » 22.82.

Aus dem schwer löslichen Salz wurde die active Säure wieder in der schon beschriebenen Weise in Freiheit gesetzt und polarisirt. Hierbei wurde die Drehung der Säure  $\alpha_D = +83.8^\circ$  gefunden.

**Rechts-Phenyldibrombuttersäure.**

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

Procente: Br 49.69.

Gef. » » 49.30.

Es zeigt sich hier also eine viel höhere Drehung und ferner, dass gleichgültig, ob die Menge der Säure  $\frac{1}{2}$  oder 1 Molekül im Verhältniss zum Brucin beträgt, stets das Salz der rechtsdrehenden Säure ausgeschieden wird, während die Versuche bei Strychnin und Zimmtsäuredibromid ergeben hatten, dass das Vorzeichen der Säure des ausfallenden Salzes zum Theil von den relativen Mengen an Säure und Base abhängt.

Das aus den Mutterlaugen durch Verdunsten ausgeschiedene Gemenge von rechtsdrehendem Salz und freier Linkssäure wurde ebenfalls mit Salzsäure behandelt, um das noch vorhandene Salz zu zerlegen. Wie nicht anders zu erwarten war, drehte das so erhaltene Säuregemenge nach links, aber in dem Verhältniss schwächer, als noch viel optisch-inactive Säure der linksdrehenden beigemischt sein musste. Dementsprechend wurde gefunden  $\alpha_D = -19.2^\circ$ .

**Links-Phenyldibrombuttersäure.**

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

Procente: Br 49.69.

Gef. » » 49.48.

Es ergibt sich mithin, dass die Liebermann'sche Art der Zerlegung der Dibromide auch hier den Vortheil bietet, dass man sogleich eine stark drehende Rechtssäure erhält, allerdings nur in beschränkter Menge, da der grösste Theil in der alkoholischen Säurelösung gelöst bleibt.

Aber auch noch in anderer Weise gelang es uns, das Drehungsvermögen unserer Rechtssäure  $\alpha_D = +49.8^\circ$  zu erhöhen, nämlich durch fractionirte Krystallisation ihres Brucinsalzes. Wir wurden dadurch der Nothwendigkeit enthoben, die Säure nochmals der schädlichen Einwirkung des alkalischen Brucins auszusetzen.



Das oben erhaltene schwer lösliche Salz wurde zu diesem Zweck mit so viel absolutem Alkohol ausgekocht<sup>1)</sup>, dass etwa ein Drittel (A) der Gesamtmenge ungelöst blieb. Der heisse alkoholische Auszug schied beim Abkühlen reichlich ein Drittel gut krystallisirtes Brucinsalz (B) aus. Die zurückbleibende Mutterlauge (C) wurde verdunstet und lieferte so den letzten Antheil des Salzes in krystallinischem Zustande. Von den drei in üblicher Weise zerlegten Fractionen: A, B, C ergab die aus A stammende Säure den höchsten von uns beobachteten Drehungswerth:

$$\alpha_D = + 88.3^\circ.$$

Die zweite aus B herrührende Säure einen Drehungswerth:

$$\alpha_D = + 63.3^\circ.$$

Der Rest, die aus C freigewachte Säure, aber stellte den bisher stets mitausgeschiedenen Antheil an Linkssäure dar:

$$\alpha_D = - 82.7^\circ.$$

Wie aus den gefundenen Resultaten hervorgeht, ist das Dibromid der Phenylisocrotonsäure ein optisch-inactives Gemenge von mindestens zwei optisch-activen Säuren, die sich unter Zuhülfenahme der verschiedenen Löslichkeit ihrer Brucinsalze in rechts- und links-drehende Säuren spalten lassen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass das Drehungsvermögen der Phenyl-dibrombuttersäure sich beträchtlich über dasjenige der Phenyl-dibrompropionsäure erhebt, was vielleicht mit der längeren Seitenkette in Beziehung steht.

Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ -dibrompropionsäure,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$   
 $\alpha_D = + 67.5^\circ.$

Phenyl- $\beta$ - $\gamma$ -dibrombuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$   
 $\alpha_D = + 88.3^\circ.$

Ob wir bereits das höchste (constante) Drehungsvermögen erreicht haben, können wir augenblicklich nicht mit Sicherheit entscheiden, da unser Material aufgebraucht ist. Wir hoffen indessen, diese Frage in einiger Zeit zu beantworten.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise behandelte E. Erlenmeyer jun. (diese Berichte 26, 1659) sein schwerlösliches Cinchoninsalz des Zimmtsäuredibromids.

168. F. W. Semmler: Ueber Tanaceton und seine Beziehungen zu Thujon.

(Eingegangen am 21. März.)

In meinen früheren Berichten<sup>1)</sup> wurde ausgesprochen, dass zur Feststellung der Constitution des Tanacetons weitere Versuche nothwendig seien. Als feststehend musste angenommen werden, dass im Tanaceton keine doppelte Bindung vorhanden ist, ein Umstand, welcher gefolgert wurde aus dem Lichtbrechungsvermögen und den übrigen physikalischen Constanten, wenn auch das chemische Verhalten scheinbar gegen diese Auffassung spricht. Eine Bestätigung dieser meiner Ansicht dürfte in folgenden Ergebnissen zu finden sein. Sdp. des Tanacetons liegt bei 203°.

Carvo-Tanaceton, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.

Tanaceton, gewonnen aus der Bisulfid-doppelverbindung, wird in zugeschmolzenen Röhren ca. 24 Stunden auf 280° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhren macht sich ein intensiver Kümmelgeruch bemerkbar. Unterwirft man das entstandene Product der fractionirten Destillation, so geht der grösste Theil zwischen 220 und 235° über. Da jedoch nicht anzunehmen war, dass ein einheitlicher Körper vorlag, so wurde versucht ein Oxim darzustellen und aus demselben das Keton event. zu regeneriren.

Mit Hydroxylamin reagirt angegebene Fraction sofort; es bildet sich ein erst allmählich erstarrendes Oel; aus Methylalkohol umkrystallisirt, zeigen die Krystalle einen Schmp. 92—93°. Anhaftende Beimengungen drücken den Schmelzpunkt leicht herab.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NOH.

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.72, » 10.20, » 8.52.

Danach liegt unzweifelhaft ein Oxim vor, welches verschieden ist vom Tanacetonoxim, dessen Schmelzpunkt bei ca. 51—52° gefunden wurde (l. c.). Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, [wird das Oxim gespalten; man erhält einen Körper von folgenden Eigenschaften:

Sdp. 228°; n<sub>D</sub> = 1.4835. Volumgewicht = 0.9373 bei 17° C.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.

Procente: C 78.95, H 10.52.

Gef. » » 78.91, » 10.50.

Es weicht demnach dieser Körper, welchen ich als Carvo-Tanaceton bezeichne, wesentlich in seinen Eigenschaften ab vom Tanaceton; Volumgewicht und Brechungsexponent sind bedeutend höher

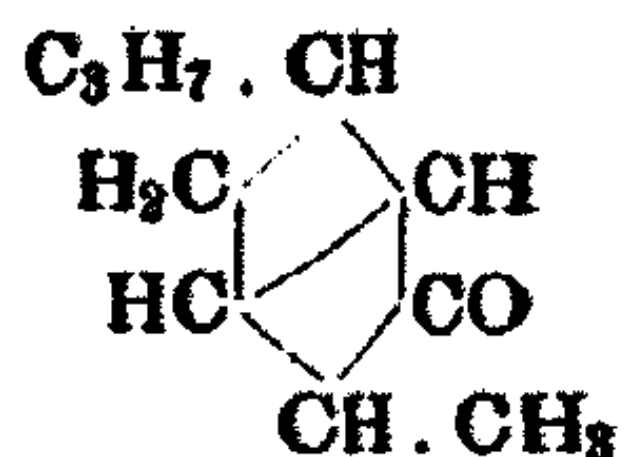
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 429.

geworden durch die Invertirung. Ebenso ist der Siedepunkt beträchtlich höher. Der Geruch des Carvo-Tanacetons ist kaum zu unterscheiden von jenem des Carvons.

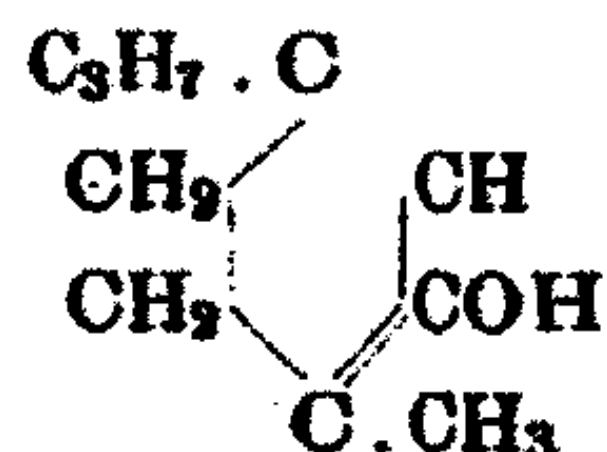
Die physikalischen Daten legen die Annahme nahe, dass wir in vorliegendem Körper es mit einem Alkohol  $C_{10}H_{18}OH$  mit zwei doppelten Bindungen zu thun haben, dessen labiler Form wir im Oxim begegnen.

Die Umwandlung von Tanaceton in Carvo-Tanaceton bringt das Tanaceton das zweite Mal in nahe Beziehung zum Carvon; die Umwandlung von Tanacetonoxim in Carvacrylamin wurde früher (l. c.) beschrieben.

Ich sprach gelegentlich meiner damaligen Versuche die Meinung aus, dass man vielleicht das Tanaceton als Methylketon ansprechen könnte, wenn auch viele Thatsachen dagegen sprächen. Durch die nahen Beziehungen zum Carvon wird eine Formel



sehr nahe gelegt; durch die Invertirung wird sodann das Carvo-Tanacetone gebildet, welchem man die Formel



geben könnte. Ob diese Formeln allen Verhältnissen Rechnung tragen werden, müssen weitere Versuche entscheiden.

#### Tetrahydro-Carvo-Tanacetone, $C_{10}H_{20}O$ .

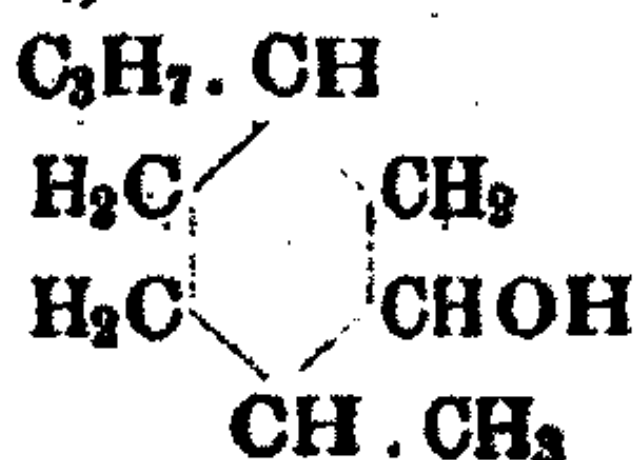
Die beiden doppelten Bindungen im Carvo-Tanacetone lassen sich durch nasirenden Wasserstoff reduciren. 5 g werden in 25 g absoluten Alkohols gelöst und 5 g metallisches Natrium allmählich hinzugesetzt. Mit Wasserdämpfen destillirt erhält man ein dickliches nach Terpeneol riechendes Oel, welches bei  $219-220^\circ$  siedet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}O$ .

Procente: C 76.92, H 12.82.

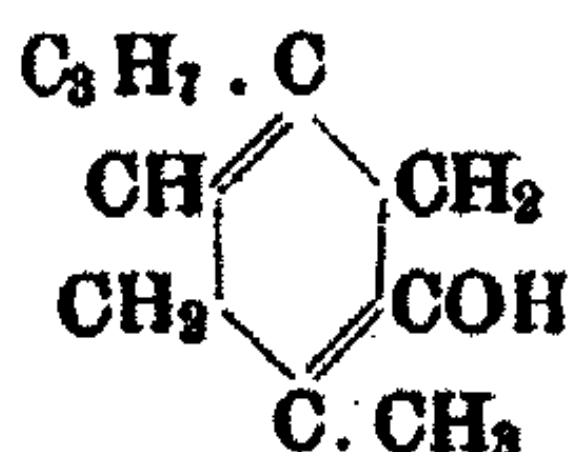
Gef. » » 77.12, » 12.68.

Dieses Tetrahydro-Carvo-Tanacetone zeigt das Volumgewicht 0.9014 bei  $17^\circ C.$ ,  $n_D = 1.4685$ ; danach kommt in diesem Körper keine doppelte Bindung vor; die Formel





liegt sehr nahe, zumal die Eigenschaften dieses Körpers zusammenfallen mit jenen des Hexahydrooxycymols, welches Wallach erhielt aus dem Terpeneol durch verschiedene hochinteressante chemische Umsetzungen<sup>1)</sup>. Nicht jedoch möchte ich für identisch halten das Carvo-Tanacetone mit dem Dihydrooxycymol Wallach's (l. c.), da der Siedepunkt von Wallach zu ca. 237° angegeben wird; Wallach schreibt seiner Verbindung die Formel:



zu.

Beide Verbindungen müssen natürlich durch Reduction denselben Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$  liefern.

Gleichzeitig mit meinen Untersuchungen über Tanacetone, Thujon, Salvon, Absinthon fand die Untersuchung vom Thujon von Seiten Wallach's statt.

Ich sprach auf Grund meiner Untersuchungen (l. c.) die Meinung aus, dass Tanacetone und Absinthon für identisch zu halten sind, da sie beide an Bisulfit gehen und ein festes Oxim liefern. In Bezug auf das Thujon und Salvon glaubte ich annehmen zu müssen, dass sie vom Tanacetone vielleicht durch physikalische Unterschiede zu trennen wären. Meine weiteren Untersuchungen haben mich in dieser Meinung bestärkt, so dass wir keineswegs Tanacetone und Thujon für identisch halten dürfen.

Es ist mir bis heute noch nicht gelungen ein festes Oxim aus dem Thujon resp. Salvon zu erhalten; ferner konnten mir beide Körper keine feste Bisulfitverbindung liefern.

Ein durchgängiger Unterschied zeigte sich ferner in dem Drehungsvermögen genannter Substanzen.

Reines Tanacetone dreht nach zahlreichen neu angestellten Versuchen bei 100 mm Säulenlänge ca. 68° rechts. Es hat sich nun herausgestellt, dass schon durch Sieden die Drehung abnimmt, ferner durch Behandlung mit verdünnten Säuren.

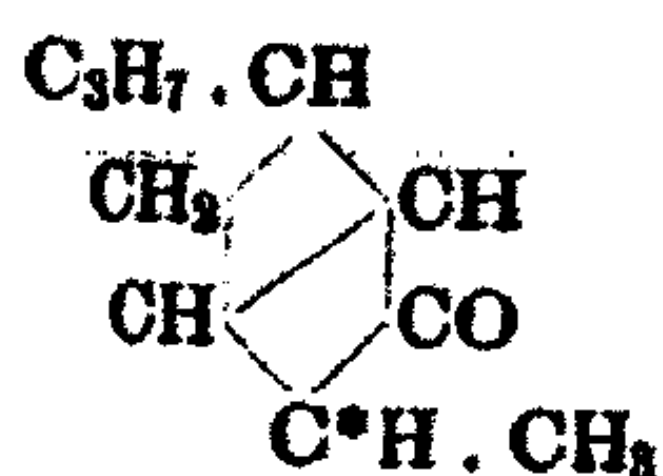
Auch erhält man nicht mehr das Tanacetone zurück, wenn man den Tanacetylalkohol oxydirt; man erhält Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , welche alle schwächer drehen als das Tanacetone, welche aber nun nicht mehr vollständig an Bisulfit gehen. Man erhält Körper, welche z. B. nur noch 40° rechts bei 100 mm Säulenlänge drehen.

Mit Tanacetone bezeichne ich daher einen Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  von den angegebenen Eigenschaften (l. c.), welcher ferner an Bisulfit geht,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 333.

ein festes Oxim liefert und bei 100 mm Säulenlänge ca. 68° rechts dreht. Thujon und Salvon haben mir diese Eigenschaften bisher nicht gezeigt. Vielleicht gelingt es, aus dem Tanaceton alsbald ein Thujon resp. Salvon herzustellen mit constanten physikalischen Eigenschaften.

Obige Tanacetonformel hat mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so dass, wenn die Formel zutrifft, mehrere Isomere vorauszu- sehen sind. Da mir nun Tanaceton, Thujon, Salvon stets dieselben Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren von gleichem Drehungsvermögen geliefert haben, so möchte ich annehmen, dass das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom die Verschiedenheit bedingt, da bei der Oxydation die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verschwinden würde.



Wie die Entstehung einer Säure  $\text{C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_2$  aus obiger Formel zu erklären ist, werden weitere Versuche entscheiden; da auch neuerdings diese Säure nur unter scheinbar ganz bestimmten Verhältnissen, welche bisher noch nicht fixirt werden konnten, zu erhalten war, müssen erst weitere Versuche angestellt werden.

Greifswald, im Februar 1894.

169. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemisch. Laborat. der Akad. d. Wissensch zu München.]

(Eingegangen am 24. März.)

Der Schluss des Semesters und der Wunsch, die begonnene Untersuchung ungestört weiter zu führen, sind die Veranlassung zur Publication dieser vorläufigen Mittheilung.

Im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> wurde die Ansicht ausgesprochen, dass unter den von Griess<sup>2)</sup> durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in concentrirtes Ammoniak dargestellten Producten, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist, Diazobenzolderivate des Ammoniaks enthalten sind. Aus dem Ammoniak können durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 307.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 137, 81.

Substitution des Wasserstoffes durch den Diabenzolrest drei Diazoamide entstehen:

Diazobenzolamid,  $C_6H_5N:N.NH_2$ .

Bisdiazobenzolamid,  $(C_6H_5N:N)_2NH$ .

Trisdiazobenzolamid,  $(C_6H_5N:N)_3N$ .

Das Bisdiazobenzolamid hat Griess bereits unter Händen gehabt, ohne dessen richtige Deutung gefunden zu haben. Da er es wegen der Leichtigkeit, mit welcher es explodirt, nicht verbrennen konnte, ertheilte er ihm lediglich auf Grund einer Bestimmung des Diazostickstoffes die weniger wahrscheinliche, um die Elemente des Wassers reichere Formel  $C_{12}H_{15}N_5O$ . Wir schliessen auf die Zusammensetzung der Griess'schen Verbindung aus ihrer Analogie mit dem etwas leichter zu handhabenden, auf demselben Wege aus *p*-Diazotoluol dargestellten Körper, welcher die Zusammensetzung  $C_{14}H_{15}N_5$  besitzt.

Bis-*p*-diazotoluolamid,  $C_7H_7N:N.NH.N:N C_7H_7$ .

Lässt man eine concentrirte *p*-Diazotoluolchloridlösung bei 0° in viel überschüssiges, möglichst concentrirtes Ammoniak eintropfen, so treten dieselben Erscheinungen auf, welche Griess beim Arbeiten mit Diazobenzol beobachtet hat. Es fällt eine gelbe Substanz aus, welche sich unter Gasentwicklung relativ leicht zersetzt, während das Bisdiazoamid aus dem intensiv gelb gefärbten Filtrat beim Stehen in einer Schale in orangegelben Prismen auskrystallisirt. Wir erhielten so aus 10 g Toluidin und ca. 500 g Ammoniak vom spez. Gewicht 0.88 ca. 2.5 g der neuen Substanz.

Da die neue Verbindung schwach sauren Charakter besitzt, so wird sie zur Reinigung am besten durch längere Digestion mit warmer verdünnter Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat durch Kohlensäure wieder gefällt. Für die Analyse wird sie hierauf zweckmässig aus ihrer Lösung in Aceton durch Eiswasser ausgespritzt. Um sie verbrennen zu können, muss sie mit einer grossen Menge Kupferoxyd gemischt werden; trotz der unangenehmen Eigenschaft, schon durch leichten Stoss zu explodiren, ist bei Vorsicht und Geduld diese Operation ohne Zwischenfall ausführbar. Die Verbrennung selbst bereitet dann keine Schwierigkeiten. Die folgenden Analysen wurden mit drei verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}N_5$ .

Procente: C 66.4, H 5.9, N 27.7.

Gef. » » 66.3, 66.3 65.8, » 6.1, 5.9, 6.4, » 27.7, 27.8.

Citronengelbes Pulver aus der alkalischen Lösung gefällt. Glänzende, gelbe, verfilzte Nadeln aus Aceton durch Wasser abgeschieden; auf andere Weise kann der Körper nicht umkrystallisirt werden. Die reine Substanz verpufft im Schmelzröhrchen bei 82—83°. Auf dem



Platinblech erwärmt, durch Stoss oder beim Zerreiben explodirt sie unter scharfem Knall, jedoch weniger heftig als das von Griess dargestellte Diazobenzolderivat.

Beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalien geht das Bisdiazamid allmählich mit intensiv gelber Farbe in Lösung, aus welcher es beim Stehen in centimeterlangen, orangegelben Nadeln zum Theil auskrystallisirt; auch Säuren fällen es unverändert wieder aus. Die alkalischen Lösungen sind auffallend beständig und werden fast ohne Gasentwicklung erst beim Kochen langsam zersetzt. Es kann nicht überraschen, dass der Körper saure Eigenschaften besitzt, wenn man bedenkt, dass z. B. Diacetamid ebenfalls eine schwache Säure ist.

Die Verbindung scheint auch schwach basische Natur zu besitzen, da sie durch concentrirte Salzsäure vorübergehend dunkelviolett gefärbt, von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother, bald verschwindender Farbe gelöst wird. Gegen verdünnte Säuren zeigt sie das typische Verhalten der Diazoamidverbindungen, indem sie dadurch beim Kochen in Stickstoff, Kresol und Toluidin gespalten wird:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5$ .

Procente: Diazostickstoff 22.2.

Gef. » » 22.7.

Nebenbei entsteht etwas Ammoniak. Bisdiazobenzolamid zerfällt unter Umständen nach Griess in Stickstoff, Phenol und Anilin.

Der Imidowasserstoff scheint durch Säureradicale und Diazoreste substituierbar zu sein; im letzteren Falle sollte ein Trisdiazoamid entstehen.

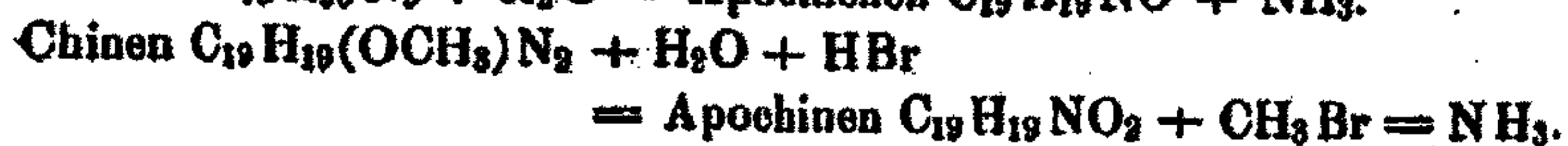
#### 170. Wilhelm Koenigs: Ueber hydrolytische Spaltungen des Chinens und Cinchens.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

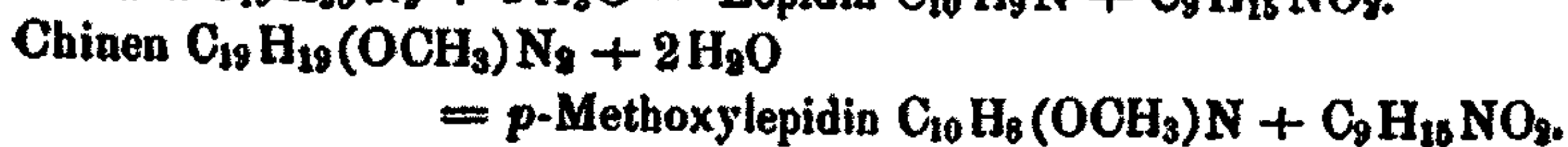
(Eingegangen am 24. März.)

Die Anhydrobasen der China-Alkaloide, das Chinen und Cinchen, zeigen in mancher Beziehung eine viel grössere Reactionsfähigkeit als die Pflanzenbasen, aus welchen sie durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und alkoholischem Kali entstanden sind. Je nach den Versuchsbedingungen lassen sich das Chinen und Cinchen unter Aufnahme von Wasser nach zwei durchaus verschiedenen Richtungen spalten, während die Chinaalkaloide selbst keine derartige hydrolytische Zersetzung erleiden.

Wie schon früher berichtet, nehmen die Anhydrobasen bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ein Molekül-Wasser auf und spalten lediglich ein Molekül Ammoniak ab; sie gehen dabei über in Derivate des  $\gamma$ -Phenylchinolins, welche Hr. Comstock und ich als Apochinen und Apocinchen bezeichnet haben.



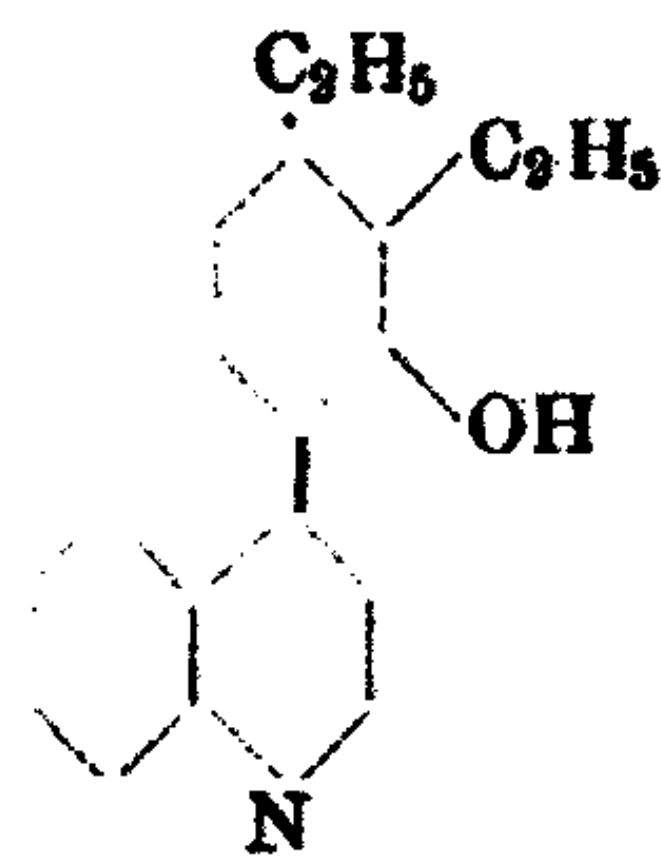
Erhitzt man aber Cinchen oder Chinen mit 25 procentiger wässriger Phosphorsäurelösung im Einschmelzrohr 8—10 Stunden auf 170 bis 180°, so zerfallen diese Basen, wie ich neuerdings gefunden habe, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Lepidin<sup>1)</sup> resp. *p*-Methoxylepidin einerseits und andererseits in ein krystallisirtes, in Wasser sehr leicht lösliches Product  $C_9H_{15}NO_2$ , welches ich als Merochinen bezeichnen will, weil es einen Theil ( $\mu\epsilon\gamma\alpha\varsigma$ ) des Chinenmoleküls enthält.



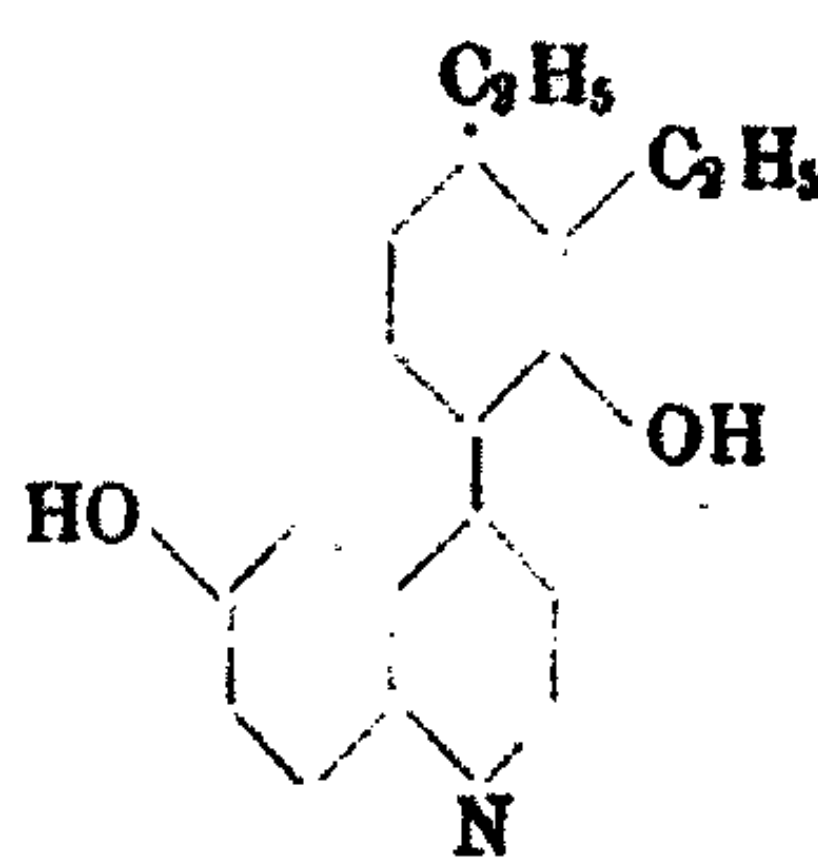
Diese Spaltung mittels Phosphorsäure erfolgt namentlich beim Cinchen weit glatter als die mittels Halogenwasserstoffsäuren. Während die Ausbeute an Apocinchen durchschnittlich 40 pCt. des angewandten Cinchens beträgt, liessen sich 70 pCt. der theoretisch berechneten Menge Lepidin und Merochinen gewinnen.

#### Constitution des Apocinchens und Apochinens.

Dieselbe lässt sich nunmehr mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die folgenden Formeln ausdrücken:



Apocinchen

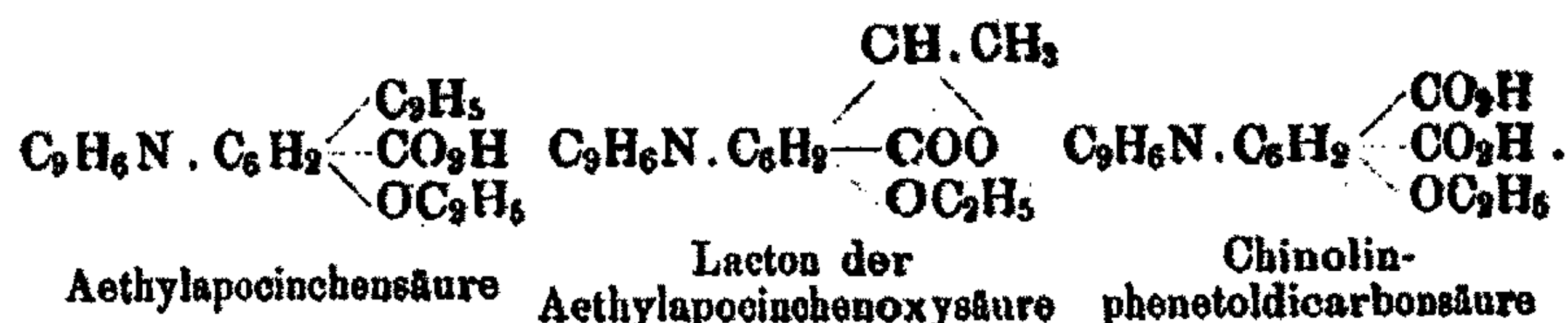


Apochinen

Wie ich vor einem Jahre<sup>2)</sup> mittheilte, hatte ich den Aethyläther des Apocinchens schrittweise oxydirt zu:

<sup>1)</sup> Vergl. Koenigs: Bildung von Lepidinderivaten aus Chinen und Cinchen, diese Berichte 23, 2669.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 713.



Die letztgenannte Säure vermag sehr leicht ein inneres Anhydrid zu bilden, muss also die beiden Carboxyle in der Orthostellung zu einander enthalten.

Aus der Bildung dieser Oxydationsproducte ergibt sich also die Anwesenheit zweier direct benachbarter Aethyle in Apocinchen, die dem ausserhalb des Chinolinrestes befindlichen Benzolrest eingefügt sein müssen.

Ferner war es mir damals gelungen, das dem Apocinchen zu Grunde liegende Phenolchinolin  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  aus den Oxydationsproducten darzustellen. Dasselbe zeigte die grösste Aehnlichkeit mit dem sog.  $\gamma$ -Phenolchinolin, welches Hr. Nef und ich<sup>1)</sup> früher in geringer Menge aus dem  $\gamma$ -Phenolchinolin erhalten hatten.

In derselben Weise wie Claisen und C. Beyer<sup>2)</sup> das Benzoylacetone in  $\gamma$ -Phenylchinaldin überführten, hat nun Hr. Dr. E. Besthorn im hiesigen Laboratorium das *o*-Methoxy-Benzoylacetone in *o*-Methoxy- $\gamma$ -Phenylchinaldin verwandelt und aus diesem dann das *o*-Oxy- $\gamma$ -Phenylchinolin dargestellt. Diese letztere Verbindung erwies sich nun als identisch mit dem Phenolchinolin, welches ich durch Abbau des Apocinchens gewonnen hatte.

Damit ist also der Zusammenhang des Apocinchens mit dem  $\gamma$ -Phenylchinolin definitiv nachgewiesen und zugleich festgestellt, dass das Hydroxyl sich in der Orthostellung zur Bindestelle des Phenolrestes mit dem Chinolinrest befinden muss.

Weniger sicher ist die relative Stellung der beiden Aethyle zum Hydroxyl ermittelt. Zu Gunsten der oben formulirten Annahme spricht das Verhalten eines Amidoderivats. Das Apocinchen giebt in Eisessig mit Natriumnitrit versetzt ein krystallisirtes Mononitroderivat vom Schmp. 228°, welches intensiv gelbroth gefärbte, in überschüssiger Lauge unlösliche Alkalisalze bildet. Bei Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht leicht das entsprechende krystallisirte Amidoapocinchen (Schmp. 220°). Durch schwefelsaure Chromsäurelösung wird dasselbe zu Cinchoninsäure oxydirt, es enthält also die Amidogruppe ausserhalb des Chinolinrestes. Trägt man in die hellgelb gefärbte, schwefelsaure Lösung dieses Amidoapocinchens in der Kälte Bleisuperoxyd ein, so nimmt dieselbe sofort eine dunkelrothe Farbe an, welche auf Zusatz von schwefliger Säure in Hellgelb übergeht. Wahrscheinlich beruht das Auftreten dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 627.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1771 und 2160.



Farbenerscheinungen auf der Bildung eines Chinons oder Chinhydrons, welches durch schweflige Säure zu Hydrochinon reducirt wird. Bekanntlich hat R. Schmitt<sup>1)</sup> das *p*-Amidophenol in kalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung mittels Bleisuperoxyd quantitativ zu Chinon oxydiren können. Das aus dem Amidoapocinchen vermuthlich entstehende Chinon und Hydrochinon habe ich leider bisher noch nicht in analysenreinem Zustand isoliren können.

Schreibt man die Färbung bei Behandlung des Amidoapocinchens mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure der Bildung eines Chinons zu, so dürfte die *para*-Stelle zum Hydroxyl im Apocinchen selbst bloss durch Wasserstoff, im Amidoapocinchen durch die Amidogruppe besetzt sein. Daraus würde sich dann die oben angedeutete Constitutionsformel des Apocinchens ohne Weiteres ergeben, da ja die beiden Aethyle zu einander in der Orthostellung stehen müssen.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es mir nun auch endlich gelungen, das Apochinen in Apocinchen überzuführen. Erhitzt man Apochinen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak auf 240—250°, so wird nur das im Chinolinrest befindliche Hydroxyl durch die Amidogruppe vertreten. Das resultirende Bz-4-Amidoapocinchen krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 226—228°. Die Ersetzung der Amido- resp. Diazogruppe durch Wasserstoff gelang erst nach dem von E. Fischer und Jennigs<sup>2)</sup> beim Hydrocyanrosanilin angewandten Verfahren durch Eintragen von Kupferpulver<sup>3)</sup> in alkoholisch schwefelsaure Lösung der Diazoverbindung und schliessliches Erwärmen. Es wurden so etwa 20 pCt. Apocinchen erhalten. Da bekanntlich nach Skraup's Versuchen das Methoxyl im Chinin und seinen Derivaten an das *para*-Kohlenstoffatom im Benzolkern des Chinolins gebunden ist, so kann man nach der Ueberführung des Apochinens in Apocinchen der obigen Constitutionsformel für die erstere Verbindung denselben Grad von Wahrscheinlichkeit zuerkennen, wie der des Apocinchens.

Das Chinen habe ich früher<sup>4)</sup> mit Hr. Comstock sowohl aus dem Chinin wie aus dem Conchinin, das Cinchen aus dem Cinchonin und Cinchonidin dargestellt. Das Apocinchen lässt sich jetzt also sowohl aus dem Cinchen wie aus dem Chinen — vermittelt des Apochinens — gewinnen. Die früher geäußerte Vermuthung, dass sich die vier genannten China-Alkaloide vom Cinchen ableiten, findet damit die gewünschte experimentelle Bestätigung. In bestem Einklang damit steht dann auch die Beobachtung, dass sowohl das

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 19, 317.

<sup>2)</sup> Diese Berichte, 26, 2221.

<sup>3)</sup> Nach Gatterman's Vorschrift, diese Berichte 23, 1218, bereitet.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 1984, 18, 1219.

Chinen wie das Cinchen beim Erhitzen mit Phosphorsäurelösung auf 170–180° neben Lipidinbasen dasselbe Spaltungsproduct  $C_9H_{15}NO_2$ , das Merochinen liefern. Die Ausbeute bleibt beim Chinen allerdings um ca. 20 pCt. hinter der aus Cinchen zurück, so dass ich zur Gewinnung grösserer Mengen von Merochinen das Cinchen verwandte.

Merochinen,  $C_9H_{15}NO_2$ .

Nach Entfernung der Phosphorsäure durch Barytwasser, des Baryts durch Kohlensäure und des gleichzeitig gebildeten Lepidins durch Destillation mit Wasserdampf wurde das Merochinen durch successives Ausschütteln der rückständigen wässrigen Lösung mit Chloroform und mit Aether von verunreinigenden organischen Beimengungen befreit. Aus dem zu völliger Trockne verdampften Rückstand lässt es sich durch Ausziehen mit etwas kaltem absoluten Alkohol von weiteren Verunreinigungen trennen und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 222° erhalten. Es ist nicht unzersetzt flüchtig. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit den gewöhnlichen Alkaloid- Reagentien Fällungen.

Das Merochinen, welches noch dringend eingehenderer Untersuchung bedarf, zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Cincholoipon,  $C_9H_{17}NO_2$ , welches Skraup<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter aus den syropösen Nebenproducten herausgearbeitet haben, die bei Oxydation der vier wichtigeren Chinaalkaloide mittels Chromsäure neben Cinchonin- resp. Chininsäure entstehen.

Den Analysen des Merochinsens sowie der bisher dargestellten Derivate: der Acetyl-, Nitrosoverbindung, des Aethyl- und Methyläthers zufolge enthält aber das Merochinen zwei Wasserstoffatome weniger als das Cincholoipon. Die folgende Tabelle soll den Vergleich der beiden Verbindungen erleichtern.

| Cincholoipon <sup>2)</sup> , $C_9H_{17}NO_2$ .                                    | Merochinen, $C_9H_{15}NO_2$ .                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Schmelzpunkt ?                                                                    | Krystallisirt, Schmelzpunkt 222°.                                                             |
| Salzsaures Salz: krystallisirt, schmilzt bei 198–200° unter Gasentwicklung.       | Krystallisirt nicht.                                                                          |
| H AuCl <sub>4</sub> -Salz: krystallisirt, schmilzt bei 203° unter Gasentwicklung. | Krystallisirt, schmilzt nach dem Trocknen im Vacuum bei ca. 142° unter Zersetzung.            |
| HCl-Salz des Aethyläthers: ?                                                      | Krystallisirt, Schmelzpunkt 165°.                                                             |
| Acetylverbindung: krystall., schmilzt bei 121°, einbasische Säure.                | Krystallisirt, schmilzt nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank bei 110°, einbasische Säure. |

<sup>1)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 9, 805. Skraup, ib 10, 39. Schriderschitsch, ib 10, 51. Würstl, ib. 10, 65. Skraup und Würstl, ib. 10, 220. <sup>2)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 9, 805.



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Cincholoipon, <math>C_9H_{17}NO_2</math>.</b><br/>         Nitrosoverbindung: krystall., schmilzt bei 83–84°, giebt die Liebermann'sche Reaction und ein in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches krystallinisches Salz <math>[C_9H_{15}(NO)NO_2]_2Ca + 2aq.</math><br/>         Wird von schwefelsaurer Chromsäurelösung nur schwer angegriffen, momentan aber von Permanganat. Reagirt nicht mit Phenylhydrazin.</p> | <p><b>Merochinen, <math>C_9H_{16}NO_2</math>.</b><br/>         Krystallisirt, Schmelzpunkt ca. 67°, giebt nicht die Liebermann'sche Reaction, wohl aber ein dem nebenstehenden durchaus ähnliches krystall. Salz <math>[C_9H_{13}(NO)NO_2]_2Ca + 2aq.</math><br/>         Ebenso.<br/>         Ebenso.</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Das Merochinen vermag ebenso wenig wie das Cincholoipon gut charakterisirte Salze mit Metalloxyden zu bilden. Dagegen besitzen die Nitroso- und die Acetylverbindungen, in welchen ein Wasserstoff durch die Nitroso- resp. Acetylgruppe vertreten ist, den ausgesprochenen Charakter einbasischer Säuren. Das Merochinen spaltet beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 180° nicht unbedeutliche Mengen von Kohlensäure ab. Indessen verläuft diese Zersetzung keineswegs glatt, es bildet sich ziemlich viel Harz neben einer geringen Menge einer öligen, nahezu bromfreien Base, die bei ca. 170 bis 177° siedet. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher sich das Merochinen ätherificiren lässt, sowohl vermittelt methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure wie auch Schwefelsäure. Die resultirenden öligen Aether geben gut krystallisirte salzsaure Salze und lassen sich durch Kochen mit Barytwasser leicht verseifen. Nach alledem darf man wohl im Merochinen ebenso wie nach Skraup's Vorgang im Cincholoipon ein Carboxyl annehmen, welches durch die stark basischen Eigenschaften des stickstoffhaltigen Restes in seinen Functionen geschwächt ist.

In der That kennt man ja schon verschiedene Verbindungen, in welchen die sauren Eigenschaften eines Carboxyls durch einen stark basischen stickstoffhaltigen Atomcomplex abgestumpft sind, wie z. B. das Ecgonin und verschiedene von Ladenburg<sup>1)</sup> synthetisch dargestellte Carbonsäuren des Piperidins, die Nipekotin- und Isonipekotinsäure.

Die Nitrosoverbindung des Merochins zeigt zwar nicht die Liebermann'sche Nitrosaminreaction, entwickelt aber beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure sofort rothe Dämpfe. Das Verhalten gegen Reductionsmittel, sowie die Einwirkung von Jodmethyl auf das Merochinen und seine Aether, welche letztere unter lebhafter Erwärmung reagiren, sollen noch untersucht werden.

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 24, 2768.



Durch Erhitzen von salzsaurem Cincholoipon mit Zinkstaub erhielt Skraup über 20 pCt.  $\beta$ -Aethylpyridin. Die Destillation des Merochinens mit Kalk und Zinkstaub, welche in ähnlicher Weise wie die des Egonins von Stoehr<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, verlief aber bei Weitem nicht so glatt. Es fand zwar nur geringe Verkohlung statt, aber es bildeten sich viel sehr schwach basische Producte, Pyrrolbasen und hochsiedende Verbindungen und nur eine geringe Menge einer bei ca. 160—165° siedenden Base, welche durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether und successive Behandlung mit Schwefelsäure und Natriumnitrit und Chromsäure, Destillation der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf, schliessliche Behandlung mit kalter Chamaeleonlösung gereinigt, den unverkennbaren Geruch der Pyridinbasen zeigte. Die ölige Base war in Wasser ziemlich schwer löslich. Aus der salzsauren mit Platinchlorid versetzten Lösung krystallisirte beim Verdunsten ein ziemlich leicht lösliches Platindoppelsalz. Dasselbe erwies sich krystallwasserfrei, enthielt die für das Aethylpyridinsalz berechnete Menge Platin und schmolz bei ca. 179° unter Zersetzung. Wahrscheinlich hat sich auch in diesem Falle  $\beta$ -Aethylpyridin gebildet, indessen war die Menge eine so geringe, dass man daraufhin allein das Merochin kaum als ein hydrirtes Pyridinderivat ansprechen darf.

Versuche, das Merochin durch Reduction in Cincholoipon überzuführen, sind noch im Gange. Beim Erhitzen der ersteren Verbindung mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 100° scheint Anlagerung stattzufinden.

Während Skraup durch Behandeln des salzsauren Cincholoipons mit Brom nur Spuren einer krystallisirten Verbindung erhalten konnte, bildet sich eine solche in vorzüglicher Ausbeute bei Einwirkung von Bromwasser auf das Merochin. In Aussehen, Löslichkeit, Schmelzpunkt (ca. 248° unter Zersetzung) und Verhalten gegen Silbernitrat zeigt dieselbe die grösste Uebereinstimmung mit dem leicht löslichen Bromderivat  $C_9H_{13}Br_2NO + \frac{1}{2}H_2O$ , welches Hr. Comstock<sup>2)</sup> und ich durch Behandlung der Nebenproducte der Chinin- und Cinchoninsäure mit Bromwasser gewonnen hatten. Indessen gaben die Analysen, welche übrigens mit sorgfältig gereinigtem Material wiederholt werden sollen, etwas abweichende Zahlen, die besser zur Formel  $C_9H_{14}BrNO_2 \cdot HBr$  stimmen.

Zu einer eingehenden Besprechung der Constitution des Merochinens reicht das experimentelle Material noch nicht aus. Es sei nur darauf hingewiesen, dass dieses Spaltungsproduct seiner empirischen Formel nach ein Homologes der Tetrahydronicotinsäure  $C_6H_9NO_2$  darstellt, mit welchem es einige Aehnlichkeit in seinem Verhalten zeigt.

<sup>1)</sup> Stoehr, diese Berichte 22, 1126.

<sup>2)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 17, 1992.

Jahns <sup>1)</sup> hat das Chlormethylat des Nicotinsäuremethyläthers vermittelt Zinn und Salzsäure in die am Stickstoff methylierte Tetrahydronicotinsäure übergeführt und die Identität dieser Verbindung mit dem in der Arekanuss enthaltenen Alkaloid Arekaidin erkannt.

Selbstverständlich darf man von der weiteren Aufklärung der durch Hydrolyse entstehenden Spaltungsproducte des Chinens und Cinchens wichtige Aufschlüsse über die Constitution dieser Basen sowie der Chinaalkaloide selbst erwarten. Die vorstehend skizzierte Untersuchung soll durch weitere Experimente ergänzt und in eingehender Weise an anderer Stelle dargelegt werden. Bis dahin verschiebe ich auch eine Discussion der Frage, ob und in welcher Weise die Ansicht <sup>2)</sup> modificirt werden muss, welche ich vor zwei Jahren über die Constitution der Chinaalkaloide geäußert habe.

Hinweisen möchte ich nur noch auf die auffallende Bildung einer carboxylhaltigen Verbindung, wie es doch das Merochinen zu sein scheint, durch Hydrolyse des sauerstofffreien Cinchens, bei welcher nicht etwa, wie bei der Verseifung der Nitrile, Ammoniak abgespalten wird.

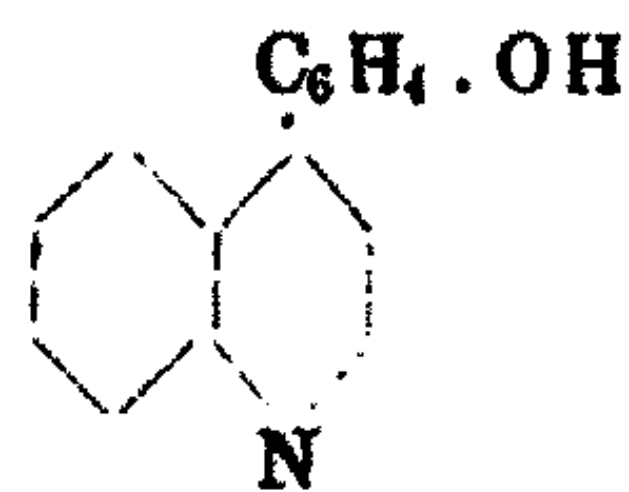
Schliesslich erübrigt mir nur noch die angenehme Pflicht, Hrn. Karl Bernhart meinen besten Dank auszusprechen für die erfolgreiche und thatkräftige Unterstützung, die er mir auch bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wiederum hat angedeihen lassen.

#### 171. E. Besthorn und G. Jaeglé: Ueber das $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolin.

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

(Eingegangen am 24. März.)

Bei dem weiteren Abbau des Apocinchens hat Hr. Prof. Koenigs <sup>3)</sup> zuletzt einen Körper erhalten, den er für ein  $\gamma$ -Phenolchinolin



ansprach. Um diese Ansicht zu stützen, war es nöthig, die schon bekannten  $\gamma$ -Phenolchinoline zum Vergleich heranzuziehen. Solche

<sup>1)</sup> Jahns, diese Berichte 23, 2974 und 25, Ref. 198.

<sup>2)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 25, 1541.

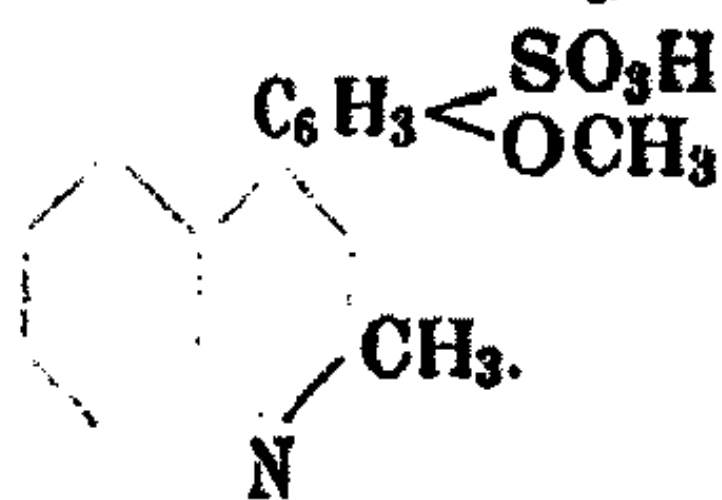
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 718.



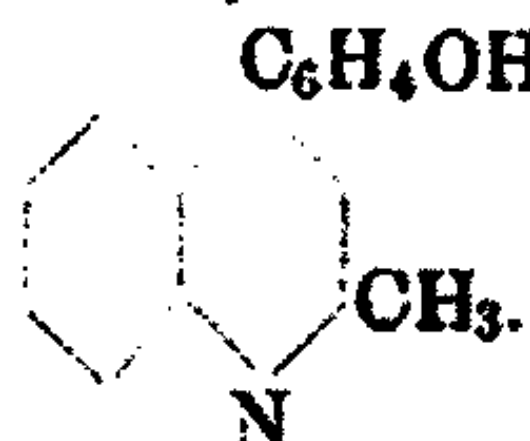
$\gamma$ -Phenolchinoline sind bereits von Koenigs und Nef<sup>1)</sup> durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren des  $\gamma$ -Phenylchinolins dargestellt worden. Die genannten Forscher haben dabei auch die drei möglichen isomeren  $\gamma$ -Phenolchinoline erhalten, jedoch entstand gerade dasjenige, mit welchem das Abbauprodukt aus Apocinchen am meisten übereinstimmte, in so geringer Menge, dass ein exacter Vergleich nicht möglich war.

Wir haben uns deshalb — im Einverständnis mit Hrn. Prof. Koenigs — die Aufgabe gestellt, vermittelst Synthese die drei isomeren  $\gamma$ -Phenolchinoline darzustellen, und es schien sich uns in der eleganten Methode von Claisen und Beyer<sup>2)</sup> der geeignetste Weg zu bieten, um zu diesen Verbindungen zu gelangen. Indem wir von den drei isomeren Methoxyacetophenonen ausgingen, mussten wir zu methoxylirten  $\gamma$ -Phenylchinaldinderivaten kommen, bei denen die Stellung der Methoxylgruppe mit Rücksicht auf ihre Entstehungsweise bestimmt war. Eines der so erhaltenen methoxylirten  $\gamma$ -Phenylchinaldine musste zu dem  $\gamma$ -Phenolchinolin führen, welches durch Abbau des Apocinchens erhalten war. Daraus musste sich dann auch sofort in letzterem die Stellung der Hydroxylgruppe zur Bindestelle des Phenolrestes mit dem Chinolinkern ergeben.

Dem zufolge haben wir die drei isomeren Methoxyacetophenone in die entsprechenden Benzoylacetone übergeführt und aus den letzteren die Anilide dargestellt, aus welchen dann durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure die Chinaldinderivate erhalten wurden. Die Condensation mit Schwefelsäure verlief dabei anders als bei dem Anilid des Benzoylacetons<sup>3)</sup>. Es fand nämlich gleichzeitig mit der Condensation eine Sulfurirung statt, was offenbar durch die Anwesenheit des leicht sulfurirbaren Anisolrestes bedingt wurde. Die erhaltenen Verbindungen waren Sulfosäuren der  $\gamma$ -Methoxyphenylchinaldine und nach folgendem Schema zusammengesetzt:



Kocht man diese Sulfosäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so wird die Sulfogruppe und das Methyl der Methoxylgruppe abgespalten und es entstehen die  $\gamma$ -Phenolchinaldine,



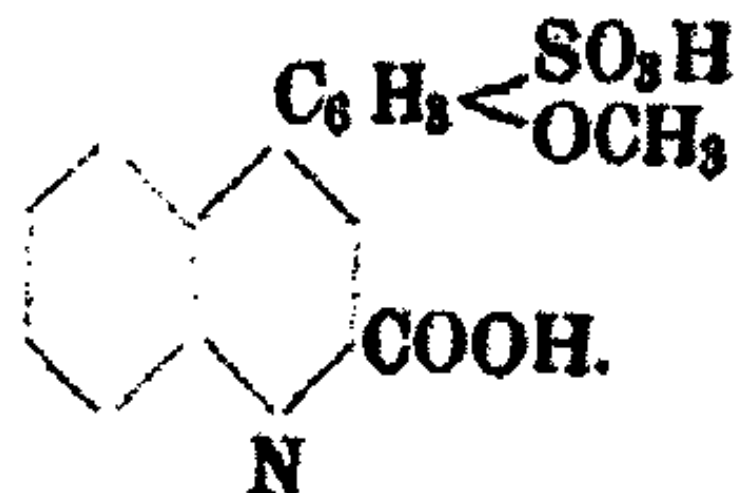
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 622.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2178.

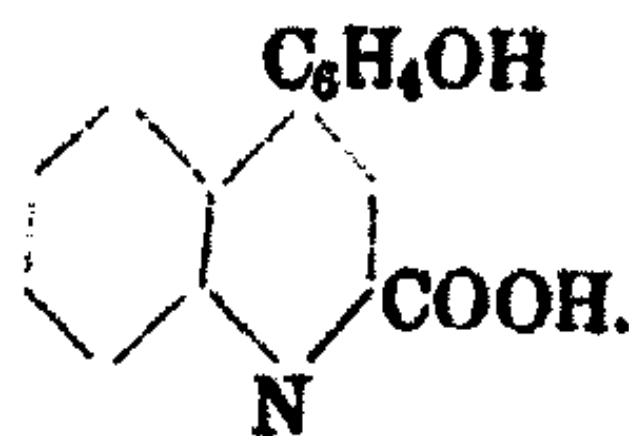
<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1771.



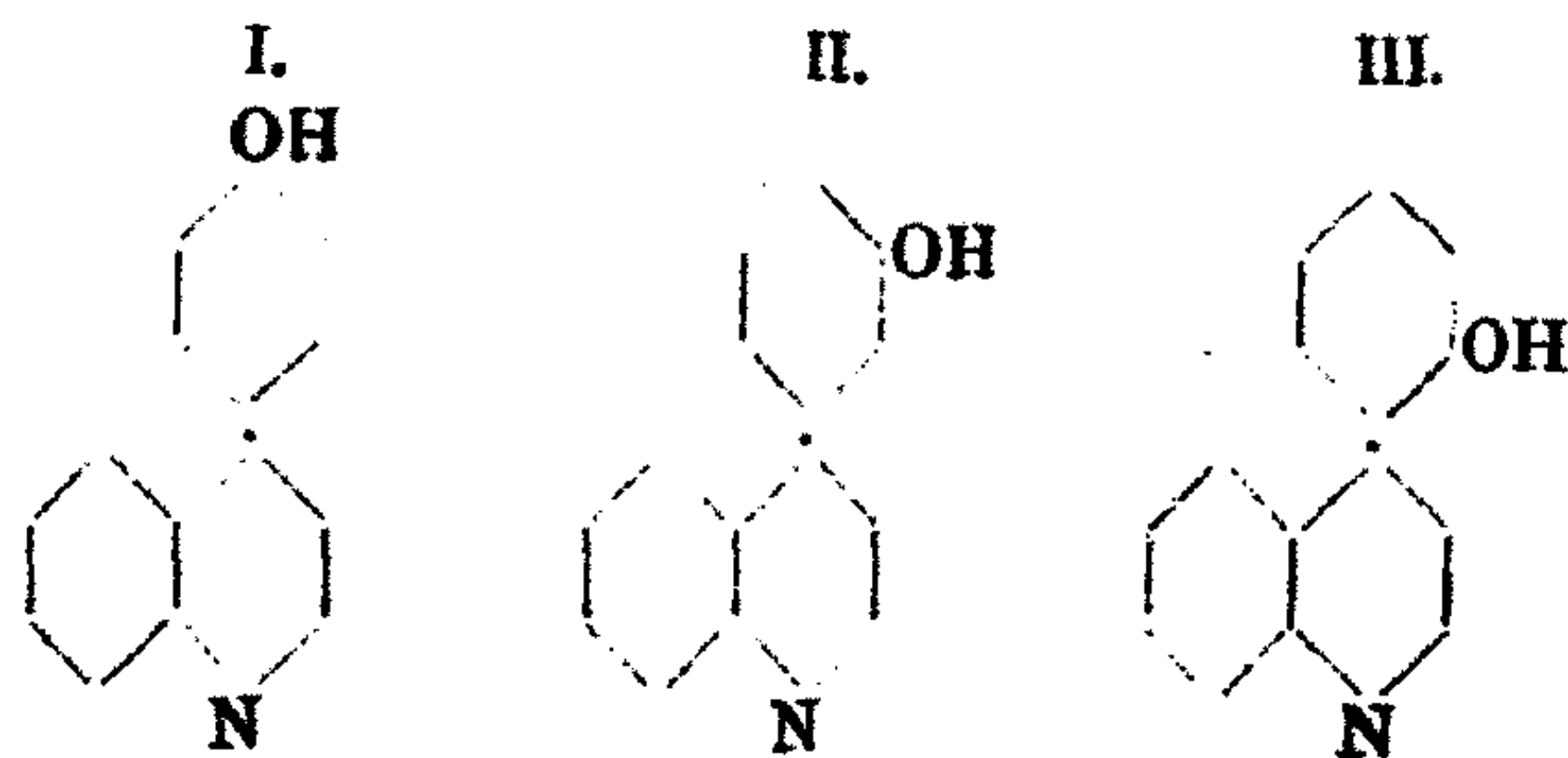
Um von den  $\gamma$ -Methoxyphenylchinaldipsulfosäuren zu den gewünschten  $\gamma$ -Phenolchinolinen zu gelangen, musste ausser der Sulfogruppe und dem Methyl der Methoxygruppe auch noch das Methyl im Chinalkern entfernt werden. Dieses erreichten wir auf folgende Weise: Wir führten zunächst die  $\gamma$ -Methoxyphenylchinaldipsulfosäuren nach dem Verfahren, welches Koenigs und Busch<sup>1)</sup> bei der Lepidinsulfosäure angewandt haben, in die Benzylidenverbindungen über. Diese wurden dann in verdünnter Soda gelöst und in der Kälte mit Permanganat oxydirt. Wir erhielten so die Sulfosäuren der  $\gamma$ -Methoxyphenylchinolin- $\alpha$ -carbonsäuren,



Beim Kochen dieser Säuren mit concentrirter Bromwasserstoffsäure wird wiederum die Sulfogruppe und das Methyl der Methoxygruppe abgespalten, und es entstehen die  $\gamma$ -Oxyphenylchinolin- $\alpha$ -carbonsäuren,



Werden endlich diese bei einer Temperatur, die über ihrem Schmelzpunkt liegt, geschmolzen, so werden unter Abspaltung von Kohlensäure die  $\gamma$ -Phenolchinoline gebildet.



Auf diese Weise haben wir zunächst, ausgehend von dem Para-Methoxyacetophenon, das  $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolin (Formel I) dargestellt und identisch gefunden mit dem von Koenigs und Nef<sup>2)</sup> beschriebenen *Py-3- $\alpha$* -Phenolchinolin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2682.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 629.

Ferner haben wir auch aus dem Meta-Methoxyacetophenon das  $\gamma$ -Meta-Oxyphenylchinolin (Formel II) erhalten, welches in seinen Eigenschaften übereinstimmt mit dem  $\beta$ -3-Phenolchinolin von Koenigs und Nef<sup>1)</sup>. Beide Phenolchinoline sind mit dem Abbauprodukt aus dem Apocinchen nicht identisch, und es blieb deshalb nur noch die eine Möglichkeit, dass nämlich das  $\gamma$ -Phenolchinolin aus dem Apocinchen ein  $\gamma$ -Ortho-Oxyphenylchinolin (Formel III) ist.

Die Arbeiten zur Darstellung des Letzteren aus dem Ortho-Aethoxyacetophenon hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. E. Banzhaf im hiesigen Laboratorium unternommen und sollen die Resultate derselben in einem späteren Hefte der Berichte mitgeteilt werden. Es sei nur hier schon erwähnt, dass wir das  $\gamma$ -Ortho-Oxyphenylchinolin bereits erhalten haben und dass es vollständig mit dem Abbauprodukt aus dem Apocinchen übereinstimmt.

Im Nachfolgenden geben wir die experimentellen Daten zur Darstellung des  $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinaldins und des  $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolins.

#### Experimenteller Theil.

##### Darstellung von *p*-Methoxybenzoylacetone, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Man erhält obigen Körper nach der Methode von Beyer und Claisen<sup>2)</sup> aus dem *p*-Methoxyacetophenon von Gattermann, Ehrhardt und Maisch<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Essigäther und Natriumalkoholat. Das zunächst sich als dicker Krystallbrei abscheidende Natriumsalz des Diketons ist ein weisser, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslicher Körper, der sich deshalb durch Auswaschen mit Aether am besten reinigen lässt. Aus der wässrigen Lösung fällt beim Ansäuern mit Essigsäure das freie Methoxybenzoylacetone aus; dasselbe ist weiss, schön krystallinisch, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schmilzt bei 54.5°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$ .

Procente: C 68.75, H 6.25.

Gef. „ „ 68.35, „ 6.21.

Aus 20 g Methoxyacetophenon wurden 17—19 g Natriumsalz gewonnen. In den Mutterlaugen war immer ein nicht unbeträchtlicher Theil des unveränderten Methoxyacetophenons enthalten.

##### Anilid des *p*-Methoxybenzoylacetons,



Erwärmt man eine Mischung des Natriumsalzes von *p*-Methoxybenzoylacetone mit der halben Menge Anilin unter Zusatz von Eis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 630.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2179.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1199.

essig (4 ccm auf 1 g) bis zur klaren Lösung ganz kurze Zeit auf dem Wasserbad und giesst die Flüssigkeit in Eiswasser, so fällt sofort das Anilid aus, das nach einigem Stehen abfiltrirt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. 20 g Natronsalz ergaben durchschnittlich 18—20 g Anilid (Rohproduct).

Letzteres ist sehr schön krystallinisch, hellgelb gefärbt und löst sich in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ziemlich leicht. Schmp. 111—112°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO_7$ .

Procente: C 76.4, H 6.8, N 5.24.

Gef. » » 76.5, » 6.58, » 5.50.

#### Condensation des Anilids.

Bei der Condensation des obigen Anilids mit conc. Schwefelsäure wirkt letztere sulfurirend ein, es entsteht eine Sulfosäure des 3-Methoxyphenylchinaldins. Letztere kann vermittelst ihres Baryumsalzes, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, dagegen in heissem Wasser sich leicht löst, isolirt werden.

Je 18 g Anilid werden in 108 g reine conc. Schwefelsäure allmählich eingetragen und die Lösung ca. 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Die Masse wird jetzt in Eiswasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Von einem hierbei abgeschiedenen krystallinischen Nebenproduct (3—4 g) wird abfiltrirt und zum Filtrat ein Ueberschuss von Baryumcarbonat zugesetzt; die unlöslichen Baryumverbindungen werden heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser tüchtig nachgewaschen. Aus dem stark eingeeengten Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in schönen weissen Krystallnadeln ab. Es krystallisirt mit 10 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen auf 100° unter Gelbfärbung verliert.

18 g Anilid 12.14 g Baryumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{28}N_2S_2O_8Ba + 10 H_2O$ .

Procente: Ba 14.08, N 2.87,  $H_2O$  18.49.

Gef. » » 14.37, » 2.6, » 18.12.

Versetzt man die heisse Lösung des Baryumsalzes mit der zum Ausfällen des Baryts nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure und filtrirt vom abgeschiedenen Baryumsulfat ab, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrats die freie  $\gamma$ -Para-Methoxyphenyl-Chinaldinsulfosäure in feinen weissen Nadelchen ab. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, löst sich jedoch in viel heissem Wasser. Ihre Salze sind zumeist schön krystallisirt, das Natronsalz ist in überschüssiger Natronlauge nahezu unlöslich.

Kocht man die  $\gamma$ -Para-Methoxyphenyl-Chinaldinsulfosäure oder ihre Salze längere Zeit mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so wird die Sulfogruppe ebenso wie die Methylgruppe abgespalten und



es entsteht das bromwasserstoffsäure Salz des  $\gamma$ -Para-Oxyphenyl-Chinaldins, aus dessen alkalischer Lösung durch Kohlensäure das freie  $\gamma$ -Phenolchinaldin weiss gefällt wird. Dasselbe wird vermittelst Zinnchlorür nach einer beim Phenolchinolin (s. unten) näher zu beschreibenden Methode gereinigt, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bildet schöne Kryställchen vom Schmp.  $255^{\circ}$ .

Sein Natronsalz ist in Natronlauge in der Kälte sehr schwer löslich. Das Phenolchinaldin liefert mit Säuren sehr schön charakterisirte Salze und ist dem homologen  $\gamma$ -Phenolchinolin äusserst ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.95.

Gef. » » 81.39, » 5.66, » 6.04.

#### Benzylidenverbindung der $\gamma$ -Para-Methoxyphenyl-Chinaldinsulfosäure.

1 Mol. des oben beschriebenen Baryumsalzes wird mit 2 Mol. Benzaldehyd und ca. 2 Mol. Chlorzink 6 Stunden im Einschmelzrohr auf  $160^{\circ}$  erhitzt.

Das gelbroth gefärbte Reactionsproduct wird auf dem Wasserbad mit verdünnter Sodalösung digerirt, und nach Abtreiben des überschüssigen Benzaldehyds mit Wasserdampf die Flüssigkeit filtrirt. Es fällt beim Ansäuern des roth gefärbten Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure die Benzylidenverbindung in gelben flockigen Massen aus. Dieselbe war aus keinem Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten; im grössten Theil derselben ist sie unlöslich. Aus 10 g Baryumsalz erhielten wir durchschnittlich 6—7 g trockene Benzylidenverbindung.

#### $\gamma$ -Para-Oxyphenyl-Chinaldinsäure, ( $OH_p$ ). $C_6H_4$ . $C_9H_7N$ . ( $COOH_a$ ).

Die Benzylidenverbindung wird in nur wenig überschüssiger, stark verdünnter Soda gelöst und in der Kälte mit einprocentiger, tropfenweise zufließender Permanganatlösung oxydirt, bis eine länger andauernde Rothfärbung das Ende der Oxydation anzeigt. Auf 1 g Benzylidenverbindung wurden in der Regel etwas über 100 ccm Permanganatlösung verbraucht. Die Flüssigkeit wird durch einen Tropfen Bisulfidlösung vom überschüssigen Permanganat befreit und heiss vom Braunstein abfiltrirt. Beim Ansäuern des Filtrats mit Bromwasserstoffsäure wird nur die bei der Oxydation neben Benzaldehyd entstandene Benzoësäure gefällt und mit Aether entfernt. Die  $\gamma$ -Para-Methoxyphenylchinaldinsulfosäure konnte ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht isolirt werden. Die Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit ungefähr dem zehnfachen Volumen concentrirter Bromwasserstoffsäure ca. 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei die Sulfogruppe sowie die Methylgruppe des Anisol-

kerns abgespalten werden. Die überschüssige Bromwasserstoffsäure wird abdestillirt und der Rückstand in Soda gelöst. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt beim Ansäuern mit Essigsäure die  $\gamma$ -Para-Oxyphenyl-Chinolin- $\alpha$ -carbonsäure gelb-krystallinisch aus. Dieselbe ist in Aether und Benzol unlöslich, in Alkohol und Wasser beim Erhitzen löslich und lässt sich besonders leicht durch Umkrystallisiren aus Letzterem in schönen, intensiv gelbgefärbten Nadelchen erhalten, die sich beim Filtriren zu filzigen Massen vereinigen. Sie ist von gewissen Verunreinigungen schwer zu befreien, und nur nach zweimaligem Auflösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure sowie häufigerem Umkrystallisiren aus viel Wasser und Trocknen bei  $110^{\circ}$  lieferte die Analyse befriedigende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 72.45, H 4.15, N 5.28.

Gef. » » 72.18, » 4.54, » 5.36.

Die reine Substanz schmilzt bei  $234-235^{\circ}$  unter lebhafter Kohlensäureentwicklung.

Kocht man die  $\gamma$ -para-Oxyphenyl-Chinaldinsäure längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich ein schöner rother Farbstoff, welcher beim Zusatz von viel Alkohol mit prächtiger Fluorescenz in Lösung geht. Diese noch nicht aufgeklärte Farbreaction scheint für die Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren allgemein zu sein, da bis jetzt mit der Chinaldinsäure sowie der  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure angestellte Versuche ebenfalls die Bildung eines schönen, rothen, stark fluorescirenden Farbstoffs ergaben.

#### $\gamma$ -Para-Oxyphenyl-Chinolin.

Die oben beschriebene Säure wird im Oelbad einige Zeit auf  $250^{\circ}$  erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt und ruhiger Schmelzfluss eingetreten ist. Die erkaltete Masse wird auf dem Wasserbade in verdünnter Salzsäure gelöst, eine geringe Menge Zinnchlorür in wässriger Lösung zugegeben und die heisse Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das fein-krystallinisch ausfallende Schwefelzinn wirkt ähnlich wie Thierkohle, weshalb das Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt ist.

Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz des Phenols in sehr schönen, gelben Nadeln aus; man macht alkalisch, bis sich das zuerst ausgeschiedene Phenol gerade wieder gelöst hat, und leitet Kohlensäure ein; es wird das Phenolchinolin als weissgelblicher Niederschlag gefällt, der mit heissem Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}NO$ .

Procente: C 81.44, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 81.12, » 5.23, » 6.62.

Der Körper schmilzt bei  $243^{\circ}$  und ist dadurch mit dem von Königs und Nef<sup>1)</sup> beschriebenen  $\text{Py}_3\text{-}\alpha\text{-Phenolchinolin}$  identifiziert; er stimmt mit letzterem Product auch in allen anderen Eigenschaften überein, von denen besonders die Schwerlöslichkeit des Natron- und Kalisalzes in überschüssigem Alkali hervorzuheben ist.

172. Eug. Bamberger: Weiteres über Diazo- und Isodiazo-  
verbindungen.

[VII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 22. März.)

Die nahen Beziehungen der Isodiazoverbindungen und der Diazosäuren, in den Formeln



deutlich hervortretend, habe ich gleich nach Entdeckung der ersteren durch gegenseitige Ueberführung beider Körperklassen experimentell zu beweisen versucht. Die Oxydation des  $\beta$ -Isodiazonaphtalins zu  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure bietet in der That nicht die geringsten Schwierigkeiten. Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass auch das Isodiazobenzol sehr viel leichter in Diazobenzolsäure überzuführen ist, als das Diazobenzol selbst<sup>2)</sup>. Diese Thatsache stimmt mit meinen bisher geäußerten Ansichten insofern überein, als ich in dem Isodiazobenzol schon früher den eigentlichen Erzeuger der Diazobenzolsäure erblickt hatte.



Die Entdeckung der Isodiazoverbindungen<sup>3)</sup> hat seitdem gelehrt, dass das Isodiazobenzol resp. seine Alkalisalze mit dem Diazobenzol nicht nur tautomer ist, sondern als isomere Form desselben eine selbständige Existenz führt.

Was den Vorgang der Oxydation von Isodiazoverbindungen zu Diazosäuren betrifft, so glaube ich, dass zunächst alkylirte Nitrosohydroxylamine entstehen, die sich dann im Schooss der alkalischen Lösung zu den Nitraminen umlagern:



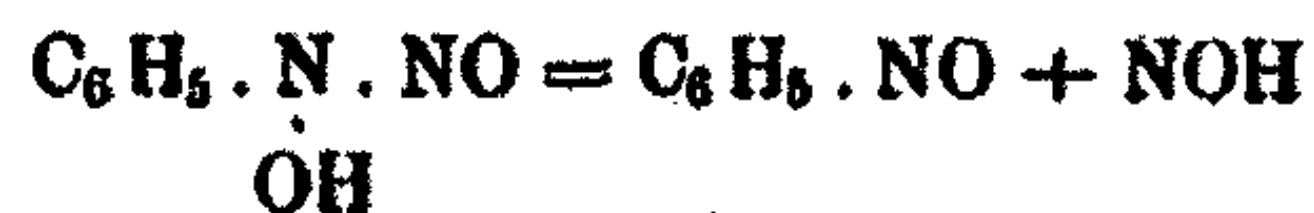
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 629.

<sup>2)</sup> Versuche, die Diazosäuren durch Reduction in Isodiazokörper zu verwandeln, sind begonnen.

<sup>3)</sup> Schraube und Schmidt, diese Berichte 27, 514. Bamberger diese Berichte 27, 679.



Diese Umlagerung ist aber — wenigstens in den bisher untersuchten Fällen — nicht der einzige Vorgang; das hypothetische Zwischenproduct erleidet zum Theil auch einen Zerfall, etwa im Sinne der Gleichung:



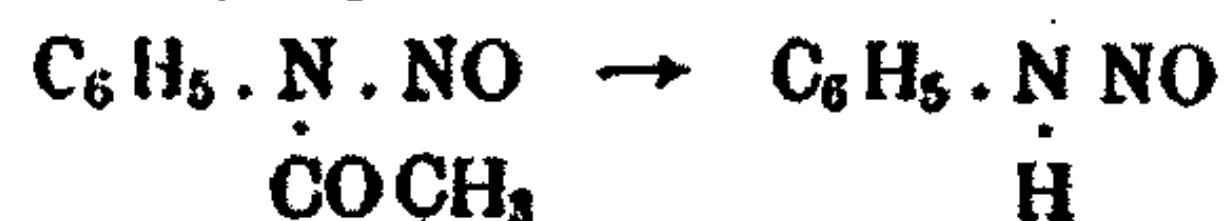
so dass neben der Diazobenzolsäure zugleich Nitrosobenzol erhalten wird. Statt der untersalpetrigen Säure tritt salpetrige Säure auf.

Zur Darstellung der Diazobenzolsäure empfiehlt sich folgendes bequeme Verfahren:

5 g Isodiazobenzolkalium werden ohne Kühlung in eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium eingetragen. (24 g Ferridcyankalium, 4 g Kali, 200 g Wasser.) Schon nach kurzem Stehen tritt unter gleichzeitiger Abscheidung braunrother Flocken intensiver Nitrosobenzolgeruch auf, welcher allmählich schwächer wird. Sobald die Lösung nicht mehr die »Isodiazoreaction« zeigt<sup>1)</sup> — in der Regel nach 24 Stunden — ist die Oxydation vollendet und die alkalische Flüssigkeit kann, nachdem sie durch Ausäthern von geringen Mengen Azobenzol, Nitrosobenzol, Nitrobenzol etc. befreit ist, in früher angegebener Weise auf Diazobenzolsäure verarbeitet werden. Die letztere erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers vollständig und ist, nachdem sie mit etwas Petroläther auf poröses Porzellan gestrichen ist, nahezu chemisch rein. (Schmp. 39—40° statt 46°). Man erhält 2.4 g d. i. — bezogen auf das dem Isodiazobenzolkalium zu Grunde liegende Anilin — einige 80 pCt.

Es ist also viel vortheilhafter, das Diazobenzol zunächst durch besondere Operation in Isodiazobenzol überzuführen, anstatt es direct zu oxydiren.

Die schon in der letzten Mittheilung in Aussicht gestellten Versuche zur Ueberführung acylierter Nitrosamine in Isodiazokörper:



sind inzwischen in Angriff genommen worden, haben aber zu dem unerwarteten Resultat geführt, dass die Verseifungsproducte der acylierten Nitrosamine nicht Isodiazokörper sondern Diazokörper sind. Als 3 g Nitrosoacetanilid<sup>2)</sup> mit 60 g einer 50 procentigen Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur verrieben wurden, gingen sie grösstentheils

<sup>1)</sup> d. h. mit alkalischen Phenollösungen (R-Salz etc.) an und für sich nicht, wohl aber nach dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Nitrosoacetanilid lässt sich aus siedendem Petroläther (40—70°) ohne Bedenken umkrystallisiren und erscheint beim Erkalten in schwach gelblich-weissen, glänzenden Nadelbüscheln. Es schmilzt 10° höher, als O. Fischer (diese Berichte 9, 463) angiebt, nämlich bei 50.5—51°.

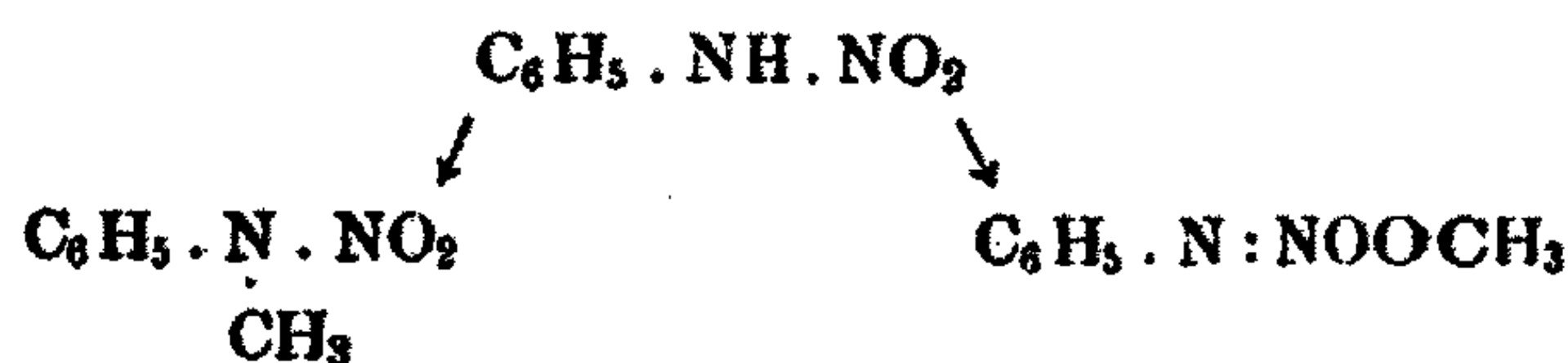
in Lösung und diese Lösung zeigte alle Eigenschaften einer gewöhnlichen Diazobenzollösung. Man kann allerdings das Nitrosamin auch in Isodiazobenzol überführen (z. B. wenn man 1 g desselben in 40 g siedender Kalilauge [1:1] einträgt), dann aber entsteht das letztere nur secundär durch die umlagernde Wirkung der heissen, concentrirten Lauge. Ganz entsprechend verhält sich das Nitrosamin des  $\beta$ -Acetnaphtalids: auch hier entsteht als directes Verseifungsproduct  $\beta$ -Diazonaphtalin, nicht aber Isodiazonaphtalin, indirect — durch Anwendung heisser Kalilauge — kann auch letzteres erhalten werden und zwar leichter als das Isodiazobenzol aus Nitrosoacetanilid, aus dem einfachen Grund, weil sich  $\beta$ -Diazonaphtalin leichter isomerisirt als Diazobenzol.

Dies Verhalten der acyilirten Nitrosamine gegen Alkalien, ferner der Umstand, dass sie  $\alpha$ -Naphtylamin gegenüber die typische Farbreaction der Diazoverbindungen zeigen, weist deutlich genug auf die nahen Beziehungen beider Körperklassen hin. Man wird für die acyilirten Nitrosamine wohl neben der bisherigen Formel  $R.N.NO$  auch

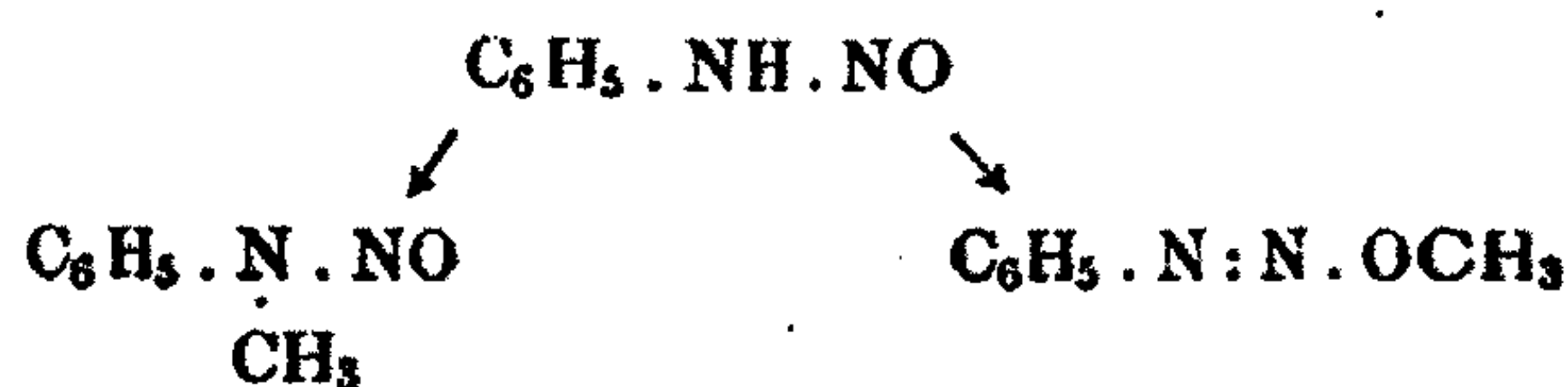


diejenige eines Diazoacetats  $R.N:N.O.COCH_3$  in Zukunft zu berücksichtigen haben. Für den starren Zustand ist letztere allerdings durch die physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen (Nitrosoacetanilid- und naphtalid ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether). —

Zum Schluss erwähne ich noch, dass Versuche begonnen worden sind, die enge Verwandtschaft zwischen Isodiazokörpern und Diazosäuren auch im Verhalten gegen alkylirende Agentien nachzuweisen. Diazobenzolsäure erzeugt, je nachdem man sie in Form des Natrium- oder des Silbersalzes esterificirt, einen Stickstoff- oder Sauerstoffäther<sup>1)</sup>:



In gleicher Weise sollten sich aus Isodiazoverbindungen sowohl Nitrosamine als Diazoäther erhalten lassen:



Dass die Alkalisalze der Isodiazoverbindungen thatsächlich in Nitrosamine secundärer Basen überführbar sind, ist bereits nachgewiesen worden: von Schraube und Schmidt beim nitrirten und

<sup>1)</sup> Vgl. die III. Mittheil. über Diazoverbindungen »Ueber die Diazobenzolsäure« diese Berichte 27, 359.

nicht nitrierten Isodiazobenzol, von mir beim Isodiazonaphtalin<sup>1)</sup>. Dass aber auch die wahren Diazoäther erhalten werden können (wenn man nämlich statt der Natrium- die Silbersalze esterifiziert), darauf deuten einige Versuche mit dem Isodiazobenzolsilber, welche durch den Eintritt der Ferien unterbrochen sind und im folgenden Semester fortgesetzt werden sollen. Durch Behandlung mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl verwandelt sich dasselbe in eine Substanz, welche sich beim Erwärmen mit Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt und mit Eisessig-Naphtylamin die nämliche violette, äusserst intensive Färbung erzeugt wie Diazobenzol. Es scheint also hier tatsächlich Diazobenzolmethyläther  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$  vorzuliegen.

Den Herren Dr. Berlé und Meimberg spreche ich für ihre vorzügliche Unterstützung meinen herzlichen Dank aus.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

### 173. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

(Eingegangen am 19. März).

Die wahre Constitution der Camphersäure scheint noch nicht festgestellt. Um »womögliche« neues Licht für diese Frage zu bekommen, habe ich eine neue Aminosäure aus Campheraminsäure dargestellt. Die Versuche über diesen Körper sind nicht vollendet, aber es scheint zweckmässig, schon jetzt eine kurze Skizze der Arbeit mitzutheilen.

Es wurde zuerst versucht, Camphersäurediamid aus dem Diäthylester zu bereiten, aber dieser wird selbst durch Erhitzen bei  $150^\circ$  mit starkem Ammoniak fast gar nicht angegriffen. Das Natriumsalz des Ortho-methylesters der Camphersäure<sup>2)</sup> wurde dann durch Phosphoroxchlorid und Ammoniak in den Methylester der Campheraminsäure übergeführt.

Das Amid,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{CO NH}_2 \end{matrix}$ , krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln, welche bei  $152-153^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}O_3N$ .

|           |                 |               |         |
|-----------|-----------------|---------------|---------|
| Procente: | C 61.97,        | H 8.92,       | N 6.57. |
| Gef.      | » 61.49, 61.81, | » 8.79, 8.96, | » 6.79. |

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 514 resp. 682.

<sup>2)</sup> Walker, Journ. Chem. Soc. 61, 1081.



Dieses Amid wird mit unterbromigsaurem Natrium in den Methyl-ester der Dihydrocampholytischesäure<sup>1)</sup> umgewandelt.

Das Chlorid der neuen Base krystallisirt aus Wasser in wasserklaren Täfelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 244° unter Zersetzung schmelzen. Das Chloroplatinat scheidet sich allmählich in gelben, schwer löslichen Blättchen ab, wenn die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid versetzt wird. Durch langsame Verdunstung scheidet es sich in flachen, orangegelben Nadeln ab.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 25.00.

Gef. » » 24.76, 25.14, 24.60.

#### β-Campheraminsäure.

Eine Campheraminsäure wurde neulich von Claisen und Manasse<sup>2)</sup> aus Isonitrosocampher dargestellt. Denselben Körper haben auch wahrscheinlich Auwers und Schall<sup>3)</sup> durch Behandeln von Camphersäureanhydrid mit Ammoniak bekommen. Die Campheraminsäure von Laurent<sup>4)</sup> ist auch vielleicht damit identisch.

Eine von diesen verschiedene Campheraminsäure bekommt man aus Camphersäureimid durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad mit zehnpromcentiger Natronlauge. Es entwickelt sich nur eine Spur von Ammoniak<sup>5)</sup>, und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die neue Campheraminsäure ab. Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen Prismen. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in glänzenden Prismen ab, welche an der Luft gar keine Verwitterung zeigen. Die Krystalle schmelzen bei 182—183°. Reine Camphersäure schmilzt unter denselben Umständen bei 187°. Die Säure von Claisen und Manasse schmilzt bei 174—176° und die Krystalle, welche letztere aus Alkohol erhalten haben, werden an der Luft matt und undurchsichtig.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_3N$ .

Procente: C 60.30, H 8.54, N 7.04.

Gef. » » 60.18, » 8.57, » 7.34.

#### Dihydroaminocampholytische Säure.

Nachdem die Umwandlung des Camphersäureimids durch Natronlauge gefunden war, habe ich die Ueberführung in Dihydroaminocam-

<sup>1)</sup> Um die Einführung eines neuen willkürlichen Namens in die Literatur zu umgehen, habe ich diesen Körper in seiner Beziehung zu der von Walker (Journ. Chem. Soc. 63, 498) aufgefundenen Campholytischesäure bezeichnet.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 274, 81.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1522.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 60, 326.

<sup>5)</sup> Siehe auch Winzer, Ibid. 257, 309.

pholytische Säure in der folgenden Weise bewirkt. 3.6 g des Imids (1 Mol.) wurden in 48 ccm zehnprocentiger Natronlauge (6 Mol.) gelöst und die Lösung  $\frac{3}{4}$  Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden 3.2 g Brom (1 Mol.) zugegeben und die Lösung wieder auf 10 Minuten erwärmt.

Die Lösung wurde gekühlt und nach Zusatz von wenig Natriumsulfat mit Salzsäure neutralisirt. Nach Verdunstung wurde die richtige Menge Salzsäure hinzugegeben, um mit der Aminosäure ein salzsaures Salz zu bilden. Die Masse wurde dann mit starkem Alkohol extrahirt und die Lösung wieder zu Trockenheit eingedampft. Zehnprocentige Natronlauge wurde dann zugesetzt bis zur schwachen alkalischen Reaction. Die Dihydroaminocampholytische Säure schied sich ab, wurde mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

Zur Analyse wird die Säure in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Aceton wieder ausgefällt. Sie bildet entweder körnige Krystalle durch langsame Ausscheidung oder, durch mehr Aceton rasch gefällt, perlmutterglänzende Blättchen. Sie ist in Alkohol, Aether und Aceton fast ganz unlöslich. In Wasser ist sie leicht löslich, aber nur wenig löslicher in heissem als in kaltem Wasser; die Lösung ist neutral. Sie sublimirt ohne zu schmelzen. Das Chlorid ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Das Chloroplatinat ist ebenfalls in Wasser leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO_2$ .

Procente: C 63.16, H 9.94, N 8.13.

Gef. » » 63.50, » 9.89, » 8.37.

Ich hoffe aus diesem Körper eine Dihydrooxycampholytische Säure zu bekommen. Auch die Campheraminsäure von Claisen und Manasse wird vielleicht eine zweite dihydroaminocampholytische Säure geben. Die Versuche werden in diesen Richtungen fortgesetzt werden.

Die Einzelheiten werden im American Chemical Journal erscheinen.

Rose Polytechnic Institute. Terre Hauld, Indiana, V. St. A.,  
1. März 1894.

**174. Ilosvay von Nagy Ilosva: Ueber das in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffhyperoxyd<sup>1)</sup>.**

[Im Auszuge aus dem am 30. Januar 1894 in der chemischen Fachsection der k. ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Budapest gehaltenen Vortrage.]

(Eingegangen am 30. März.)

Hr. Em. Schöne würdigte einer eingehenden Kritik jene meine, im Bulletin de la société chimique de Paris, 3<sup>ème</sup> serie, T. Z. 1889, erschienenen Arbeiten, die sich einerseits darauf bezogen, zu ermitteln, welche Nebenproducte sich bei rascher Verbrennung — insbesondere bei einer solchen in offenen Gefässen und an der Luft — bilden, andererseits aber, ob in der Luft Ozon und Wasserstoffhyperoxyd vorhanden sind?

Auf jene Stellen seiner Kritik, die meine Kenntnisse und die gewissenhafte Anwendung der einschlägigen Literatur in Zweifel ziehen, kann ich nur soviel bemerken, dass ich jene literarischen Daten, die mit meinen Arbeiten im engeren Zusammenhange standen, sehr wohl kannte und auch treu citirte; dagegen liess ich jene Daten weg, welche weder die Bildung des Ozons und des Wasserstoffhyperoxydes, noch aber die Art der Reactionen auf dieselben von neuer Seite beleuchten, weil ich keine literarische Datensammlung, sondern gewissen gemeingültigen Thatsachen gegenüber meine eigenen Erfahrungen veröffentlichen wollte.

Als Reagens für Ozon benutzte ich Thallohydroxyd und die Lösung von Benzolsulfosäure ·  $\alpha$  - azonaphtylamin. Beide Reagentien sind unter den von mir beschriebenen Umständen unbedingt verlässlich.

Ich halte weder Jodkalium - Stärke - Eisensulfat, noch Guajak-Diastase für ein unaufrechtbares Reagens zur Nachweisung von Wasserstoffhyperoxyd. Wenn es sich darum handelt, das in der Luft oder im Regenwasser enthaltene Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen, muss das Reagens unbedingt charakteristisch sein. Ein solches ist Titansäure, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und in zweiter Reihe Chromsäure - Aether.

Wir können zwar, wenn wir mit diesen Reagentien in der Luft oder im Regenwasser Wasserstoffhyperoxyd nicht vorfinden, darauf schliessen, dass die Menge desselben geringer ist, als mit einem dieser Reagentien nachweisbar ist, doch können wir weder mit Jodkalium-

<sup>1)</sup> Antwort auf den in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft — Jahrgang 1893, Seite 3011—3027 — erschienenen Artikel des Hrn. Em. Schöne.



Stärke-Eisenvitriol, noch mit Guajak-Diastase entscheiden, ob Wasserstoffhyperoxyd auch thatsächlich vorhanden ist, weil in jedem Falle sowohl in der Luft, als auch im Regenwasser oxydirungsfähige Substanzen vorhanden sind, welche, wie wir annehmen können, am Ende als salpetrige Säure wirken, und die auch aus sehr verdünnter Jodkaliumlösung, selbst in Gegenwart von Eisensulfat, Jod ausscheiden, und, wie ich beschrieben habe, auch die Färbung der Guajak-Diastase hervorrufen.

Hr. Em. Schöne hält bei den Reactionen mit Guajak-Diastase die freie Lauge, ferner das Ammoniak von schädlichem Einflusse. Ein Grund mehr, an der Güte dieses Reagens zu zweifeln, weil die Rolle des im Regenwasser, bestenfalls als Hydrocarbonat vorhandenen Ammoniaks bisher noch nicht untersucht ist.

Die störende Wirkung der salpetrigen Säure habe ich, auf Thatsachen gestützt, ausgesprochen. Die Meinung des Hrn. Em. Schöne ist, dass in der Luft und im Regenwasser keine freie salpetrige Säure vorhanden sei. Meines Wissens hat Niemand bewiesen, dass die salpetrige Säure in der Luft oder im Regenwasser nur in Form von Nitrit anwesend sein kann. Wie ich schon im Jahre 1889<sup>1)</sup> ausweisen, im Interesse der Klärung dieser Frage angestellten Versuchen gefolgert habe, muss ich auch auf Grund meiner in letzter Zeit gemachten Erfahrungen<sup>2)</sup> erklären, dass in der Luft ein Oxydationsproduct des Stickstoffs, u. z. das Stickstoffperoxyd, als constanter Bestandtheil vorkommt, welches die Ursache verschiedener oxydirender Wirkungen ist.

Wenn wir eine 1 procentige reine Jodkaliumlösung im Dunkeln an der Luft stehen lassen, scheidet sich in einer gewissen Zeit Jod aus. Wir können nun, indem wir Stärke hinzufügen und die Blaufärbung durch Erwärmen verschwinden machen, mit Griess'schem Reagens die für die salpetrige Säure charakteristische rosenrothe Färbung hervorrufen. (Die Stärkelösung darf für sich mit dem Griess'schen Reagens keine Färbung geben, und dürfen im Locale keine Schwefeldioxyddämpfe vorhanden sein.) Woher also diese Reaction, wenn nicht von der in der Luft anwesenden salpetrigen Säure, respective von jenem Oxydationsproducte, welches auf das Jodkalium ebenso wirkt, als ob frei salpetrige Säure vorhanden wäre?

Es ändert an der Sache nichts, wenn wir annehmen, dass sich mit der Jodkaliumlösung das in der Luft schwebende Ammoniumnitrit gemengt hat, denn zu gleicher Zeit gelangte auch Kohlensäure in die Lösung, welche letztere das Freiwerden der salpetrigen Säure bewirkt.

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. chim. de Paris, 3<sup>ème</sup> serie, T. 2, p. 381.

<sup>2)</sup> Quantitative Bestimmung der bei Verbrennung an der Luft sich bildenden stickstoffhaltigen Nebenproducte.

Wenn wir reine Jodkaliumlösung mit Stärke, Kaliumnitrit und mit kohlensäurehaltigem Wasser mengen, so tritt die Reaction, wenn auch die salpetrige Säure nur im Verhältnisse von  $\frac{1}{1\,000\,000}$ tel vorhanden ist, schon nach 60—80 Minuten ein. Es ist demnach natürlich, dass Hr. Em. Schöne, der mit kohlensäurehaltigem Regenwasser experimentirte, in welchem er das Vorhandensein von normalem Ammoniumnitrit voraussetzte, in 6—8 Stunden eine Färbung fand. Davon will ich gar nicht sprechen, dass die auf die Natur der verdünnten Salzlösungen bezüglichen Studien jener Voraussetzung des Hrn. Em. Schöne, als ob im Regenwasser normales Ammoniumnitrit vorhanden sein müsste, durchaus widersprechen.

Nach dem Gesagten wird es leicht zu beurtheilen sein, welchen Werth man jenem Verfahren wird beimessen können, durch welches der Ozongehalt der Luft und der Wasserstoffhyperoxydgehalt der Luft und des Regenwassers bestimmt wurden. Jene Resultate ergaben zweifellos, dass die Luft irgend eine oxydirende Substanz enthielt; nachdem nun das Oxydationsproduct des Stickstoffs in der Luft constant vorkommt, werden wir dieses auch unanfechtbar nachweisen können, Ozon aber und Wasserstoffhyperoxyd suchen wir nur, finden sie jedoch nicht mit genügender Sicherheit, und jene, die sie gefunden, haben die Entfernung der störenden Stickstoffoxydationsproducte nie versucht, folglich ist es klar, dass es unmöglich ist, von dem Ozon- und Wasserstoffhyperoxydgehalte der Luft mit Bestimmtheit zu sprechen.

Ich habe versucht, in der Luft, nach Entfernung der Stickstoffoxydationsproducte, Ozon sowie Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen. Diese meine Versuche habe ich nach gründlichem Studium der Eigenschaften des Ozons und Wasserstoffhyperoxyds ausgeführt. Auf Grund dieses Studiums basirte ich die Zusammenstellung des Apparates. Jedermann kann sich überzeugen, dass in einer 4procentigen, nitritfreien Natronlauge sehr verdünntes Wasserstoffhyperoxyd weder in der Wärme, noch in der Kälte, weder in einem, noch in mehreren Tagen sich zersetzt, und dass wir das Wasserstoffhyperoxyd in dem von der Natronlauge abdestillirten Wasser auch mit Titansäure nachweisen können. Es war also meine Voraussetzung gerechtfertigt, nach welcher, wenn in der Luft Wasserstoffhyperoxyd vorhanden und dieses im Verhältnisse zu den die Nitrite bildenden Stickstoffoxydationsproducten im Ueberschusse ist, auch dann noch ein Theil in der Natronlauge unverändert zurückbleibt, wenn ein Theil zur Oxydation des Nitrits verbraucht wurde. Wenn das Wasserstoffhyperoxyd, zum Nitrite verglichen, nicht im Ueberschusse ist, kann man es im Regenwasser auch nicht nachweisen.

Die zur Zurückhaltung der Stickstoffoxydationsproducte und des Ammoniaks dienenden Lösungen würden den Nachweis des Ozons



auch nicht verhindert haben. Bei der Ausführung meiner Vorstudien berechtigten mich jene Versuche der HHrn. Pless und Pierre zur Hoffnung für die Möglichkeit des Nachweises von Ozon, nach welchen in 1000 ccm Luft im Durchschnitt 1 ccm Ozon enthalten ist. Bei einem solchen Ozongehalte der Luft ist mit demselben Apparate, mit Lösungsmitteln von derselben Qualität und Quantität, die Ozonreaction nie ausgeblieben. Ich habe zu dem Erfolge der Nachweisbarkeit von Ozon nie Vertrauen gehabt, weil ich es, eben auf Grund der Daten des Hrn. Schöne, für unmöglich hielt, dass das Wasserstoffhyperoxyd bei so riesiger Verdünnung nachweisbar sei; aber wenn ich bei Ausführung des Experimentes das Wasserstoffhyperoxyd irgendwo finden konnte, so war dies nur in der Natronlauge möglich, wo es, verdichtet, zurückbleiben konnte.

Zu meinem Leidwesen fand ich bei meinen zwei, in dieser Richtung angestellten Versuchen weder Ozon noch Wasserstoffhyperoxyd, dagegen konnte ich jedesmal salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak nachweisen.

Im Jahre 1889 <sup>1)</sup> sagte ich, nachdem ich über eine exacte Methode zur Bestimmung geringer Mengen von salpetriger Säure und Salpetersäure nicht verfügte, nur nach Schätzung, dass in der 4 procentrigen Natronlauge verhältnissmässig mehr Salpetersäure enthalten war, als salpetrige Säure. Ich hätte gern sagen können, dass die Salpetersäure sich auf Kosten des Ozons oder Wasserstoffhyperoxyds gebildet hätte. Ich bedurfte aber dieser, auf Hypothese beruhenden Erklärung nicht. Erstens deshalb nicht, weil ich weiss, dass in einer, ein Milliontel salpetrige Säure,  $\text{NO}_2$ , enthaltenden Kaliumnitritlösung schon nach einem Monate keine salpetrige Säure vorhanden ist: infolge Umwandlung des Nitrites zu Nitrat; zweitens, weil ich in der Luft auf die Oxydationsproducte des Stickstoffes gefolgert habe, und diese, mögen sie als Stickstoffdioxyd,  $\text{N}_2\text{O}_2$ , oder als Stickstoffperoxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , vorhanden sein, wandeln sich in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser der Hauptmenge nach in Salpetersäure um.

Ich konnte ferner durch diese Experimente feststellen, dass die in der Luft vorhandenen Stickstoffoxydationsproducte durch die Absorptionsflüssigkeiten nicht vollständig zurückgehalten wurden, weil erstere durch letztere durchgehend, auch auf die zum Ozonnachweise angebrachten Reagentien, unter diesen auf die Jodkaliumlösung wirkten, denn ich habe in dieser Lösung die salpetrige Säure gefunden.

Wenn wir in Betracht ziehen, dass ich mit Jodkaliumlösung nur auf das in Spuren vorkommende Ozon zu reagiren hatte, musste ich es für ausgeschlossen halten, dass das, vom Ozon stammende Kalium-

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Akademie d. Wissenschaften, Wien 1856, S. 232.



hydrat, im freien Zustande verbleiben könne. Deshalb säuerte ich die 1 procentige Jodkaliumlösung mit sehr verdünnter Phosphorsäure nur so viel an, dass die blaue Farbe des Lakmuspapiers eine schwach röthliche Färbung annahm.

Es kann sich Jedermann leicht überzeugen, dass, wenn man durch eine so verdünnte Jodkaliumlösung, von Stickstoffoxydationsproducten befreite Luft durchleitet, die Farbe der Lösung nach Tagen, ja nach Wochen sich nicht verändert, ein Beweis, dass der Sauerstoff allein aus so verdünnter Jodwasserstoffsäure kein Jod ausscheidet.

Die Untersuchung der bei rascher Verbrennung sich bildenden Producte beruhigte mich nicht bezüglich dessen, dass die rasche Verbrennung eine in Betracht zu ziehende Quelle des Ozon- oder Wasserstoffhyperoxydgehaltes der Luft sein könne. In dieser Hinsicht überzeugten mich auch die Argumente des Hrn. Schöne nicht. Auch den Zusammenhang der Wasserstoffhyperoxydbildung mit der Vegetation, kann ich nicht anerkennen, ja es findet sich sogar unter den Bemerkungen des Hrn. Schöne eine, die für meine Auffassung zeugt. Nach dieser bildet sich bei Gewitterzeit mit Blitz nicht Ozon, sondern Oxydationsproducte des Stickstoffes, weshalb jene meine Voraussetzung falsch sei, nach welcher, als ich zum Zwecke des Nachweises von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd in der Luft, experimentirte, die Gewitterzeit mit Blitz zur Ozonbildung günstig gewesen wäre. Diese Bemerkung reducirt jene alte, eingewurzelte Auffassung, wonach zur Zeit des Blitzens in der Luft das meiste Ozon enthalten wäre, auf ihren wahren Werth und giebt auch dem Umstande, dass meine Reactionen auf Ozon negative Resultate lieferten, eine annehmbare Ursache.

Doch muss ich an dieser Stelle die Aufmerksamkeit des Herrn Schöne auf einen Umstand lenken. Nach seinen Bestimmungen enthält die Luft im Juli mehr oxydirende Substanzen als im Januar. Ob man wohl daraus folgern kann, dass der Wasserstoffhyperoxydgehalt der Luft mit der Ueppigkeit der Vegetation wachse? Nach meiner Ansicht könnte und müsste man aus den Versuchen mit Jodkaliumstärkeeisensulfat-Reactionen auf die Vermehrung der Stickstoffoxydationsproducte schliessen, eben weil die Sommermonate die eigentliche Zeit der Gewitter sind, und weil zur Zeit der Hitze die Stickstoffoxydationsproducte in der Luft sich vermehren.

Alle Umstände zusammengefasst, kann ich also, ohne für meine Versuche Unfehlbarkeit reclamiren zu wollen, behaupten, dass die Luft oxydirende Substanzen enthalte, welche ich im Jahre 1889 einfach Oxydationsproducte des Stickstoffes nannte, die ich aber jetzt, auf Grund meiner seitherigen Erfahrungen für Stickstoffhyperoxyd halte; da aber in mir Zweifel aufgestiegen sind, ob jene Reactionen, durch welche in der Luft Ozon und Wasserstoffhyperoxyd und in

den atmosphärischen Niederschlägen Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen wurde, auch unbedingt verlässlich sind, halte ich es nicht für eine bewiesene Thatsache, dass Ozon und Wasserstoffhyperoxyd Bestandtheile der Luft bilden.

Soviel zur Klärung der Ideen; auf die, als nicht zum Wesen der Sache gehörigen persönlichen Bemerkungen des Hrn. Schöne, habe ich keine Erwiderung.

175. E. Salkowski: Notiz über das Hefegummi<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 22. März.)

Hr. Prof. A. Herzfeldt hat die Freundlichkeit gehabt, mich auf eine mir unbekannt gebliebene, unter seiner Leitung ausgeführte Arbeit von Fr. Hessenland über das Hefegummi aufmerksam zu machen. Dieses im beiderseitigen Interesse bedauerliche Uebersehen findet darin wohl eine hinreichende Erklärung, dass sich die Arbeit von Hessenland nicht in einer rein chemischen, sondern theilweise industriellen Zeitschrift findet, welche allerdings auch chemische Arbeiten enthält, nämlich in der »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie etc.« 1892, S. 671, und weder in den »Berichten«, noch in dem auch die Mikroorganismen berücksichtigenden Maly'schen Jahresbericht für Thierchemie referirt worden ist. Es scheint mir, dass mich unter diesen Umständen kein Vorwurf trifft. Ebenso ist es andererseits leicht erklärlich, dass Hessenland meine, gelegentlich in einem Vortrage gemachten und in Du Bois-Reymond's Archiv f. Physiol. 1890, S. 455 abgedruckten, kurzen Angaben über diesen Gegenstand nicht berücksichtigt hat. Ich bin weit entfernt, daraus H. einen Vorwurf zu machen, möchte aber doch bemerken, dass schon in diesen kurzen Angaben das Hefegummi durch die Art der Darstellung und seine Eigenschaften soweit charakterisirt ist, dass es leicht wiedererkannt werden kann.

Was die Sache betrifft, so kann ich auch nach Durchlesen der Arbeit von Hessenland, die mir Herr Herzfeldt freundlichst zugänglich gemacht hat, meine Mittheilung in Heft 4 der Berichte nicht für überflüssig erachten und finde auch keine Veranlassung, dieselbe in irgend einem Punkt zu berichtigen oder zu modificiren. — Abgesehen von kleinen Differenzen in den beiderseitigen Angaben, auf welche ich hier nicht eingehen möchte, besteht auffallender Weise keine Uebereinstimmung hinsichtlich der Zusammensetzung des Hefegummis. H. giebt für dasselbe die Formel  $C_6H_{10}O_5$  an, ich dagegen

<sup>1)</sup> Vergl. Diese Berichte 27, 499.



$C_{12}H_{22}O_{11}$ . Nun könnte man vielleicht zu der Annahme geneigt sein, dass meinem Präparat die Zusammensetzung  $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$  zukomme, doch ist dieses wenig wahrscheinlich, da das Präparat bei  $110^\circ$  getrocknet war und Gewichtskonstanz gezeigt hatte.

Die Frage nach der Natur des bei der Hydrolyse entstehenden Zuckers ist durch Hessenland dahin erledigt, dass derselbe überwiegend *d*-Mannose, zum kleinen Theil Dextrose ist. H. hat das Mannosephenylhydrazon, das Osazon und Oxim dargestellt und analysirt, sowie die Polarisation des Hydrazons bestimmt. Die Bildung von kleinen Mengen Dextrose neben der Mannose würde übrigens zeigen, dass das Hefegummi, wenigstens das nach dem Verfahren von Hessenland dargestellte, nicht völlig einheitlicher Natur ist. Dieser Punkt bedarf noch weiterer Aufklärung.

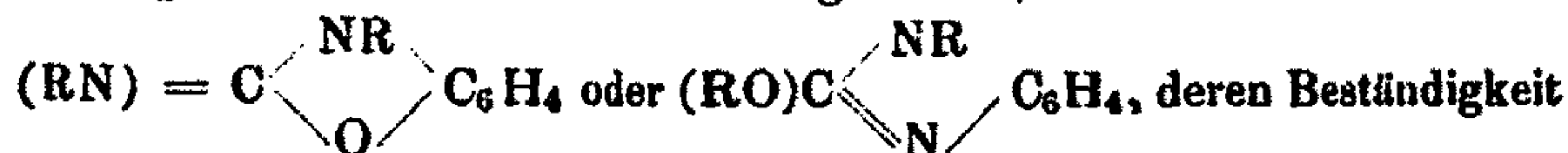
#### 176. Felix Lengfeld und Julius Stieglitz:

##### Ueber Alkylisoharnstoffe (Imidocarbaminsäureäther).

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 30. März.)

Während schon längst die sogenannten Isoderivate von Thioharnstoffen ( $R^I R^{II} N$ ) ( $R^{III} N$ )  $C(SR^{IV})$  bekannt und ausführlich untersucht worden sind, hat man bis jetzt von Harnstoffen nur ausnahmsweise entsprechende Derivate erhalten; und zwar sind die bekannten Verbindungen dieser Art fast alle Ringderivate, z. B. von den Formen



und Reaktionsfähigkeit durch die Ringschliessung offenbar beeinflusst sein müssen. Ohne solchen Ring ist uns nur eine derartige Verbindung in der Literatur begegnet, die Aethoxymethenyldianthranilsäure<sup>1)</sup>.

Da es uns für eine Untersuchung erwünscht war, die Eigenschaften von einfacheren Alkylisoharnstoffen kennen zu lernen, suchten wir solche darzustellen und erreichten auch alsbald auf einfachem Weg das Ziel. Da Carbodiphenylimid,  $C_6H_5N:C:NC_6H_5$ , in seiner Constitution ganz dem Phenylisocyanat entspricht  $C_6H_5N:C:O$ . und dieses so leicht sich mit Alkoholen zu Urethanen verbindet, haben wir das Erstere in analoge Reaction zu bringen versucht. Hill<sup>2)</sup> hat beobachtet, dass Carbodiphenylimid sich mit Mercaptan beim Stehen in der Kälte vereinigt zu Alkylisothiodiphenylharnstoff. Alkohol bewirkt unter diesen Umständen, wie Schall<sup>3)</sup> auch erwähnt, grössten-

<sup>1)</sup> Sandmeyer, diese Berichte 19, 2656.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1308.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2890.



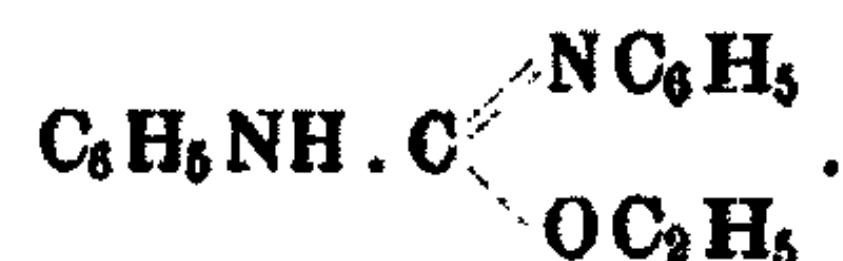
theils eine Umwandlung des Carbodiphenylimids in die feste Modification. Als wir aber 10 g (1 Molekel) frisch dargestelltes und destillirtes Carbodiphenylimid (Siedepunkt 198—199° bei 30 mm) mit einem geringen Ueberschuss (2.9 g) sorgfältig über Natrium destillirten Aethylalkohols im Einschlussrohr drei bis vier Stunden auf 160—190° erhiteten, fand die Anlagerung quantitativ statt. Die Röhre öffnete sich ohne Druck. Von dem hellgelb gefärbten Oel wurde bei Zimmertemperatur der überschüssige Alkohol im Vacuum im getrockneten Luftstrom verdampft und sobald sich der Druck auf etwa 20 mm vermindert hatte, wurde zur Destillation geschritten. Fast das Ganze destillirte bei 197—203° bei 20 mm ohne merkliche Zersetzung. Bei wiederholter Destillation wurde eine Fraction vom constanten Siedepunkt 200° (uncorr. bei 20 mm) erhalten und diese zur Analyse verwendet.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_2O$ .

Procente: C 75.00, H 6.67, N 11.67.

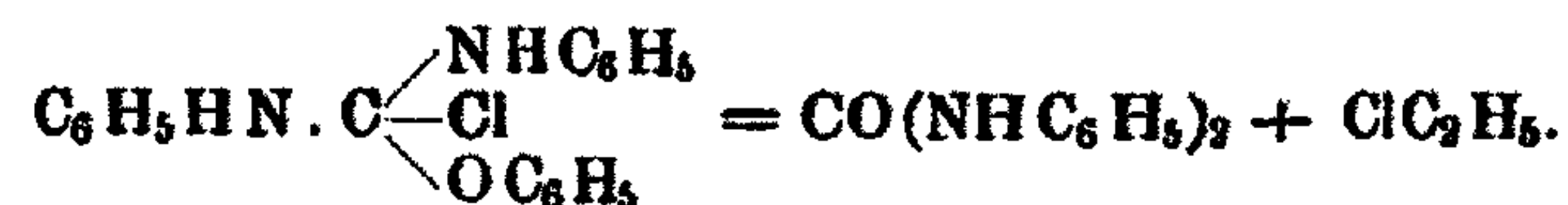
Gef. » » 74.85, 74.77, » 7.27, 6.95, » 11.68.

Der Körper zeigt die erwartete Zusammensetzung des Aethylisodiphenylharnstoffs (Phenylimidophenylcarbaminsäureäthyläther):



Es bildet ein farbloses, glycerinähnliches Oel, welches bei  $-15^\circ$  sehr dickflüssig und klebrig wird, aber nicht erstarrt. Es ist leicht löslich in Ligroin (Sdp. 40—60°) und den anderen organischen Lösungsmitteln.

Beim Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure in die Ligroinlösung fällt ein Salz aus, welches bei 60—80° unter Gasentwicklung flüssig wird und wieder erstarrt, um bei 235° von Neuem zu schmelzen. Zur Untersuchung des Gases wurde über reines Oel ein trockner Chlorwasserstoffsäurestrom bei 80° geführt und das Gas über Kalilauge aufgefangen. Dasselbe brannte mit grünesäumter Flamme und war also Aethylchlorid. Das zurückbleibende feste Product wurde mit kaltem Benzol gewaschen und zeigte dann sofort den Schmelzpunkt 235° und die sonstigen Eigenschaften von Carbanilid. Die Reaction ist:



Das Additionsproduct von Chlorwasserstoffsäure und Carbodiphenylimid giebt mit Natriumäthylat ebenfalls Aethylisodiphenylharnstoff. Mit der weiteren Untersuchung der beschriebenen Reactionen sind wir beschäftigt.

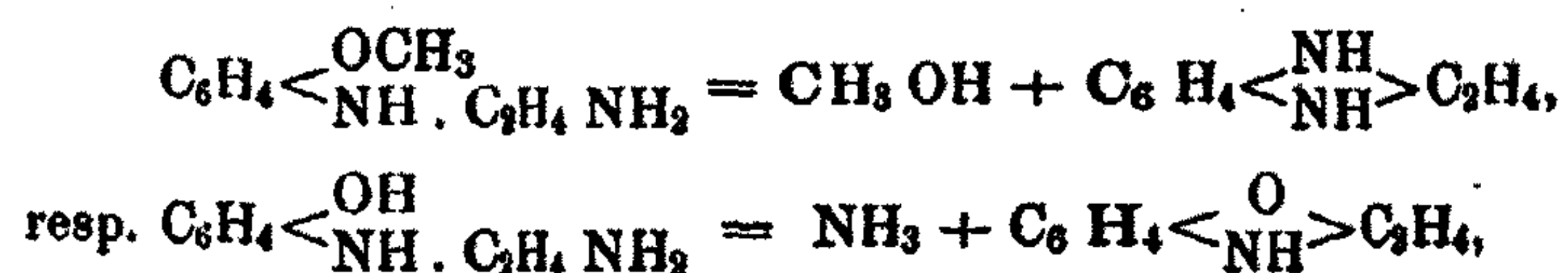
177. R. Diefenbach: Zur Kenntnis des *o*-Anisidins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. März.)

Die folgende Untersuchung ist auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel ausgeführt worden in der Absicht, das Aethylenphenylendiamin,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ < \\ NH \end{smallmatrix} C_2H_4$ , welches von V. Merz und C. Ris<sup>1)</sup> aus Brenzkatechin und Aethylendiamin, resp. das Phenmorpholin,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ < \\ NH \end{smallmatrix} C_2H_4$ , welches von Knorr<sup>2)</sup> aus Oxäthyl-*o*-amidophenol oder Oxäthyl-*o*-Anisidin bereitet worden ist, auf einem neuen Wege darzustellen.

Ich hoffte das gewünschte Ziel mittels des *o*-Anisidoäthylamins,  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , zu erreichen, in der Erwartung, dass sich aus diesem Körper entweder die Methoxygruppe zusammen mit einem Wasserstoffatom der Amidogruppe, oder nach der Entmethylirung ein Molekül Ammoniak im Sinne der Schemata:



abspalten lassen würde.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *o*-Anisidoäthylamins diente mir das Bromäthylphthalimid<sup>3)</sup>. In diesem äusserst reaktionsfähigen Körper kann das Brom sehr leicht durch einen Aminrest ersetzt werden, wie die einschlägigen Versuche mit Anilin<sup>4)</sup> und anderen Basen<sup>5)</sup> gezeigt haben, und aus den so gewonnenen Producten bilden sich durch Abspaltung der Phthalsäure Basen der Formel  $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NHR$ .

Derselbe Weg musste also zum Anisidoäthylamin führen.

Zur Darstellung des *o*-Anisidins<sup>6)</sup> wurde eine Lösung von 500 g Zinnchlorür in 660 g ca. 30procentige Salzsäure gelinde erwärmt, unter tüchtigem Umschütteln allmählich mit 100 g *o*-Nitroanisol versetzt und schliesslich so lange gekocht, bis Alles gelöst war. Das beim Erkalten abgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abgesogen und daraus mit Kali das *o*-Anisidin frei gemacht, mit Aether ausgezogen und fractionirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1190.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2031.

<sup>3)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 22, 1137.

<sup>4)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 22, 2223.

<sup>5)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 24, 1119; H. E. Newmann, diese Berichte 24, 2191, 2199.

<sup>6)</sup> Mühlhäuser, Ann. Chem. 207, 238.

Darstellung von *o*-Anisidoäthylphtalimid. Ich wandte auf 1 Molekül Bromäthylphtalimid 2 Moleküle *o*-Anisidin an. Die Ausbeute war am grössten, wenn man das Gemenge 10 Minuten lang im Oelbad auf 150° erhitzte. Bei dem Versuch, durch Erhöhung der Temperatur die Ausbeute zu verbessern, färbte sich das Gemenge sehr bald dunkelgrün, und trat Zersetzung ein. Ebenso wenig empfahl es sich, länger als 10 Minuten auf 150° zu erhitzen.

Ich verfuhr schliesslich folgendermaassen: 103 g Bromäthylphtalimid werden in einem Kolben mit 100 g *o*-Anisidin versetzt und in ein 150° warmes Oelbad getaucht. Nach 10 Minuten lässt man erkalten, wobei sich die anfangs klare, zähe Flüssigkeit mit Krystallen von bromwasserstoffsäurem Anisidin erfüllt. Man kocht nun das Reactionsproduct zur Entfernung des Anisidinsalzes mit Wasser aus und löst den gelben, harzigen Rückstand in kochendem Alkohol, welcher darauf beim Erkalten zu einem Brei gelber Krystalle erstarrt, die bei 118 bis 119° schmelzen. Die Analyse stimmte auf das erwartete *o*-Anisidoäthylphtalimid,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 68.92, H 5.40, N 9.46.

Gef. » » 68.64, » 5.83, » 9.62.

Die Ausbeute betrug etwa 76 pCt. der Theorie.

#### Spaltung des *o*-Anisidoäthylphtalimids.

50 g *o*-Anisidoäthylphtalimid werden mit 350 g starker Salzsäure gekocht. Nach 5 Stunden beginnt die Phtalsäure schon während des Kochens sich auszuschcheiden. Nach 7 Stunden lässt man erkalten, saugt die ausgeschiedene Phtalsäure gut ab, dampft das Filtrat ein, kocht den syrupösen Rückstand mit etwas absolutem Alkohol auf und lässt die Lösung erkalten. Es scheiden sich grünlich-weiße Krystalle aus, die bei 156° schmelzen. Die Analyse stimmte auf salzsaures

Amidoäthyl-*o*-anisidin (*o*-Anisidoäthylamin),

$OCH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH_2, 2 HCl$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2OCl_2$ .

Procente: C 45.19, H 6.69, N 11.71, Cl 29.70.

Gef. » » 45.48, » 7.02, » 11.73, » 29.43.

Die Ausbeute betrug 75 pCt. der Theorie.

Das Pikrat der Base  $C_9H_{14}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$  bildet hellgelbe Krystalle und lässt sich aus Alkohol krystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}N_5O_{16}$ .

Procente: C 40.38, H 3.20.

Gef. » » 40.47, » 3.74.

Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrates wird durch Kali die freie Base abgeschieden; sie geht zwischen 277—280° bei



764 mm Druck als ein farbloses Oel über, das sich an der Luft bald gelb und dann roth färbt und nach faulen Fischen riecht. Die Ausbeute betrug etwa 72 pCt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}N_2O$ .

Procente: C 65.06, H 8.43.  
Gef. » » 64.73, » 8.55.

Amidoäthylanisidin und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich unter freiwilliger Erwärmung zu dem entsprechenden dithiocarbaminsauren Salz,  $(C_9H_{14}N_2O)_2CS_2$ , welches aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp.  $123^\circ$  anschieset.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{28}N_4O_2S_2$ .

Procente C 55.88, H 6.86, N 15.69.  
Gef. » » 56.21, » 7.37, » 15.99.

Unter ähnlichen Erscheinungen treten Amidoäthylanisidin und Phenylsenföhl zu Anisidoäthylphenylthioharnstoff,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4OCH_3$ , zusammen, welcher aus Alkohol-Aether in Krystallen vom Schmp.  $117-118^\circ$  sich abscheidet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2SO$ .

Procente: C 63.78, H 6.31, S 10.63.  
Gef. » » 63.73, » 6.48, » 10.59.

Dibenzoylamidoäthylanisidin,  $C_9H_{12}N_2O(C_7H_5O)_2$ , wird in üblicher Weise mittels Benzoylchlorid und Natronlauge zunächst als ein gelbbraunes Harz und schliesslich aus Alkohol-Aether in farblosen Krystallen vom Schmp.  $134-135^\circ$  gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{22}N_2O_3$ .

Procente: C 73.79, H 5.88, N 7.49.  
Gef. » » 72.52, » 6.03, » 7.45, 7.36.

Meine Versuche, durch Einwirkung von salpetriger Säure aus dem Amidoäthylanisidin das Oxäthylanisidin,  $OCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2CH_2 \cdot OH$ , zu erhalten, schlugen fehl.

Ebensowenig wollte es gelingen, durch Erhitzen mit Salzsäure die Methoxylgruppe abzuspalten, da sich ergab, dass nach 3stündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  die Substanz unverändert geblieben war und sich nach 4stündiger Digestion bei  $220^\circ$  in ein schwarzes theeriges Product verwandelt hatte.

Dagegen führte die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zu dem erwünschten

Amidoäthyl-*o*-amidophenol,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

Ich kochte 5 g freies Amidoäthylanisidin mit 50 g Jodwasserstoffsäure  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang im Oelbad am aufsteigenden Rohr. Das Reaktionsgemisch wurde in einer Schale einige Tage über Schwefelsäure stehen gelassen. Es schieden sich dabei auf dem Boden braune Krystalle aus, die abgesaugt wurden, sich jedoch nicht umkrystallisiren.

liessen. Ich trocknete daher einen Theil derselben auf Thon, löste ihn in ganz wenig Wasser und stellte durch Zusatz von Pikrinsäure ein Pikrat her, das aus Alkohol in schönen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 158—160° anschoss. Sie erwiesen sich als Pikrat des Amidoäthyl-*o*-amidophenols,  $C_8H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ .

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_6O_{14}$ .

Procente: C 39.34, H 2.95.

Gef. » » 39.01, » 3.66.

Bei dem zweiten Versuch, die Methoxylgruppe abzuspalten, wandte ich statt des freien das salzsaure Amidoäthylanisidin an, und zwar wurden 10 g salzsaures Amidoäthylanisidin mit 100 g Jodwasserstoffsäure  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang im Oelbad gekocht. Aus dem Reactionsproduct schieden sich beim Erkalten sehr bald braune Krystalle aus, die über Asbest abgesaugt wurden. Aus dem Filtrat schossen während 24stündigen Stehens über Schwefelsäure sehr schöne, farblose Krystalle an, die sich jedoch nicht umkrystallisiren liessen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 106—107°. Ich saugte dieselben ab und trocknete sie auf Thon; im Exsiccator färbten sie sich sehr bald braun. Auf diese leichte Zersetzlichkeit sind wohl auch die geringen Unterschiede zurückzuführen, die sich zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen ergeben haben.

Die Analyse deutet nämlich mit ziemlicher Sicherheit auf das jodwasserstoffsäure Salz des Amidoäthyl-*o*-amidophenols von der Formel  $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HJ + H_2O$ , dem noch eine Spur Chlor beigemischt ist.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}N_2O_2J$ .

Procente: C 22.54, H 3.75, N 6.57, J 59.62.

Gef. » » 23.88, » 4.09, » 5.76, » 59.42, Cl 0.24.

Nunmehr versuchte ich, aus dem jodwasserstoffsäuren Amidoäthyl-*o*-amidophenol die freie Base zu erhalten. Da dieselbe eine Hydroxylgruppe enthält und also neben ihrer basischen Natur auch noch saure Eigenschaften besitzen muss, lässt sie sich nicht mit Kali frei machen. Ich benutzte daher statt des letzteren Natriumacetat. Da sich die, wie erwähnt, erhaltenen braunen Krystalle, welche offenbar neben dem Jodhydrat noch ein Perjodid enthalten, beim directen Zusatz von Natriumacetat verschmierten, so musste ich zunächst das freie Jod mit schwefliger Säure in Jodwasserstoff verwandeln.

Ich löste also das jodwasserstoffsäure Salz in einigen Tropfen Wasser, entfärbte mit schwefliger Säure und setzte gepulvertes Natriumacetat nach und nach unter Umrühren hinzu. Es schieden sich prachtvolle weisse Krystalle aus, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich, sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liessen. Die Analyse ergab, dass die Krystalle das schwefelsäure Salz der gewünschten Base, nämlich  $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$



darstellten, welches seine Schwefelsäure der zur Bindung des Jodes benutzten Schwefligsäure verdankte:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_2O_6S$ .

Procente: C 38.40, H 5.60, N 11.20,  $H_2SO_4$  39.20.  
Gef. » » 38.71, 38.70, » 5.90, 5.80, » 11.12, » 38.97.

Da es mir also gelungen war, aus dem Amidoäthylanisidin mittels der Zeisel'schen Reaction die Methoxygruppe abzuspalten, unterwarf ich das *o*-Anisidoäthylphthalimid derselben Behandlung in der Erwartung, auf diese Weise ein Oxyanilidoäthylphthalimid von der Constitution  $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  zu erhalten.

Der Versuch zeigte jedoch, dass unter dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure nicht blos die Aethyl-, sondern auch die Phthalylgruppe abgespalten wird. Ich stellte mir daher fernerhin das schwefelsaure Amidoäthyl-*o*-amidophenol nicht mehr aus dem Amidoäthylanisidin her, sondern bequemer aus dem leichter zugänglichen *o*-Anisidoäthylphthalimid und zwar wie folgt her.

Ich kochte 20 g *o*-Anisidoäthylphthalimid mit 200 g Jodwasserstoffsäure 4 Stunden lang im Oelbad. Die Phthalsäure schied sich schon in der Wärme aus und wurde nach dem Erkalten über Asbest abgesaugt. Die Jodwasserstoffsäure wurde aus dem Filtrat durch Abdestilliren unter vermindertem Druck wieder gewonnen. In dem Kolben blieb beim Erkalten eine braune, krystallinische Masse zurück; sie wurde auf Thon getrocknet, in wässriger Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und hierauf heiss mit einer Lösung von Natriumsulfat (1 g auf je 1 g der braunen Krystalle) versetzt. Beim Erkalten schied sich sofort in prachtvollen weissen Krystallen das Sulfat aus:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O_6N_2S$ .

Procente: C 38.40, H 5.60, N 11.20.  
Gef. » » 38.55, » 5.97, » 11.05.

Aus diesen liess sich ein Pikrat herstellen, welches sich mit dem weiter oben beschriebenen Amidoäthyl-*o*-amidophenolpikrat identisch erwies.

Salzsaures Amidoäthyl-*o*-amidophenol,  $C_8H_{12}N_2O \cdot 2HCl$ , wird aus dem Sulfat durch Umsetzen mit Baryumchlorid als ein sehr leicht lösliches Salz erhalten, welches aus Amylalkohol in blasslila gefärbten Kryställchen anschießt, die noch nicht bei  $300^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2OCl$ .

Procente: C 50.92, H 6.84.  
Gef. » » 50.80, » 6.64.

Tetrabenzoylamidoäthyl-*o*-amidophenol,  $C_8H_8N_2O(C_7H_5O)_4$ , wird in üblicher Weise durch Benzoylchlorid u. s. w. bereitet, bildet zunächst ein zähes Harz und geht zwischen  $275-295^\circ$  als hellgelbes



Öl über, welches beim Erkalten erstarrt und alsdann aus Essigester in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 63—65° anschießt.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{28}N_2O_6$ .

Procente: C 76.05, H 4.93, N 4.93.

Gef. » » 75.89, » 4.91, » 4.95.

Zur Darstellung des freien Amidoäthyl-*o*-amidophenols (Aethylen-*o*-oxyphenyldiamins),  $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NHC_6H_4 \cdot OH$ , wird die siedende wässrige Lösung des Sulfats mit überschüssigem Baryumcarbonat versetzt und dann filtrirt. Den nach Verdunsten des Filtrats verbliebenen festen Rückstand trocknet man und unterwirft ihn der Destillation. Zwischen 280—285° ging ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Öl über; die höher siedenden Antheile waren durch Zersetzungsproducte dunkel gefärbt. Das gelbliche Öl erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus Essigäther in schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 154—155° anschoß und sich als Amidoäthyl-*o*-amidophenol erwies.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2O$ .

Procente: C 63.15, H 7.86, N 18.42.

Gef. » » 63.42, » 8.22, » 18.56.

Vorliegende Versuche haben also ergeben, dass die beiden erstrebten Verbindungen, das Amidoäthyl-*o*-anisidin und das Anisidoäthyl-*o*-phenol, aus denen durch Austritt von Methylalkohol resp. Ammoniak die erwarteten Körper: das Aethylenphenyldiamin, das Phenmorpholin entstehen könnten, sich allerdings auf dem eingeschlagenen Wege herstellen lassen, aber lediglich durch Erhitzen die Elemente eines Moleküls Methylalkohol resp. Ammoniak nicht verlieren.

178. **Heinr. Apetz und Carl Hell: Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone, insbesondere auf Dimethylketon.**

(Eingegangen am 22. März.)

In einer vor 2 $\frac{1}{2}$  Jahren in Gemeinschaft mit Kitrosky<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchung hatte der Eine von uns den Nachweis erbracht, dass nur leicht oxydable Substanzen wie Aldehyde, Ketone, ungesättigte Verbindungen der Fettreihe u. s. w. bei der Oxydation mit Salpetersäure zur Bildung von Nitrilen Veranlassung geben. Wir erklärten uns diese Reaction in Uebereinstimmung mit einer Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 979.

merkung von Hantzsch dadurch, dass wir annahmen, dass zunächst wasserstoffhaltige Reductiionsproducte der Salpetersäure gebildet werden, welche dann mit der Aldehydgruppe zu einer Cyangruppe sich condensiren.

Wir waren seitdem wiederholt bemüht, weiteres Material über diesen Gegenstand zu erhalten, indem wir die Reaction auch noch auf andere Aldehyde und Ketone, besonders auf solche, welche der aromatischen Reihe angehörten, ausdehnten oder die verschiedenartigste Abänderung der Versuchsbedingungen herbeiführten.

Unsere Hoffnung, auf diese Weise womöglich die Zwischenproducte dieser Condensation zu isoliren, und dadurch Klarheit in dem ganzen Vorgang zu gewinnen, hat sich bis jetzt nur zum geringsten Theile erfüllt. Dagegen war es uns möglich, bei dem Aceton selbst durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetrige Säure oder von beiden zugleich Verbindungen zu erhalten, welche mit Ammoniak zu eigenthümlichen, wie wir glauben, bisher noch unbekanntem Verbindungen zusammentreten.

#### Einwirkung der Salpetersäure auf Methylhexylketon.

Das zu diesen Versuchen verwendete Methylhexylketon stellten wir uns durch Oxydation von secundärem Caprylalkohol aus Ricinusöl mittels sauren chromsauren Natrons und Schwefelsäure dar. Nach eintägigem Kochen mit dem Oxydationsgemisch am Rückflusskühler wurde das ölige Product mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des letzteren wurde fractionirt und das zwischen 170—173° Uebergehende mit Salpetersäure behandelt. Die Einwirkung der Salpetersäure<sup>1)</sup>, durch Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet, verlief stürmisch, unter starker Entwicklung von rothen Dämpfen. Nachdem die heftige Reaction vorüber war, wurde noch einige Stunden lang erhitzt, dann erkalten gelassen und der gesammte Kolbeninhalt mit Soda neutralisirt und die nicht sauren Producte im Wasserdampfstrom abdestillirt. Wir erhielten so ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von charakteristischem Nitrilgeruch, welches starke Stickstoffreaction zeigte. Nach dem Ausschütteln mit Aether, Abdestilliren desselben und hieraufolgendem Fractioniren erhielten wir einige Tropfen, welche zwischen 175°—178° übergangen und somit den Siedepunkt eines Gemenges von Capronitril und Oenanthonitril besaßen. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilösung fand Ammoniakentwicklung statt. Das Verseifungsproduct ging durch einen

<sup>1)</sup> Für diese und die folgenden Versuche, ausgenommen die mit Aceton, verwandten wir eine Säure von 1.2 spez. Gewicht, da uns mit dem Rautenöl vorgenommene Versuche diese Concentration der Salpetersäure als die für die Nitrilbildung günstigste gezeigt hatten.



Zufall verloren, sodass wir die Moleculargewichtsbestimmung der Säure durch Ueberführen in das Silbersalz nicht zur Ausführung bringen konnten.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Acetophenon geschah genau in derselben Weise wie die auf das Methylhexylketon. Neben Nitroproducten des Acetophenons, die wir nicht näher untersuchten und neben reichlichen Mengen von Benzoësäure, erhielten wir bei der Destillation des mit Soda neutralisirten Einwirkungsproductes im Wasserdampfstrom ein Oel, das ebenfalls deutliche Stickstoffreaction zeigte, und durch die beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Ammoniakentwicklung erfolgende Ueberführbarkeit in Benzoësäure sich als Benzonitril erwies. Wir erhielten hierbei aus 20 g Acetophenon 0.3 g an rohem Nitril, was ungefähr  $1\frac{1}{2}$  pCt. entspricht.

#### Einwirkung der Salpetersäure auf Benzaldehyd und Furfurol.

Die Einwirkung wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie bei den oben erwähnten Ketonen. Das nach dem Neutralisiren des Einwirkungsgemisches mit Sodalösung im Wasserdampf übergehende ölige Product bestand jedoch wesentlich aus unverändert gebliebenem Benzaldehyd und erwies sich vollkommen stickstofffrei.

Der Benzaldehyd lässt sich somit im Gegensatz zu den Ketonen und den Aldehyden der aliphatischen Reihe durch Salpetersäure in kein Nitril überführen, was bei der Beständigkeit des Phenylrestes nicht überrascht. Zu denselben negativen Resultaten gelangten wir auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Furfurol.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton haben in der Zwischenzeit, nachdem wir ähnliche Untersuchungen schon in Angriff genommen hatten, Behrend und Schmitz<sup>1)</sup> ausführliche Beobachtungen mitgetheilt.

Die genannten Forscher erhielten bei dem Uberschichten von Aceton mit concentrirter Salpetersäure ein öliges, in Wasser untersinkendes Product, das voraussichtlich schon von Kane<sup>2)</sup> erhalten und für ein Gemenge von salpetrigsaurem Pteleloyd und Mesitaldehyd erklärt, später wieder von Fittig<sup>3)</sup> beobachtet und analysirt, sonst aber nicht weiter berücksichtigt wurde, und das Behrend und Schmitz zu einem beträchtlichen Theil als aus dem Salpetrigsäureester

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 626. Ann. Chem. 277, 310.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. (1) 24, 473. Berzelius, Jahresber. 19, 589.

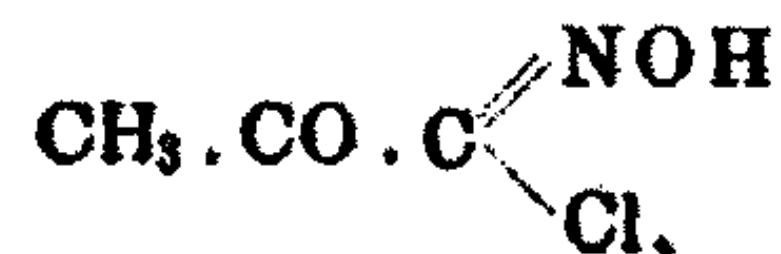
<sup>3)</sup> Ann. Chem. 110, 43.



eines Oxyisonitrosoacetons  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{ONO} \end{array}$  oder als aus  
 einem Nitroisonitrosoacetone  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$  bestehend, an-  
 sehen.

Diese Auffassung gründen sie, da eine Analyse wegen der grossen Zersetzlichkeit des Productes nicht ausgeführt wurde, auf folgende Thatsachen:

Beim Umsetzen des Oeles mit Salzsäure erhielten sie Chlorisonitrosoacetone:



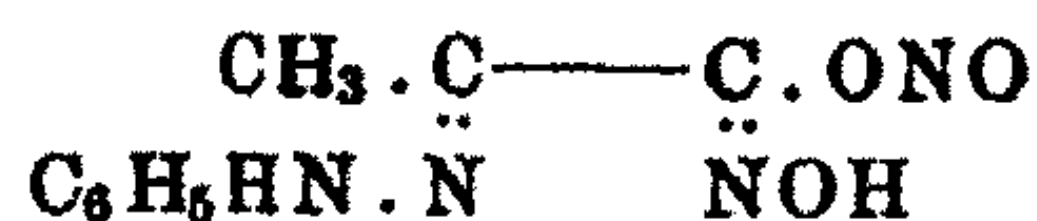
in dem also einfach entweder die einwerthige Nitrosoxylgruppe, oder im anderen Falle die einwerthige Nitrogruppe durch Chlor ersetzt wäre. Im Weiteren wurde durch Erwärmen von Chlorisonitrosoacetone mit salzsaurem Hydroxylamin ein Chlormethylglyoxim



erhalten. Auch durch Umsetzen des Oeles direct mit salzsaurem Hydroxylamin bekamen sie einen Körper, dem sie als einem Nitrosoxylmethylglyoxim die Constitution:



beilegen zu können glauben. Bei der Darstellung dieses Glyoxims wurde auch einmal daneben Chlormethylglyoxim gefunden, dessen Bildung sie sich einerseits durch Einwirkung der beim Prozesse freiwerdenden Salzsäure auf Nitrosoxylmethylglyoxim oder andererseits dadurch zu erklären suchen, dass durch die freiwerdende Salzsäure aus dem ursprünglichen Oele Chlorisonitrosoacetone entsteht, welches dann weiterhin durch salzsaures Hydroxylamin in Chlormethylglyoxim verwandelt werde. Analog der Darstellung des Nitrosoxylmethylglyoxims wurde durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Oel ein Hydrazoxim von der Constitution:



erhalten.

Behrend und Schmitz nehmen jedoch an, wie es auch schon von Kane geschah, dass neben diesem Nitrit des Isonitrosoacetons bezw. neben dem Nitroisonitrosoacetone auch noch andere Producte in diesem Oel enthalten sein können.

Unsere Versuche werden zeigen, dass das in Wirklichkeit der Fall ist, und dass in dem Oel ein Product sich vorfindet, in welchem

nicht bloss die eine Methylgruppe des Acetons, sondern auch noch die zweite durch die Salpetersäure in Mitleidenschaft gezogen worden ist.

Wir hatten unsere Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aceton schon im Wintersemester 1892 begonnen und das ölige Product somit lange vor Behrend und Schmitz in den Händen gehabt, dasselbe auch analysirt und waren eben damit beschäftigt, dasselbe der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin u. s. w. zu unterwerfen, und die dabei erhaltenen Products, von denen das mit Ammoniak krystallisirte, genauer zu untersuchen. Von der Anwendung der beiden zuletzt genannten Reagentien standen wir jedoch ab, nachdem die vorläufige Mittheilung von Behrend und Schmitz, welche sich hauptsächlich mit der Untersuchung des Oeles in dieser Richtung befasste, erfolgt war, und beschränkten uns in der Hauptsache auf die genaue Untersuchung des durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses Oel entstehenden Products. Die Reinigung und Isolirung dieses Ammoniakderivates von anderen dabei entstandenen, braungefärbten, humusähnlichen Substanzen bot jedoch grosse Schwierigkeiten dar, welche wir erst nach vielen umständlichen Versuchen überwinden konnten, und welche es daher erklärlich erscheinen lassen, wenn wir erst jetzt, nachdem positive Resultate vorliegen, zur Veröffentlichung schreiten.

Während bei den Versuchen von Hell und Kitrosky die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Aceton unter Erwärmen vorgenommen wurde, änderten wir unsere Versuche dahin ab, dass wir sehr starke rauchende Salpetersäure unter Abkühlen einwirken liessen. Das Verfahren, das wir dabei verfolgten, wich von dem von Behrend und Schmitz angegebenen wesentlich ab. Wir theilen im Folgenden die Einzelheiten desselben mit.

10 g reiner rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 wurden in einen geräumigen Rundkolben, der mit Rückflusskühler versehen war, eingebracht. Hierauf gossen wir von oben herein durch den Kühler in zwei Partien 10 g reines, aus der Bisulfitverbindung erhaltenes Aceton.<sup>1)</sup> Sofort, wenn die ersten Tropfen des Acetons mit der Säure in Berührung kamen, entstand unter starkem, knisternden Geräusch eine äusserst heftige Reaction, die durch sofortiges Kühlen des Kolbens mit Eiswasser gemässigt wurde; gleichzeitig wurde die zweite Portion Aceton zugelassen. Die Reaction, die unter Ausstossen von rothen Dämpfen stattfand, war so heftig, dass in der Regel das Aceton aus dem Kühler herausgeschleudert wurde, weshalb wir oben am Kühler eine Vorrichtung anbringen mussten, welche den

<sup>1)</sup> Mehr als 10 g Aceton auf einmal zu verwenden, erwies sich wegen der Heftigkeit der Reaction als unzweckmässig, und ebenso ergaben andere Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Aceton weniger günstige Resultate.



Verlust von Aceton verhindert, gleichzeitig aber auch das Einführen von Aceton gestattete. Nachdem die Reaction vorüber war und das entstandene Einwirkungsproduct sich vollständig abgekühlt hatte, wurde es in Eiswasser gegossen, wo es sich als ein mehr oder weniger hellgelb gefärbtes Oel am Boden des Gefässes abschied. Durch Waschen mit wenig Wasser wurde das Oel von dem noch anhaftenden Aceton und Salpetersäure befreit. Wir erhielten so aus 10 g Aceton und 10 g Salpetersäure circa 7 cem des Oeles. Die mit dem Oel angestellten Versuche stimmen mit den von Behrend und Schmitz gemachten Beobachtungen überein. Beim Zersetzen des Oeles mit Wasser, wobei neben Kohlensäure wenig Stickoxyd, auch einmal ein den glimmenden Spahn entflammendes Gas, also wahrscheinlich Stickoxydul, beobachtet wurde, bildet sich eine hellgelb gefärbte Lösung, die nach dem Einengen derselben mit Phenylhydrazin einen Niederschlag giebt, der sich aus Alkohol gut umkrystallisiren lässt, und dann den von Sandmeyer angegebenen Schmelzpunkt des Phenylhydrazinderivates der Brenztraubensäure zeigt.

Mit alkoholischem Kali findet unter lebhafter Zersetzung des Oeles ein Aufkochen des Gemenges statt. Am Boden des Gefässes erhält man einen Niederschlag, der sich als aus Kaliumacetat bestehend erweist. Gleichzeitig bemerkt man Essigäthergeruch. Die schon von Behrend und Schmitz angegebene stark ätzende Wirkung auf die Haut äussert sich nicht bloss bei der directen Berührung, sondern der Darsteller trug jedesmal, auch wenn er noch so sorgfältig operirte und die Einwirkung im Freien vornahm, eine heftige Entzündung der Augenlider, Wangen und Hände davon.

Trotz der grossen Zersetzlichkeit des Oeles führten wir doch Analysen mit demselben aus, wenn wir auch den erhaltenen Resultaten kein besonderes Gewicht beilegen wollen. Immerhin bieten dieselben einige Anhaltspunkte, um über die auch von Behrend und Schmitz angeregte Frage, bezüglich der Einheitlichkeit des Products Aufschluss zu erhalten.

Zum Vergleich sei auch eine schon von Fittig ausgeführte Analyse, die allerdings nur den Kohlen- und den Wasserstoffgehalt angiebt, hier beigefügt:

|             | I.     | II.    | III.   |
|-------------|--------|--------|--------|
| Procente: C | 38.01, | 40.12, | 40.71. |
| » H         | 3.48,  | 3.42,  | 3.31.  |
| » N         | 18.86, | 18.00, | —      |

Analyse nach Fittig:

Procente: C 38.3, H 2.8.

Analyse I wurde mit einer Portion Oel ausgeführt, die nur kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte, während die zu Analyse II und III verwendete nahezu ein halbes Jahr aufbewahrt worden war.



Unter der von Behrend und Schmitz gemachten Voraussetzung, dass das Oel in der Hauptsache aus einem Product von der empirischen Formel  $C_3H_4N_2O_4$  bestehe, geben die Analysen einen zu niederen Stickstoff- und einen viel zu hohen Kohlenstoffgehalt an.

Nimmt man dagegen an, dass neben der von Behrend und Schmitz in dem Oel vorausgesetzten Verbindung  $C_3H_4N_2O_4$  auch noch eine Verbindung von der Zusammensetzung  $CHO.CO.CH(NO_2H)$ , wie es das Verhalten gegen Ammoniak wahrscheinlich macht, vorhanden ist, so ergibt sich mit den Resultaten der Analyse eine bessere Uebereinstimmung, wie es unmittelbar aus den zum Vergleich berechneten Procentzahlen der beiden Verbindungen hervorgeht:

|                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| $C_3H_4C_4N_2$ verlangt:  | $C_3B_3O_3N$ verlangt:        |
| C 27.27, H 3.03, N 21.21. | C 35.64, H 2.97, N 13.86 pCt. |

#### Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Oel.

Giesst man das gut ausgewaschene Oel in überschüssiges Ammoniak, so löst es sich unter starker Erwärmung, die sich bis zum lebhaften Aufkochen steigern kann und daher eine Kühlung durch kaltes Wasser nöthig macht zu einer zunächst klaren, intensiv dunkelrothbraun aussehenden Flüssigkeit auf, die bald trübe wird, und aus der sich dann beim ruhigen Stehen schön perlmutterglänzende Blättchen oder feine Nadelchen abscheiden. Dieselben wurden abgesaugt und mit heissem Wasser, worin sie fast ganz unlöslich sind, gewaschen. Die ammoniakalische Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch weitere Mengen der Verbindung, jedoch werden die Abscheidungsproducte immer dunkler, zuletzt humusartig, und enthalten dann nur noch wenig von dem krystallisirten Körper. Die Menge dieses Ammoniakderivates ist eine relativ geringe. Aus 1 Kilo Aceton, das wir in angegebener Weise in Portionen zu je 10 g mit Salpetersäure behandelten, erhielten wir circa 60 g der rohen Ammoniakverbindung. Es macht dabei nichts aus, ob das Oel gleich nach seiner Darstellung mit Ammoniak zusammengebracht wird, oder ob man das Oel vorher längere Zeit stehen lässt, wobei es sich zu einem dunkelrothen, zähen, syrupförmigen Liquidum, aus dem an der Oberfläche Krystalle von Oxalsäure herausblühen, verändert. Ein Oel, das etwa ein volles Jahr lang aufbewahrt wurde, gab beim Zusammenbringen mit Ammoniak die gleiche Verbindung, und wie es scheint auch in gleicher Menge.

Das Ammoniakproduct stellt im getrockneten Zustand dünne Schüppchen dar, von graugelber bronceartiger Farbe und eigenthümlichem Glanz; ist in Wasser, Aether, Petroläther so gut wie unlöslich, löslich dagegen in heissem Eisessig und in viel heissem Alkohol, in Aceton und in concentrirter Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung, sowie auch aus Eisessig, fällt sie beim Verdünnen mit Wasser vollständig als

gelblich weisses Pulver wieder aus und ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Es deutet dieses Verhalten auf einen, wenn auch sehr schwach basischen Charakter hin. Durch abwechselnd fractionirtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig und Alkohol erhielten wir aus der letzten Fraction den Körper in schönen, grossen, rothbraun aussehenden Nadeln, die ihre Färbung, wie es sich später zeigte, noch hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen verdanken.

Eine Reinigung der Verbindung war erst unter Zuhilfenahme von Thierkohle möglich. Man löst sie zu dem Zwecke in viel heissem Alkohol auf und digerirt sie mehrere Stunden mit Thierkohle im siedenden Wasserbade, filtrirt durch ein Heisswasserfilter und erhält dann beim Erkalten schöne, hellgelbe, glänzende Blättchen, welche auch bei einer Wiederholung dieses Verfahrens ihre Farbe nicht mehr änderten.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

Procente: C 44.22, 44.30, 44.67, H 3.33, 3.27, 3.37, N 38.69, 38.24, welche am besten mit einer Formel:  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$  oder der einfacheren  $C_{12}H_{11}N_9O_3$ , welche

Procente: C 43.77, H 3.34, N 38.30

verlangt, übereinstimmen. Als wir die Verbindung zum Zwecke weiterer Reinigung in concentrirter Schwefelsäure lösten, durch Wasser ausfällten und den Niederschlag einige Male aus Eisessig, schliesslich aus Alkohol krystallisirten, erhielten wir die Verbindung in äusserlich ganz gleich aussehenden Kryställchen, nur war bei der Analyse eine kleine Differenz, in Bezug auf den Stickstoff- und Wasserstoffgehalt bemerkbar. Die hier erhaltenen Zahlen:

Procente: C 44.68, 44.69, H 3.0, 2.93, N 39.17, 39.20

stimmen etwas besser mit der Formel  $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$ , die sich nur durch einen Mindergehalt von einem Molekel Wasser von ersterer unterscheidet, überein.

Ber. für  $C_{24}H_{20}N_{18}O_5$ .

Procente: C 45.00, H 3.12, N 39.38.

Um noch weiteren Aufschluss über dieses, durch einen, wie es scheint, ziemlich complicirten Condensationsvorgang, entstandene Product zu erhalten, haben wir noch eine Reihe weiterer Derivate darzustellen versucht.

Kocht man die Verbindung längere Zeit mit Natronlauge, so nimmt die Lösung eine schwach grünliche Färbung an, ohne dass jedoch eine Lösung der Verbindung oder Ammoniakentwicklung zu bemerken wäre. Des weiteren wurde der Körper im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure behandelt. Bei einer Temperatur von 100 und 130° war keine Einwirkung bemerkbar; beim Erhitzen auf über 150° hingegen trat Zersetzung ein; es schied sich ein koh-



liger Rückstand aus, und die hiervon abfiltrirte Lösung wurde abgedampft und zu wiederholten Malen mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Es zeigten sich dann deutlich Krystalle, die sich als Salmiak erwiesen. Somit fand also erst unter Druck und erhöhter Temperatur Abspaltung von Ammoniak statt.

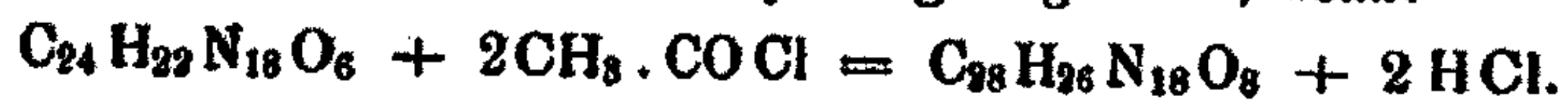
Erfolgreicher erwies sich die Einwirkung von Acetylchlorid, wodurch wir ein schön krystallisirtes Acetylderivat erhielten. Zu diesem Zweck wurde die Verbindung mit überschüssigem Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad 5—6 Stunden lang erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigt dasselbe starken Druck und Entweichen von Salzsäuregas. Die ursprüngliche Verbindung war verschwunden, und an ihre Stelle eine schön kirschrothe Lösung getreten. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids hinterblieb eine dunkel bis violetterothe, krystallinische Masse. Diese wurde in Alkohol gelöst und daraus mehrmals umkrystallisirt. Die anfangs eigenthümliche rothe Färbung blieb in den Mutterlaugen, und schliesslich erhielten wir die Acetylverbindung in schönen grossen, gelblich weissen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 164—165° lag. Die damit ausgeführten Analysen ergaben:

Procente: C 45.53, H 3.73, N 34.3 und C 45.31, H 3.74, N 34.14.

Ber. für  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ .

Procente: C 45.28, H 3.50, N 33.96.

Somit sind in die ursprüngliche Verbindung  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$  zwei Acetylgruppen unter Salzsäureabspaltung eingetreten, denn:



Aus dieser Acetylverbindung wieder rückwärts durch Verseifen mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr die ursprüngliche Verbindung zu erhalten, gelang nicht. Wir erhielten so eine dunkelschwarze Lösung, die nach dem Abdestilliren des Alkohols einen schwarzen harzigen Rückstand hinterliess.

Beim Kochen mit Natronlauge zeigt die Acetylverbindung erst eine grüne, dann dunkelblaue und schliesslich schmutzig-braune Färbung.

Auf ähnliche Weise stellten wir durch Erhitzen mit Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohr und im Wasserbade die Benzoylverbindung dar.

Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich gleichfalls starker Druck von Salzsäuregas; der Röhreninhalt bestand aus einer dunkelroth gefärbten Flüssigkeit. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Benzoylchlorids und Entfernung der Benzoesäure durch Waschen mit wässriger Sodalösung wurde der Körper wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Wir bekamen so schliesslich einen, in kleinen gelblichweissen Nadeln krystallisirten Körper, der einen unscharfen Schmelz-



punkt von 193—195° zeigte. Derselbe ist löslich in Alkohol und Aether. Die Analysen ergaben:

|                                                                               | I.     | II.     | III.     |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|---------|----------|
| Procente: C                                                                   | 55.37, | 55.36,  | 56.16.   |
| » H                                                                           | 3.56,  | 3.53,   | 3.11.    |
| » N                                                                           | 26.70, | 26.68,  | 26.62.   |
| Ber. für $C_{45}H_{34}N_{18}O_9 = C_{24}H_{19}O_{18}(C_6H_5 \cdot CO)_3$ :    |        |         |          |
| Procente: C                                                                   | 55.67, | H 3.60, | N 25.97. |
| Ber. für $C_{38}H_{20}N_{18}O_8 = C_{24}H_{20}N_{18}O_8(C_6H_5 \cdot CO)_2$ : |        |         |          |
| Procente: C                                                                   | 52.60, | H 3.47, | N 29.13. |

Die Resultate dieser Analysen sind insofern einigermaassen überraschend, als dieselben nicht zu dem der Acetylverbindung analogen Benzoylderivat, sondern auf eine Verbindung, welche durch Eintritt von 3 Benzoylgruppen entstanden ist, stimmten. Wir hatten geglaubt dass dieses Resultat vielleicht dadurch hervorgerufen werde, dass das Benzoylderivat noch freie Benzoesäure beigemischt enthielte, und haben dasselbe einer erneuten sorgfältigen Behandlung mit kohlensaurem Natron und Krystallisation unterzogen, das Resultat der Analyse III war jedoch wieder das gleiche, im Gegentheil es fand noch eine kleine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes statt.

Der Grund, dass hier bei der Benzoylverbindung 3 Benzoylgruppen eingetreten sind, liegt vielleicht darin, dass der Siedepunkt des Benzoylchlorids ein höherer ist, als der des Acetylchlorids und dass die Benzoylirung eine vollständigere ist als die Acetylirung.

Gleich der Acetylverbindung giebt auch die Benzoylverbindung beim Erhitzen mit Natronlauge die oben genannten Färbungen.

Auch ein Nitro- und Bromderivat konnten wir erhalten.

Zur Darstellung der Nitroverbindung trugen wir die gut verriebene Ammoniakverbindung in rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) ein, schüttelten um, bis sich der Körper aufgelöst hatte, was sehr rasch geschieht und giesst dann sofort die Lösung in kaltes Wasser, wobei die nitrirte Verbindung als ein milchig-weisser Niederschlag sich ausschied, der beim längeren Stehen unter sich verfilate, lange Nadeln giebt. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus Alkohol und Aether, worin im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung der Nitrokörper leicht löslich ist, lässt er sich umkrystallisiren. In heissem Wasser ist er ebenfalls löslich, doch tritt hierbei eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung harziger Producte ein. Auch bei der Nitrirung selbst finden, wenn man die concentrirte Salpetersäure zu lange mit dem Körper in Berührung lässt, Veränderungen statt, welche die Ausbeute an nitrirtem Product erheblich beeinträchtigen.

Das Nitroproduct bildet im gereinigten Zustande lange gelblich-weisse Nadeln die sich im Schmelzröhrchen unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analysen ergaben:

Procente: C 36.75, H 2.92, N 37.18, 37.81.

Die Formel  $C_{24}H_{19}N_{21}O_{12} = C_{24}H_{19}N_{18}O_6(NO_2)_3$  verlangt:

Procente: O 36.44, H 2.39, N 37.00.

Somit sind wie bei dem Benzoylderivat 3 Wasserstoffatome substituiert worden.

Beim Erhitzen mit Natronlauge erhält man, wie bei den beiden zuletzt angeführten Derivaten eigenthümlich grün bis blau gefärbte Lösungen nur noch in verstärktem Maasse. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft die nitrirte Verbindung schwach.

Lässt man die Salpetersäure auf das Ammoniakderivat in der Wärme einwirken, indem man es wiederholt mit concentrirter Salpetersäure abdampft, so erhält man einen in Wasser leicht löslichen Rückstand, der beim Lösen und Eindampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung allmählich eine dunkelviolette und schliesslich schön granatrothe Farbe annimmt, die durch Alkalien in ein schönes Blau sich umwandelt. Mit der Untersuchung dieses Farbstoffes, welcher der aromatischen Reihe anzugehören scheint, sind wir noch beschäftigt und hoffen darüber in Bälde Mittheilungen machen zu können.

Durch Einwirkung von Brom auf die Ammoniakverbindung erhielten wir gleichfalls ein Derivat, dessen Untersuchung jedoch noch nicht abgeschlossen ist. Dasselbe stellten wir uns durch Erhitzen von Brom mit dem ursprünglichen Ammoniakproduct im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ$  dar. Diese bromirte Verbindung, im unreinen Zustande schmutzig gelb aussehend, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie aus der alkoholischen Lösung als ein citronengelber Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als aus dendritenartig vereinigten Kryställchen bestehend erweist. Derselbe scheint noch ein Gemenge verschieden hoch bromirter Producte zu sein, weshalb wir auch eine ausgeführte Analyse nicht gut mit einer Formel in Einklang bringen konnten. Es scheint jedoch als ob 8 Wasserstoffatome substituiert wären. Die Analysen ergaben:

Procente: C 22.75, H 1.26, N 23.51, 24.99, Br 51.6, 51.3.

Die Formel  $C_{24}H_{14}Br_8N_{18}O_6$  verlangt:

Procente: C 22.3, H 1.1, N 19.6, Br 49.6.

Den wichtigsten Aufschluss über die Constitution des Ammoniakderivats erwarteten wir von der Oxydation mit Chamäleonlösung. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind jedoch noch nicht ganz zum Abschluss gelangt. Wir können jedoch vorläufig schon soviel mittheilen, dass dabei nur ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs oxydirt, dass jedoch sämmtlicher Stickstoff in dem erhaltenen Oxy-

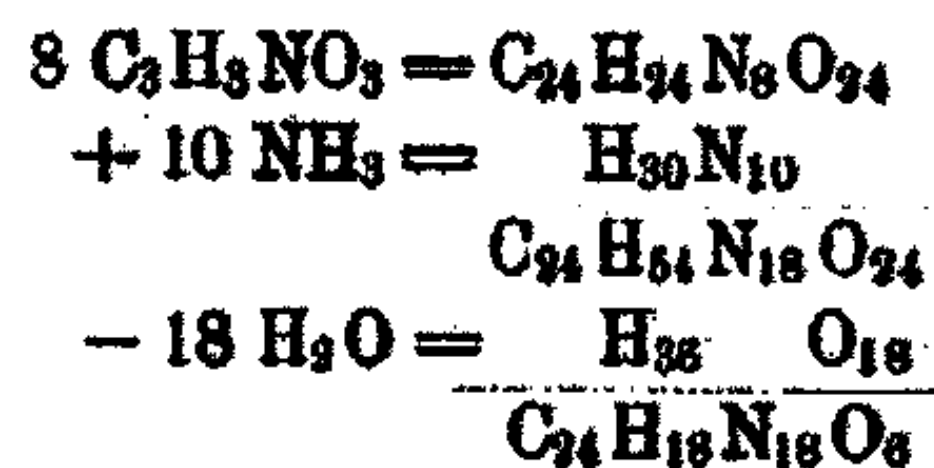




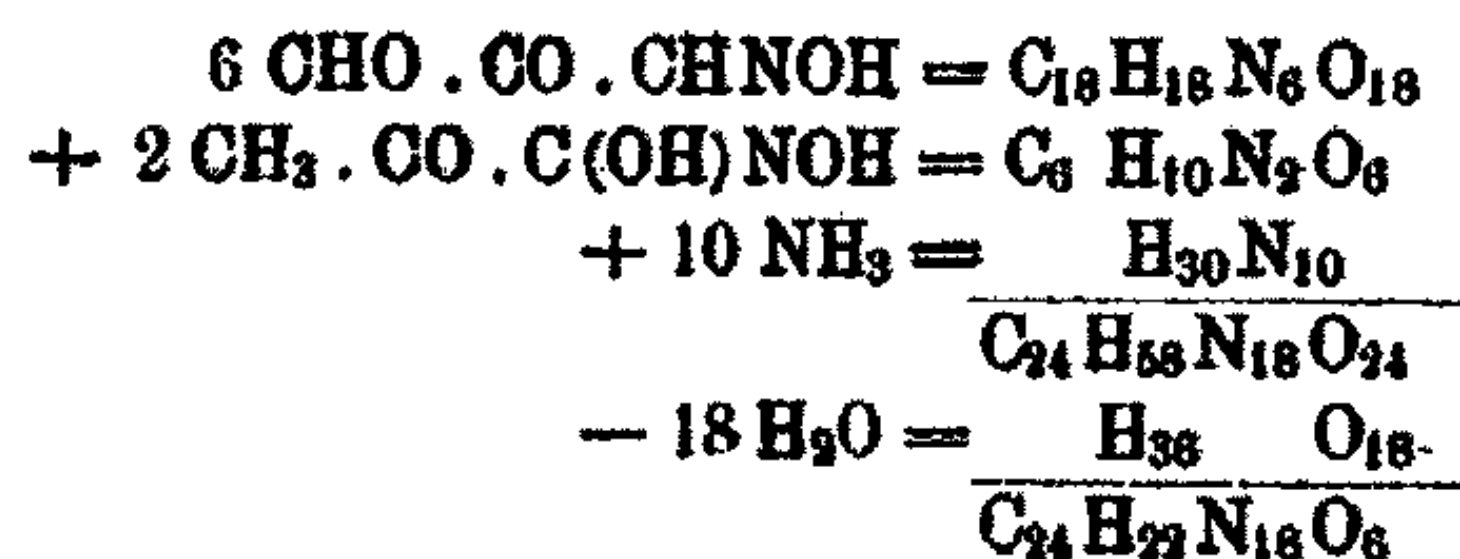


ist uns allerdings bis jetzt noch nicht gelungen, diese Verbindung aus dem Oel zu isoliren, was bei der voraussichtlichen grossen Unbeständigkeit einer solchen, und in Berücksichtigung der Thatsache, dass dieselbe nur einen Bruchtheil des Oels ausmacht, nicht auffallend erscheint.

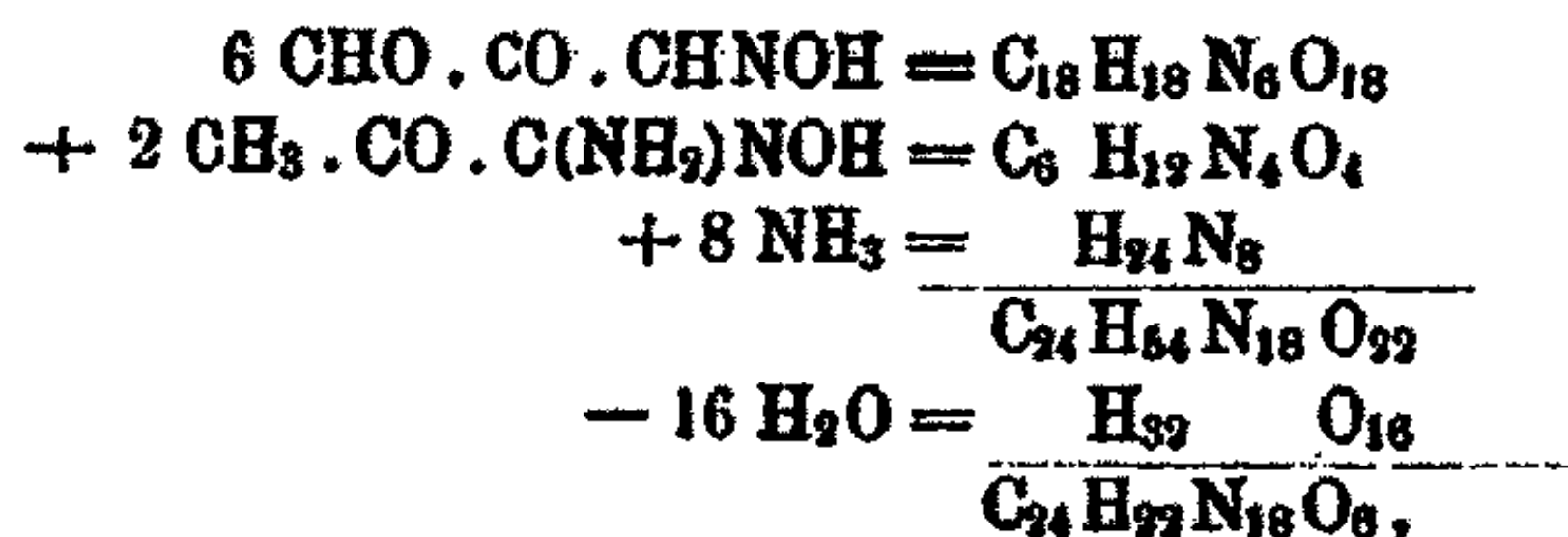
Die Condensation einer solchen Verbindung mit dem Ammoniak vollzieht sich dann nach dem Schema



somit in einer Weise, welche der Bildung des Glycosins aus Glyoxal und Ammoniak entspricht und zu einem Product führt, welches von der durch unsere Analysen festgestellten Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_{18}\text{O}_6$  nur um eine Differenz von 4 Wasserstoffatomen sich entfernt. Macht man ausserdem die keineswegs einer gewissen Wahrscheinlichkeit entbehrende Annahme, dass bei dem Condensationsvorgang sich nicht nur der Isonitrosoaldehyd  $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNOH}$  sondern auch die Behrend'sche Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{ONO})(\text{NOH})$  bezw. die durch Ammoniak daraus zunächst hervorgegangenen Verseifungsproducte  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NOH})$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{NOH})$  sich betheiligt haben, z. B. nach dem Schema



oder



so gelangt man zu einer in völliger Uebereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen stehenden Formel.

Als ein weiterer Grund, dass das von uns untersuchte Ammoniakcondensationsproduct der Hauptsache nach aus einem Acetonderivat, in welchem keine Methylgruppe mehr vorhanden ist, stammen muss, ist noch der anzuführen, dass nach den von uns bei der Oxydation erhaltenen Resultaten in der Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_{18}\text{O}_6$  selbst kein Methyl mehr angenommen werden kann, indem es uns nicht möglich war,

unter den Oxydationsproducten die geringste Spur von Essigsäure zu constatiren und auch die als Hauptproduct der Oxydation entstehende Säure  $C_3H_3N_3O_3$ , wie sich schon aus der Thatsache, dass ihre sehr beständigen Salze nach der Formel  $C_3H_3N_3O_3M$  zusammengesetzt sind, ergibt, kein Methyl enthalten kann.

Auch die des weiteren von uns gemachten Beobachtungen, dass auch das durch Einleiten von salpetriger Säure in Aceton entstehende Oel, in welchem nach Sandmeyer hauptsächlich eine Verbindung des Isonitrosoacetons angenommen werden muss, mit Ammoniak das gleiche Condensationsproduct  $C_{24}H_{22}N_{18}O_6$ , wenn auch in erheblich geringerer Menge liefert, dass aber wenn dieses Salpetrigsäureproduct an Stelle des reinen Acetons mit Salpetersäure behandelt wird, ein Oel entsteht, das beim Zusammentreffen mit Ammoniak unverhältnissmäßig mehr von dem Ammoniakderivat liefert, als wenn die Salpetersäure und Aceton allein zur Einwirkung gelangten, verdienen für die Beurtheilung des Vorganges bei der Bildung unseres Condensationsproductes ganz besondere Beachtung. Es wird auf diesem Wege wahrscheinlich möglich sein, das Zwischenproduct der Condensation in solcher Menge zu erhalten, dass an die Isolirung desselben mit Erfolg herangetreten werden kann.

Wir beabsichtigen unsere Versuche in dieser Richtung weiter auszudehnen und namentlich auch das Oxydationsproduct, die Säure  $C_3H_3N_3O_3$ , eingehender zu studiren.

Stuttgart, technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie, März 1894.

179. R. v. Rothenburg: Ueber isomere (*n*)-Phenylpyrazolone.

(Eingegangen am 21. März.)

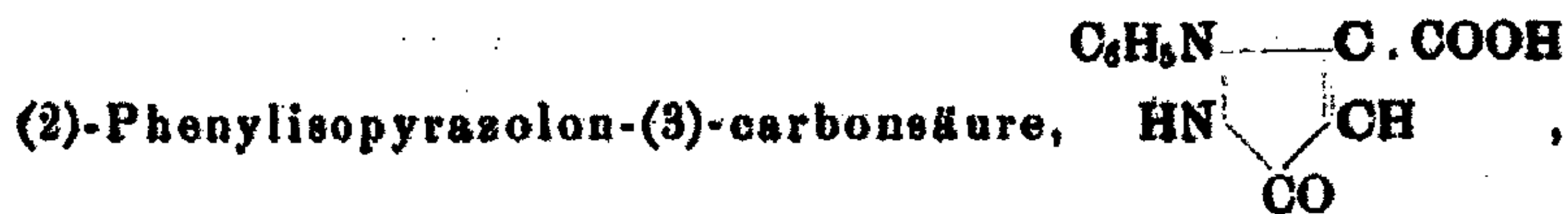
Bekanntlich sind zwei isomere (*n*)-Phenylpyrazolone dargestellt worden vom Schmelzpunkt 118 resp. 154°, über deren Constitution die Meinungen auseinander gehen.

Das Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 118° wird erhalten:

1. Aus Dicarboxylglutaconsäureester und Phenylhydrazin<sup>1)</sup>; intermediär tritt eine Phenylpyrazoloncarbonsäure auf, die isomer, aber nicht identisch mit der von Wislicenus aus Oxaloesigester ist<sup>2)</sup>. Sie kann also nur

<sup>1)</sup> S. Ruhemann und Morell, Journ. chem. soc. 1892, 791.

<sup>2)</sup> S. Ruhemann und F. Allhusen, diese Berichte 27, 569.



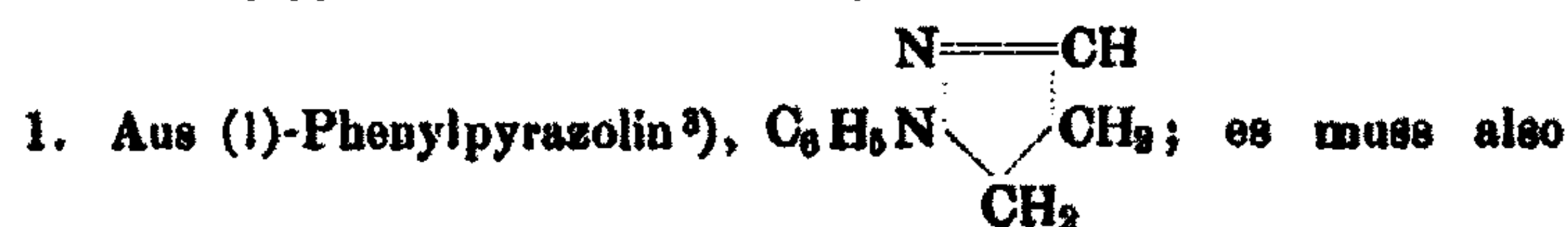
sein, und folglich das von ihr derivirende Pyrazolon



Diese Constitution kann dem von mir aus Propiolsäureester<sup>1)</sup> resp. durch Oxydation von (1)-Phenylpyrazolidon erhaltenen (1)-Phenylpyrazolon folglich nicht zukommen.

2. Aus Oxalessigesterhydrazid<sup>2)</sup> auf einem complicirten Wege, welcher keinen Schluss mehr auf die Constitution gestattet.

Das Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 154° entsteht:



(1)-Phenylpyrazolon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2$ , sein, da ein Uebergang in

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$$


2. Durch Oxydation aus (1)-Phenylpyrazolidon<sup>4)</sup>. Böhringer

gibt ihm zwar die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}$ , welche mit meiner

$$\begin{array}{c} \text{HN} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$$

jedoch identisch ist, denn:

Pyrazolone und Isopyrazolone sind tautomer und erst in Derivaten isomer.

3. Aus  $\beta$ -Chlormilchsäureester und Phenylhydrazin<sup>5)</sup> nach Pflieger und Krauth. Es giebt eine gelbe, alkalilösliche Nitrosoverbindung und Eisenchloridreaction.

Wie obige Auseinandersetzungen zeigen, sind für die von mir aus Acrylsäure und Phenylhydrazin resp. mittels Propiolsäureester erhaltenen Verbindungen die Constitution als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2974.

<sup>2)</sup> Walker, Am. Chem. Journ. 15, 576.

<sup>3)</sup> E. Fischer und Knoevenagel, Ann. d. Chem. 239, 194.

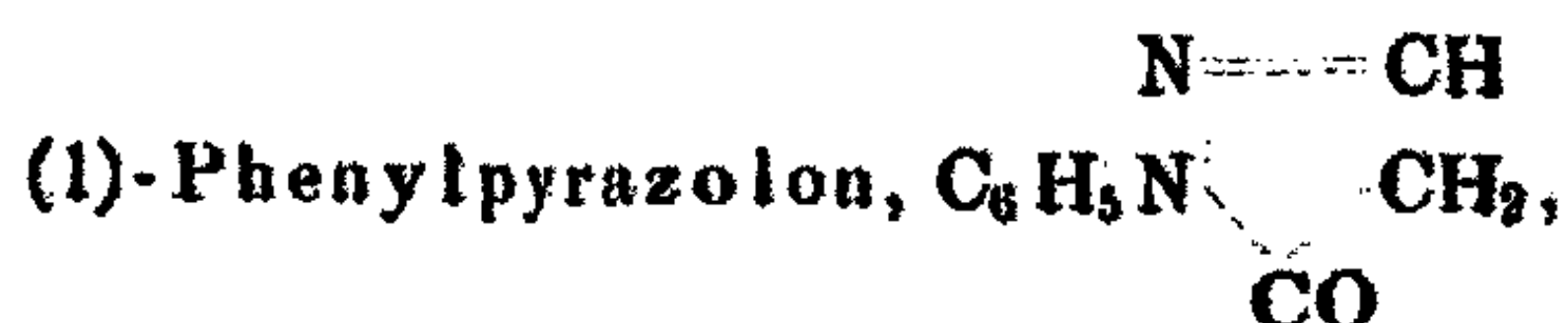
<sup>4)</sup> D. R.-P. 53884.

<sup>5)</sup> D. R.-P. 71253.





und



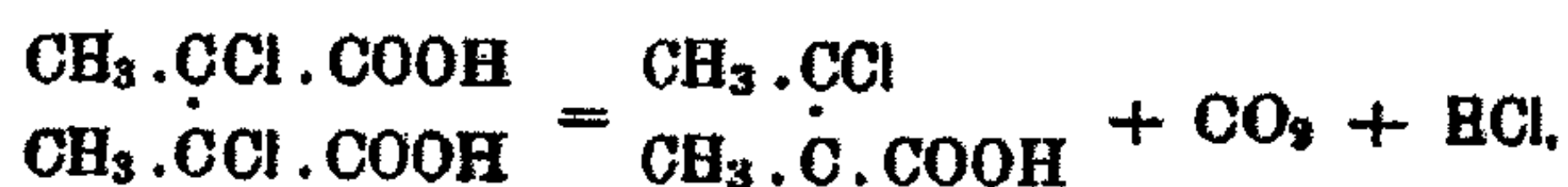
beizubehalten und meine Mittheilungen stimmen also durchaus mit den Angaben anderer Forscher überein, wodurch die Einwürfe von F. Stolz<sup>1)</sup>, der meine Versuche selbst nicht wiederholte, als widerlegt und hinfällig zu betrachten sind.

**180. Robert Otto: Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäuren aus der  $\alpha$ -Dichlor- $s$ -dimethylbernsteinsäure.**

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

{Eingegangen am 19. März.}

In einer Abhandlung, die ich gemeinschaftlich mit G. Holst in dem Journal für praktische Chemie unter dem Titel »Zur Kenntniss des  $\alpha$ -Dichlor-substitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure« vor einigen Jahren veröffentlichte<sup>2)</sup>, habe ich u. A. gezeigt, dass die  $\alpha$ -Dichlor- $s$ -dimethylbernsteinsäure, wenn man ihre wässrige Lösung oder die ihres Natriumsalzes erhitzt, nach Gleichung:



unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure in  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chlorcrotonsäure übergeht<sup>3)</sup>. Es wurde ferner angegeben, dass aus der freien Säure nur eine einzige, bei 73° schmelzende Säure entstehe, und der Nachweis dafür erbracht, dass diese identisch ist mit der bei 69.5° schmelzenden Chlortiglinsäure, die von Demarcay<sup>4)</sup> und dann von Rücker<sup>5)</sup> beim Behandeln von Methylacetessigäther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , mit Phosphorchlorid und Zerlegung des gebildeten Chlorids durch Wasser erhalten wurde, wogegen aus dem Natriumsalze der Dichlordimethylbernsteinsäure, ausser jener bei 73° schmelzenden Chlortiglinsäure, eine in Wasser weit schwieriger lösliche und bei niedrigerer Temperatur, etwa bei 55° schmelzende, stereoisomere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 407.

<sup>2)</sup> 1890. Bd. 41, S. 460—483. I. A. Diese Berichte 28, 454c.

<sup>3)</sup> Ein Theil der Dichlormethylbernsteinsäure bildet Methyläthylketon.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 10, 1177. <sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 201, 54.

Verbindung sich ergab, deren Trennung von der anderen Säure nicht völlig gelang.

Bei Gelegenheit der Darstellung grösserer Mengen der in Rede stehenden Säuren für die Collectivausstellung der deutschen chemischen Gesellschaft in Chicago habe ich nun, entgegen der früheren Annahme, die Beobachtung gemacht, dass auch aus der freien Dichlordimethylbernsteinsäure, durch Erhitzen mit Wasser in einem geschlossenen Rohre einige Stunden auf 120 bis 130°, sich ausser der bei 74° schmelzenden, leichter löslichen Chlortiglinsäure wesentliche Mengen der schwerer löslichen, stereoisomeren Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkte bilden können. Da ich nicht wohl annehmen kann, dass diese so leicht krystallisirende Verbindung bei den früheren Versuchen übersehen wurde, so bleibt nur die Annahme, dass unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen das eine Mal die Säure entsteht, das andere Mal nicht. Ich beabsichtige nicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen, hielt es aber gerade deshalb für angezeigt, die beregte Wahrnehmung zur etwaigen Benutzung für spätere Forschungen hier kurz zu veröffentlichen.





## Inhaltsangabe zu No. 7.

|                                     | Seite |                                             | Seite |
|-------------------------------------|-------|---------------------------------------------|-------|
| Sitzung vom 8. April 1894 . . .     | 951   | 191. Reissert, Arnold, Ueber Octo-          | 979   |
| Mittheilungen:                      |       | tohydro.1.8.naphthyridin und                |       |
| 181. Graebe, C., Ueber Chryson      | 952   | $\beta$ -( $\omega$ -Amidopropyl)piperidon. | 979   |
| und Chrysofluoren . . .             |       | 192. Pinner, A., Ueber die Ein-             |       |
| 182. Rothenburg, R. v., Ueber       | 956   | wirkung von Hydrazin auf                    | 984   |
| (5)-Methylpyrazol . . .             |       | Imidosther . . . . .                        | 984   |
| 183. —, Nomenclatur der Pyra-       | 957   | 193. Schuffan, A., Ueber Reduc-             | 1009  |
| zalone . . . . .                    |       | tions- und Condensations-                   |       |
| 184. Lagodzinski, K. u. Matees-     | 958   | versuche bei Thiazolen . . .                | 1009  |
| cu, M., Ueber die Constitution      |       | 194. Seliwanow, Th., Beitrag                |       |
| des Polythymochinons . . .          | 958   | zur Kenntniss der gemischten                |       |
| 185. Schiff, Hugo, und Ostrogo-     |       | Anhydride der unterchlorigen                |       |
| vich, A., Ureide des Phenyl-        | 961   | Säure und analoger Säuren IV.               |       |
| oxamäthans . . . . .                |       | Anorganische Halogenstick-                  | 1012  |
| 186. Gernhardt, Victor, Ueber       | 964   | stoffe . . . . .                            |       |
| eine Vorrichtung zur Ver-           |       | 195. Reichard, C., Ueber die Ein-           | 1019  |
| hütung des Siedeverzuges . .        | 964   | wirkung des sauren arsenig-                 |       |
| 187. Dieckmann, W., Ueber ein       |       | sauren Kallums auf Metall-                  | 1019  |
| ringförmiges Analogon des           | 965   | salze . . . . .                             |       |
| Ketipinsäureesters . . . . .        |       | 196. Gabriel, S., und Posner,               | 1037  |
| 188. Bruyn, C. A. Lobry de, Be-     | 967   | Theodor, Zur Kenntniss der                  |       |
| ständigkeit und Darstellung         |       | fatten Amideketone . . . . .                | 1037  |
| des freien Hydroxylamins . .        | 967   | 197. Darier, G., Ueber Dinitro-             | 1046  |
| 189. Wolff, Heinrich, Ueber Ver-    |       | chrysin . . . . .                           |       |
| bindungen von Amidogua-             | 971   | Berichtigungen . . . . .                    | 1046  |
| nidin mit Zuckerarten . . .         |       | Referate: Siehe nachstehend.                |       |
| 190. Paal, C., Ueber die Ein-       | 974   | Bericht über Patente von Ulrich             |       |
| wirkung von Phenyl- $\beta$ -cyanat |       | Sachse: Siehe nachstehend.                  |       |
| auf organische Aminosäuren          | 974   |                                             |       |

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                             |                        |                             |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Bruyn, C. A. Lobry de. 967. | Mateescu, M. 958.      | Rothenburg, R. v. 955. 957. |
| Darier, G. 1046.            | Ostrogovich, A. 961.   | Schiff, Hugo. 961.          |
| Dieckmann, W. 965.          | Paal, C. 974.          | Schuffan, A. 1009.          |
| Gabriel, S. 1037.           | Pinner, A. 984.        | Seliwanow, Th. 1012.        |
| Gernhardt, Victor. 964.     | Posner, Theodor. 1037. | Wolff, Heinrich. 971.       |
| Graebe, G. 952.             | Reichard, C. 1018.     |                             |
| Lagodzinski, K. 958.        | Reissert, Arnold. 979. |                             |

## Referate.

|                                                                                                                                                                    | Seite |                                                                                                                                              | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>                                                                                                          |       | <b>Bakker, G.,</b> Bemerkungen über den Moleculardruck . . . . .                                                                             | 287   |
| <b>Lenard, Ph.,</b> Ueber Kathodenstrahlen in Luft von atmosphärischem Druck und im Aussersten Vacuum . . . . .                                                    | 288   | <b>Le Blanc, M.,</b> Ueber die kleinste zur Zersetzung der Elektrolyte nöthige elektromotorische Kraft . . . . .                             | 287   |
| <b>Duhén, P.,</b> Allgemeine Theoreme über den Zustand der Körper in Lösung . . . . .                                                                              | 284   | <b>Le Chatelier, H.,</b> Ueber die Schmelzbarkeit isomorpher Gemische einiger Doppelcarbonate . . . . .                                      | 288   |
| <b>Colson, A. u. Davzens G.,</b> Thermische Constanten einiger mehratomiger Basen . . . . .                                                                        | 284   | <b>Moissan, H.,</b> Darstellung eines krystallisirten Kohlenstoffcalciums im elektrischen Ofen; Eigenschaften der neuen Verbindung . . . . . | 288   |
| <b>Forerand, Ueber</b> den thermischen Werth der Functionen des Orcins . . . . .                                                                                   | 285   | —, Darstellung und Eigenschaften des Borkohlenstoffs . . . . .                                                                               | 289   |
| <b>Le Chatelier, H.,</b> Ueber die Schmelzbarkeit von Gemischen isomorpher Salze . . . . .                                                                         | 285   | —, Dichtigkeitsbestimmung der geschmolzenen Magnesia . . . . .                                                                               | 289   |
| <b>Stohmann F. u. W. Langbein,</b> Calorimetrische Untersuchungen XXXI. Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile . . . . .    | 285   | <b>Osmond, F.,</b> Ueber Eisen-Nickellegirungen . . . . .                                                                                    | 289   |
| <b>S. hall, C.,</b> Studien mit dem Beckmann'schen Siedesapparate . . . . .                                                                                        | 285   | <b>Garnier, J.,</b> Verwendung der Electricität zur Verfolgung des Verlaufs gewisser chemischer Processen . . . . .                          | 240   |
| <b>Kooij, D. M.,</b> Ueber die Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs . . . . .                                                                           | 285   | <b>Gramont, A. de,</b> Ueber die Funken-spectren einiger Mineralien (Metallsulfide) . . . . .                                                | 240   |
| <b>Noves, A. A.,</b> Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuche . . . . .                                      | 286   | <b>Joly, A.,</b> Unterphosphorwasser-salze des Thalliums . . . . .                                                                           | 240   |
| <b>Shields, J.,</b> Ueber Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen . . . . .                                                                                            | 286   | <b>Veley, V. H.,</b> Ueber die Indifferenz des ungelöschten Kalks. II . . . . .                                                              | 240   |
| <b>Liebermann, L. u. St. Bugarszky,</b> Beiträge zur Theorie der wässrigen Lösungen von Salzgemischen . . . . .                                                    | 286   | <b>Heycock, O. T. u. Neville F. H.,</b> Ueber die Erstarrungspunkte von Legirungen mit Thallium als Lösungsmittel . . . . .                  | 240   |
| <b>Helff, A.,</b> Moleculargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente . . . . .                | 286   | —, Ueber die Erstarrungspunkte von Legirungen dreier Metalle . . . . .                                                                       | 241   |
| <b>Bugarszky, St.,</b> Studien über chemische Gleichgewichtszustände II . . . . .                                                                                  | 287   | <b>Ditte, A.,</b> Zersetzung der Stannate des Kaliums und Natriums durch Kohlensäure oder Alkalicarbonat . . . . .                           | 241   |
| <b>Bredig, G.,</b> Ueber das Moleculargewicht der Ueberachwefelsäure . . . . .                                                                                     | 287   | <b>Berthelot, Ueber</b> einige im Mittelalter bekannte Metalllegirungen . . . . .                                                            | 242   |
| <b>Kohlrausch Fr. u. Rose, Fr.,</b> Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen . . . . . | 287   | <b>Keiser, E. H. u. Bred, M. B.,</b> Das Atomgewicht des Palladiums . . . . .                                                                | 242   |
| <b>Heptinne, A. de,</b> Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Flamma und der Gase . . . . .                                                                      | 287   | <b>Moore, Th.,</b> Ueber die Einwirkung reducirender Mittel auf Kaliumnickelcyanid . . . . .                                                 | 242   |
| <b>Nickel, E.,</b> Ueber die Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül . . . . .                                                                              | 287   | —, Ueber die Oxydation von Kobaltoeyankalium zu Kobaltcyankalium . . . . .                                                                   | 243   |
|                                                                                                                                                                    |       | <b>Stillingleet Johnson, G.,</b> Das Verhalten des flüssigen Kalium- und Natriumamalgams gegen trockenes Sauerstoffgas . . . . .             | 243   |
|                                                                                                                                                                    |       | <b>Zecchini, F.,</b> Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. III. Brechungsvermögen einiger organischer Phosphorverbindungen . . . . .    | 243   |



|                                                                                                                                                                                                                  | Seite |                                                                                                                                          | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Magnanini, G., Ueber die Natur des osmotischen Druckes . . . . .                                                                                                                                                 | 248   | tylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile . . . . .                                                                        | 253   |
| Giorgis, G., Ueber das Binden des Scott'schen Cements . . . . .                                                                                                                                                  | 249   | Fechmann, H. v., Notiz zur Constitution des Acetessigesters . . . . .                                                                    | 254   |
| Magnanini, G., Ueber die Hypothese der Färbung der Ionen . . . . .                                                                                                                                               | 248   | Bachweiler, W., Ueber einige Acetonitrile . . . . .                                                                                      | 254   |
| Nasini, R. und Anderlini, F., Ueber das Brechungsvermögen der Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten . . . . .                                                                                        | 244   | Limpricht, H., Ueber Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren . . . . .                                                                         | 255   |
| Pagliani, St., Einige thermodynamische Beziehungen bei den Dämpfen . . . . .                                                                                                                                     | 244   | Allain-Le Canu, J., Einwirkung des Broms auf <i>p</i> -Xylol . . . . .                                                                   | 256   |
| Carrara, G., Einwirkung neutraler Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Bildung des Triäthylsulfoniumjodids . . . . .                                                                                        | 245   | Jungfleisch, E. u. Léger, E., Ueber Cinchonin . . . . .                                                                                  | 256   |
| Gennari, G., Ueber das Brechungsvermögen des Faranalkohols, der Brenzschleimsäure und ihrer Aether . . . . .                                                                                                     | 246   | Oechsner de Coninck, Ueber die Isomerie der Nitrobenzoesäuren . . . . .                                                                  | 257   |
| Kanonnikoff, J., Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen chemischer Verbindungen und über eine neue Bestimmungsmethode der spezifischen Drehung optisch-activer Stoffe . . . . . | 246   | Cazeneuve, P., Ueber Dibromgallanilid und sein Triacetylproduct . . . . .                                                                | 257   |
| Böttlinger, C., Zur Reinigung des Thoroxyds . . . . .                                                                                                                                                            | 248   | Haute-Feuille, P. u. Perrey, A., Zur Kenntnis der Hefen . . . . .                                                                        | 257   |
| Friedheim, C., Beiträge zur Kenntnis der complexen Säuren. VIII. Die Wolframvanadate, Theil II: Verhalt. der Alkaliparawolframate gegen normale Alkalivanadate . . . . .                                         | 248   | Thomas-Mamert, R., $\beta$ -Dibrompropionsäure. ( $\beta$ -Dibrompropansäure) . . . . .                                                  | 257   |
| —, Beiträge zur Kenntnis der complexen Säuren. IX. Ueber Ammoniumverbindungen der sogen. Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren . . . . .                                                                             | 249   | Ruhemann, S. u. Allhusen, F. E., Ueber die Bildung von Pyrrolinderivaten aus Aconitsäure . . . . .                                       | 257   |
| Söderbaum, H. G., Zur Constitution der Platosooxalylverbindungen . . . . .                                                                                                                                       | 250   | Hooker, S., Darstellung und Eigenschaften des Bromlapachols . . . . .                                                                    | 258   |
| Krüss, G., Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums . . . . .                                                                                                                                          | 251   | Easterfield, T. H. u. Sell, W. J., Studien über Citrazinsäure . . . . .                                                                  | 258   |
| Jannasch, P. u. Locke, J., Ueber die chemische Zusammensetzung des Axinitis von Bourg d'Oisans in der Dauphiné . . . . .                                                                                         | 251   | Marsh, J. E. u. Gardner, J. A., Untersuchungen über die Terpene. IV. Phosphorderivate des Camphens . . . . .                             | 259   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Mills, Ch., Studien über die Structur des Azobenzols. Die Einwirkung von Brom auf Azobenzol; die Bildung von Tetrabrombenzidin . . . . . | 259   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Dobbie, J. u. Lauder, A., Corydalin; III. die Oxydation mit Kaliumpermanganat . . . . .                                                  | 260   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Madsen, H., Ueber Hydroxylaminabkömmlinge der Cyanessigsäure . . . . .                                                                   | 260   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Komppa, G., Ueber <i>o</i> -Cyanzimmtsäure . . . . .                                                                                     | 261   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Fiquet, E., Condensation der aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure . . . . .                                                          | 262   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Fournier, H., Ueber das Aethylallylcarbinol . . . . .                                                                                    | 264   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Petit, A. und Polonovsky, M., Ueber Chloralose . . . . .                                                                                 | 264   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Ladell, R. S., Ueber das ätherische Oel der Citrone . . . . .                                                                            | 265   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Jackson, C. L. u. Warren, W. H., Die Einwirkung von Wasser auf Tribromtrinitrobenzol und Tribromdinitrobenzol . . . . .                  | 265   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Bartolotti, P., Kamala und Rottlerin . . . . .                                                                                           | 266   |
|                                                                                                                                                                                                                  |       | Balbiano, L. u. Marchetti, G., Einige Versuche über Pyrazolverbindungen . . . . .                                                        | 266   |

**Organische Chemie.**

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Zincke, Th., I. Untersuchungen über Nitro- $\beta$ -naphthochinon . . . . .                            | 252 |
| —, u. Neumann, O., Ueber eine Verbindung von Nitro- $\beta$ -naphthochinon mit Methylalkohol . . . . . | 252 |
| Küster, F. W. u. Stallberg, A., Ueber einige Derivate des Mesi-                                        |     |



|                                                                                                                                  | Seite |                                                                                                                                                                     | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| De-Sanctis, G., Ueber die gebundenen Fettsäuren, welche im Lanolin vorkommen . . . . .                                           | 266   | Menegazzi, G. P., Spectroskopische Beobachtungen über Blut, welches der Einwirkung giftiger Gase ausgesetzt war . . . . .                                           | 272   |
| Ghira, A., Ueber die Herstellung von Bleitriäthyl . . . . .                                                                      | 266   | <b>Analytische Chemie.</b>                                                                                                                                          |       |
| Curatolo, A. u. Persio, G., Synthesen der Kresolcumarine . . . . .                                                               | 266   | Troman, E., Apparat zur Extraction in Wasser und anderen Flüssigkeiten gelöster Gase zum Zweck der Analyse . . . . .                                                | 278   |
| Schiff, U. u. Ostrogovich, A., Verschiedene Reactionen des Orthotolidins . . . . .                                               | 266   | Tornøe, H., Ueber das Ebulioskop und seine Verwendung zur Bestimmung des Alkohols in den Bieren . . . . .                                                           | 278   |
| Tassinari, G., Ueber diacidylirte Anilide . . . . .                                                                              | 266   | Sleeper, J. F., Die Bestimmung des Nickels . . . . .                                                                                                                | 278   |
| Cutolo, A., Ueber die Guajacoglycolsäure . . . . .                                                                               | 267   | —, Ueber die Fällung von Baryumsulfat in Gegenwart von Kieselerde und die zersetzende Wirkung der Fluassäure auf ersteres . . . . .                                 | 278   |
| Marchesini, G., Ueber Alkylamidothiazole und ihre Isomeren . . . . .                                                             | 267   | Rebuffat, O., Analysen einiger Puzzolanmörtel . . . . .                                                                                                             | 274   |
| Errera, G. u. Gasparini, G., Ueber die Condensation des Phthalids mit Phenol . . . . .                                           | 267   | Spica, M., Ueber die Erkennung der Jodate in Alkalijodiden . . . . .                                                                                                | 274   |
| Menozzi, A. u. Appiani, G., Inactive Glutaminsäure und Derivate. Inactive Pyroglutaminsäure und inactives Pyroglutamid . . . . . | 268   | —, P., Ueber das Mineralwasser von Monte di Malo . . . . .                                                                                                          | 274   |
| Brugnatelli, L., Ueber die Krytallform einiger neuer aromatischer Sulfons der Buttersäuren . . . . .                             | 269   | Gottardi, A., Ueber das Rösse'sche Verfahren zur Aufsuchung und Bestimmung der Verunreinigungen alkoholischer Flüssigkeiten sowie über ihre Anwendbarkeit . . . . . | 274   |
| Grimaldi, S., Einwirkung des Harnstoffs auf Chinone . . . . .                                                                    | 269   | Menegazzi, G. P., Ueber das Verhalten des Strychnins bei der Vitalischen Reaction . . . . .                                                                         | 275   |
| Bertram, J. u. Gildemeister, E., Zur Kenntniss des Rosenöls . . . . .                                                            | 270   | Dennis, L. M. u. Kortright, F. L., Trennung des Thoriums von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsäures Kalium . . . . .       | 275   |
| Baldracco, G., Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylglutarsäureester . . . . .                                   | 271   | Smith, E. F., Elektrolytische Trennungen . . . . .                                                                                                                  | 275   |
| Fileti, M., Ueber die Formel der sogen. Oxybrassicidinsäure (Keto-behensäure) . . . . .                                          | 271   | —, Elektrochemische Notizen . . . . .                                                                                                                               | 276   |
| <b>Physiologische Chemie.</b>                                                                                                    |       | Jannasch, P., Ueber die Aufschliessung von Silikaten unter Druck durch concentrirte Salzsäure . . . . .                                                             | 276   |
| Gréchant, N., Einfluss der Zeit auf die Absorption des Kohlenoxydes durch das Blut . . . . .                                     | 271   | Berichtigung . . . . .                                                                                                                                              | 276   |
| Dumont, J. u. Crochetelle, J., Einfluss der Kaliumsalze auf die Salpeterbildung . . . . .                                        | 272   |                                                                                                                                                                     |       |
| Spica, P. u. Menegazzi, G. P., Ueber die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds bei Kohlenoxydvergiftungen . . . . .                   | 272   |                                                                                                                                                                     |       |

**Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.**

|                         |                      |                          |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|
| Allain-Le Canu, J. 256. | Bartolotti, P. 266.  | Bugarszky, St. 286. 287. |
| Allhusen, F. E. 257.    | Berthelot 287. 242.  | Carrara, G. 245.         |
| Anderlini, F. 244.      | Bertram, J. 270.     | Cazeneuve, P. 257.       |
| Appiani, G. 268.        | Böttinger, C. 248.   | Colson, A. 284.          |
| Bakker, G. 287.         | Bredig, G. 287.      | Crochetelle, J. 272.     |
| Balbiano, L. 266.       | Breed, M. B., 242.   | Curatolo, A. 266.        |
| Baldracco, G. 271.      | Brugnatelli, L. 269. | Cutolo, A. 267.          |

|                           |                            |                            |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Davrens, G. 234.          | Jungfleisch, E. 256.       | Noyes, A. A. 236.          |
| Dennis, L. M. 275.        | Kanonnikoff, J. 246.       | Oechsner de Coninck 257.   |
| De-Sanctis, G. 266.       | Keiser, H., 242.           | Osmund F. 239.             |
| Ditte, A. 239. 241.       | Kohlrausch, Fr. 237.       | Ostrogovich, A. 266.       |
| Dobbie, J. 260.           | Komppa, G. 261.            | Pagliani, St. 244.         |
| Duhen, P. 234.            | Kooij, D. M. 255.          | Pechmann, H. v. 254.       |
| Dumont, J. 272.           | Kortright, F. L., 275.     | Perrey, A. 257.            |
| Easterfeld, T. H. 258.    | Krtias, G., 251.           | Perslo, G. 266.            |
| Errera, G. 267.           | Küster, F. W. 253.         | Petit, A. 264.             |
| Eschweiler, W. 254.       | Ladell, R. S. 265.         | Polonovsky, M. 264.        |
| Filotti, M. 271.          | Langbein, W. 255.          | Rebuffat, O. 274.          |
| Fiquet, E. 262.           | Lauder, A. 260.            | Rose, Fr. 237.             |
| Forcrand 235.             | Le Blanc, M. 237.          | Rubemann, S. 257.          |
| Fournier, H. 264.         | Le Chatelier, H. 235. 238. | Schall, C. 265.            |
| Friedheim, C. 243. 249.   | Léger, E. 256.             | Schiff, U. 266.            |
| Gardner, J. A. 259.       | Lenard, Ph. 233.           | Sell, W. J. 258.           |
| Garnier, J. 240.          | Liebermann, L. 236.        | Shields, J. 236.           |
| Gasparini, G. 267.        | Limpricht, H. 256.         | Sleeper, J. F. 273. 278.   |
| Gennari, G. 246.          | Locke, J. 251.             | Smith, E. F. 275. 276.     |
| Ghira, A. 266.            | Magnanini, G. 243. 248.    | Söderbaum, H. G. 250.      |
| Gildemeister, E. 270.     | Marchesini, H. 267.        | Spica, M. 274.             |
| Giorgis, G. 248.          | Marchetti, G. 266.         | Spica, P. 272. 274.        |
| Gottardi, A. 274.         | Marsh, J. E. 259.          | Stallberg, A. 253.         |
| Gramont, A. de, 240.      | Menegazzi, G. P. 272. 272. | Stillingfleet Johnson, G., |
| Gréhan, N. 271.           | 275.                       | 243.                       |
| Grimaldi, S. 269.         | Menozzi, A. 268.           | Stohmann, F. 235.          |
| Haute-Feuille, P. 257.    | Mills, Ch. 259.            | Tassinari, G. 266.         |
| Heiff, A. 236.            | Modeen, H. 260.            | Thomas-Mamert, R. 257.     |
| Hepinne, A. de. 237.      | Moissan, H. 233. 239. 239. | Tornøe, H. 273.            |
| Heycock, C. T., 240. 241. | Moore, Th. 242. 243.       | Trumann, E. 273.           |
| Hooker, S. 253.           | Nasini, R. 244.            | Veley, V. H. 240.          |
| Jackson, C. L., 265.      | Neumann, O. 252.           | Warren, W. H. 265.         |
| Jannasch, P. 251. 276.    | Neville, F. H. 240. 241.   | Zecchini, F. 243.          |
| Joly, A., 240.            | Nickel, E. 237.            | Zincke, Th. 252. 252.      |

### Bericht über Patente.

|                                                                                                                                                           | Seite |                                                                                                                                                            | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Schultze, H. und Fr., in Berlin. Quecksilberluftpumpe. (D. P. 72329 1893) . . . . .                                                                       | 277   | Goebel, C., in Hamburg. Apparat zum Sterilisiren von Wasser. (D. P. 72527/1893) . . . . .                                                                  | 278   |
| Bunge, P., in Hamburg. Ablesvorrichtung für physikalisch-analytische Waagen mit wesentlich verkürzter Schwingungsdauer. (D. P. 72566/1893) . . . . .      | 277   | Laass, H., & Co., in Magdeburg-Neustadt. Vorrichtung zum Entfernen fester Stoffe aus Abwässerrinnen oder Kanälen. (D. P. 72522 1893) . . . . .             | 278   |
| Vanicek, Fr. u. Mosovsky, G., in Kuttenberg (Böhmen). Vorrichtung zur Herstellung von Filterschichten in Schleudermaschinen. (D. P. 72623/1893) . . . . . | 277   | Chase, G. H., und Gantt, H. L., in Philadelphia, V. St. A., Herstellung von Stahlguss für Panzerplatten, Hartwalzen u. dergl. (D. P. 72114/1892) . . . . . | 279   |
| Lezé, G. R., in Paris. Rotationsfilter. (D. P. 72322/1893) . . . . .                                                                                      | 278   | Grambow, L., in Rixdorf bei Berlin. Verfahren zur Herstellung                                                                                              |       |



|                                                                                                                                                                                                              | Seite |                                                                                                                                                              | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| einsseitig gehärteter Panzerplatten durch Cementation mittels kohlenstoffhaltiger Gase. (D. P. 72547/1892) . . . . .                                                                                         | 279   | Fabriques de Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse in Thann i. Els. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus. (D. P. 72998/1898) . . . . .      | 284   |
| Lyte, F. M., in London. Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei, Sulfaten und Chlor. (D. P. 72804/1891) . . . . .                                                                                            | 279   | Müller & Dubois in Rheinau bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff. (D. P. 72999/1898) . . . . .                                   | 284   |
| Sutton, J. W., in Brisbane (Queensland). Verfahren zur Gewinnung von Gold aus seiner Chloridlösung. (D. P. 72628/1898) . . . . .                                                                             | 280   | Müller, J. C., in Braunschweig. Verfahren zur Herstellung einer nicht nachklebenden Anstrichmasse. (D. P. 72706/1898) . . . . .                              | 284   |
| Räder, A., in Christiania. Lötmetall zum Lötben von Aluminium. (D. P. 72688/1891) . . . . .                                                                                                                  | 280   | Schroeder, A., in Berlin. Verfahren zur Herstellung feuer- und wasserbeständiger Anstrichmasse. (D. P. 72801/1892) . . . . .                                 | 285   |
| Walz, G., in Heidelberg. Verfahren und Vorrichtung zum Giessen von Hohlkörpern durch Centrifugalguss. (D. P. 72478/1898) . . . . .                                                                           | 280   | Rasmussen, C. F., in Kopenhagen. Wetterfeste und säurebeständige Anstrichfarbe. (D. P. 72586/1892) . . . . .                                                 | 285   |
| Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz, in Bettenhausen-Kassel. Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze der Orthobleisäure bezw. der Metableisäure. (D. P. 72619/1892) . . . . .                 | 280   | Waller, E. u. Sniffin, Ch. A., in New-York (N.-Y.). Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss. (D. P. 72888/1892) . . . . .                                    | 286   |
| Hood, J. J. und Salamon, A. G., in London. Verfahren zur Darstellung von Rhodanverbindungen. (D. P. 72644/1892) . . . . .                                                                                    | 281   | Busch, E., in Jüchen bei M.-Gladbach. Apparat zum Behandeln von Fasermaterial mit Flotten. (D. P. 72768/1898) . . . . .                                      | 286   |
| Langhans, R., in Berlin. Verfahren zur Umwandlung von Cellulose in eine formbare Masse durch aufeinanderfolgende Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Concentrationstufen. (D. P. 72572/1891) . . . . . | 281   | Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Erzeugung von Diazofarbstoffen auf der Wollfaser. (D. P. 72544/1892) . . . . .       | 286   |
| Heyden Nachfolger, F. von, in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Kohlen säureestern des Brenzcatechins und seiner Monoalkyläther. (D. P. 72806/1892) . . . . .                              | 281   | Odernheimer, E., in Stuttgart. Verfahren zum Färben von Textilfasern, Leder, Holz u. dergl. mit Silber-, Uran- und Chromsalzen. (D. P. 72528/1892) . . . . . | 287   |
| Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Antipyrin (D. P. 72824/1898) . . . . .                                                                              | 282   | Jaeger, P., in Esslingen (Württemberg). Verfahren zum Färben und Schattiren von Hölzern. (D. P. 72488/1898) . . . . .                                        | 287   |
| Haarmann & Reimer in Holzminden. Verfahren zur Reindarstellung des Irisaromas (Irons). (D. P. 72840/1898) . . . . .                                                                                          | 282   | Pirazzi, G., & Co., in Offenbach a. M. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzstoffes für Fischbein. (D. P. 72551/1898) . . . . .                             | 287   |
| Claus, Ad., in Freiburg (Baden). Verfahren zur Darstellung der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure. (D. P. 72942/1892) . . . . .                                                                             | 283   | Rogner, A., und Mühlmann, C., in Dresden. Verfahren zum Härten der Oberfläche von Cellouvert. (D. P. 72595/1898) . . . . .                                   | 288   |
| Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Jodkresolen. (D. P. 72996/1892) . . . . .                                                                                    | 283   | Dörr & Reinhart, in Worms. Lohgerbe-Apparat. (D. P. 72054/1892) . . . . .                                                                                    | 288   |
|                                                                                                                                                                                                              |       | Kirberg, H., in Hilden bei Düsseldorf. Häute-Walkfass. (D. P. 72868/1892) . . . . .                                                                          | 288   |
|                                                                                                                                                                                                              |       | Hromadnik, C., in Doberschau bei Bautzen. Papierstoff-Holländer. (D. P. 72080/1898) . . . . .                                                                | 289   |



|                                                                                                                                                                                                            | Seite |                                                                                                                                                                                                     | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Schmidt, O., in Brohl a. Rhein. Papierstoffwasser-Sortierer. (D. P. 72087/1898) . . . . .                                                                                                                  | 289   | Schleudertrommeln. (D. P. 71910 1891) . . . . .                                                                                                                                                     | 292   |
| Fourness, H., in Manchester (England). Mit zwei abwechselnd arbeitenden Generatoren und einer Fixiretortenkammer ausgestattete Ofen-Anlage zur Herstellung von Wasser-Oelgas. (D. P. 72172 1892) . . . . . | 289   | Reboux, E., in Brüssel. Neuerung an Röhrenapparaten zur stetigen Saturation von Zuckersäften. (D. P. 72218/1892) . . . . .                                                                          | 292   |
| Meyer, R., in Breslau. Retorte zur Oelgaserzeugung. (D. P. 72650 1892) . . . . .                                                                                                                           | 289   | Ehrenstein, S. von, in Breslau. Kammerfilter mit centralem Abflussrohr (D. P. 72272/1892) . . . . .                                                                                                 | 292   |
| Strache, H., in Wien. Entfernung der in Wassergas befindlichen gasförmigen Eisenverbindung (Eisenkohlenoxyd). (D. P. 72816/1898) . . . . .                                                                 | 290   | Lemoine, L., in Paris. Stetig wirkende Centrifuge für Zuckerfüllmasse und andere Stoffe. (D. P. 72888/1898) . . . . .                                                                               | 293   |
| Scheffel & Schiel in Mühlheim (Rhein). Schmelzgefäße für Fett mit eingelegten wellenförmigen Bodenplatten. (D. P. 72228/1898) . . . . .                                                                    | 290   | Mengelbier, O., in Fenco (Chile). Batterie zum Abnutzen und Decken von Zuckerfüllmasse mit für jede Form abmessbarer und regelbarer Klärschmelze. (D. P. 72886/1898) . . . . .                      | 293   |
| Soa, H., in Berlin. Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung des Oeles aus gebrauchter Maschinenputzwolke. (D. P. 72242/1898) . . . . .                                                                   | 290   | Brockhoff, R., in Aachen. Kühlverfahren bei der Herstellung von Zuckerscheiben in Centrifugen. (D. P. 72458/1898) . . . . .                                                                         | 293   |
| Steinau, R., in Mühlheim a. M. Entbittern von Kolapulver durch Wasserstoffsuperoxyd. (D. P. 72571 1891) . . . . .                                                                                          | 291   | Hohl, C., in Zweibrücken. Verfahren und Vorrichtung, um Zeichnungen vorübergehen für Lichtpausverfahren geeignet zu machen. (D. P. 72587/1892) . . . . .                                            | 294   |
| Fesca, Cl., in Berlin. Gewinnung und Conservirung der festen Bestandtheile von Schlämpen. (D. P. 72694/1898) . . . . .                                                                                     | 291   | Vogel, H. W., in Berlin. Verwendung von Jodstärkekleister zum Aufkleben von Photographien sowie zum Zusammenkleben von Papieren zu Cartons. (D. P. 72617/1892) . . . . .                            | 294   |
| Lange, G., in Friedenau bei Berlin. Vorrichtung zum Köhlen von Milch und anderen Flüssigkeiten mittels Vacuummaschine. (D. P. 72797 1898) . . . . .                                                        | 291   | Scholz, J., in Mainz. Verfahren der Zubereitung von Aluminiumplatten zum lithographischen Druck. (D. P. 72470/1892) . . . . .                                                                       | 294   |
| Jannasch, H., in Bernburg. Verfahren zur Darstellung von Conservsalz. (D. P. 72887/1892) . . . . .                                                                                                         | 291   | Kühne, A., in St. Louis (V. St. A.). Einrichtung zum Sprengen von Gestein vermittels des Druckes von durch Erhitzung sich ausdehnender bzw. verdampfender Flüssigkeit. (D. P. 72744/1898) . . . . . | 295   |
| Demmin, Fr., in Berlin. Neuerung in dem Verfahren der Bearbeitung von Zucker u. dergl. Massen in                                                                                                           |       |                                                                                                                                                                                                     |       |

**Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.**

|                                                       |                                                             |                                |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Brockhoff, R. 298.                                    | Fabriques de Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse 284. | Goebel, C. 278.                |
| Bunge, P. 277.                                        | Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. 288.                   | Grambow, L., 279.              |
| Busch, E. 286.                                        | Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 282.              | Haarmann & Reimer 282.         |
| Chase, G. H. 279.                                     | Fesca, Cl. 291.                                             | Heyden Nachfolger, F. von 281. |
| Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz 280. | Fourness, H. 289.                                           | Hohl, C. 294.                  |
| Claus, Ad. 288.                                       | Gantt, H. L. 279.                                           | Hood, J. J., 281.              |
| Demmin, Fr. 292.                                      |                                                             | Hromadnik, C. 289.             |
| Dörr & Reinbart 288.                                  |                                                             | Jaeger, P. 287.                |
| Ehrenstein, S. von 292.                               |                                                             | Jannasch, H. 291.              |
|                                                       |                                                             | Kirberg, H. 288.               |

Kühne, A. 296.  
Laass, H. & Co. 278  
Lange, G. 291.  
Langhans, R. 281.  
Lemoine, L. 293.  
Lezé, G. R. 278.  
Lyts, F. M. 279.  
Mengelbier, O. 298.  
Meyer, R. 289.  
Mosovsky, G. 277.  
Mühlmann, C. 288.  
Müller, J. C. 284.

Müller & Dubois 284.  
Oderheimer, E. 287.  
Pirazzi, G., & Co. 287.  
Räder, A. 280.  
Rasmussen, C. F., 285.  
Reboux, E. 292.  
Regner, A. 288.  
Salamon, A. G. 281.  
Scheffel & Schiel 290.  
Schmidt, O. 289.  
Scholz, J. 294.  
Schroeder, A. 285.

Schultze, H. und Fr. 277.  
Sniffin, Ch. A. 286.  
Soa, H. 290.  
Steinau, R. 291.  
Strache, H. 290.  
Sutton, J. W. 280.  
Vanicek, Fr. 277.  
Vogel, H. W. 294.  
Waller, E. 286.  
Wals, G. 280.



C  
B  
C  
E

## Sitzung vom 9. April 1894.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Sodann begrüsst der Vorsitzende das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Geh.-Rath Prof. Dr. Th. Poleck aus Breslau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Diamant, J., }  
Pollack, Fr., } Wien;  
Garner, Bert. J., Crawfordsville;  
Dimroth, O., München;  
Rubner, Prof. Dr. M., Berlin;  
Weber, C. O., Kersal.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Berkenheim, A. M., }  
Zschukowsky, S. N., } Chem. Univ.-Labor. Moskau  
Serebrsakow, S. D., } (durch M. Konowaloff und  
Wasiliew, N. S., } N. Zelinsky);  
Lauch, Dr. Richard, Farbenfabriken,  
Elberfeld }  
Kuzel, Dr. Hans, St. Mary's Villa, } (durch J. F. Holtz  
Higher Crumpsall, Manchester } und R. Daum);  
Kunze, Johannes, Dornach i. E. (durch B. Priebis und  
G. Lorentz);  
Merrell, Charles G., Eggleston Ave, Cincinnati, Ohio  
(durch T. H. Norton und E. Sauer);  
Berend, Prof. Dr. L., Kiel (durch C. Liebermann und  
F. Tiemann);  
Wallace, Edwin C., 71 Blymyes Buildings, Cincinnati, Ohio  
(durch T. H. Norton und S. Gabriel).



Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

622. Peckolt, Theodoro e Gustavo. Historia das plantas medicinaes e uteis. 5<sup>o</sup> fasciculo. Rio de Janeiro 1893.  
 731. Ostwald, Wilhelm. Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre. 1. Lfrg. Leipzig 1894.

Der Vorsitzende:  
 C. Scheibler.

Der Schriftführer:  
 I. V.:  
 W. Will.

## Mittheilungen.

### 181. C. Graebe: Ueber Chrysen und Chrysofluoren.

(Eingegangen am 27. März.)

Nachdem Möhlau und Berger<sup>1)</sup> im vergangenen Jahr das  $\alpha$ -Phenylnaphtalin als flüssigen Körper erhalten hatten, war auch die Frage nach der Natur des von mir vor zwanzig Jahren aus dem Chrysochinon dargestellten Kohlenwasserstoff,  $C_{16}H_{12}$ , nicht mehr zweifelhaft; derselbe konnte nur noch dem  $\beta$ -Phenylnaphtalin entsprechen. Die Abweichungen in den Schmelzpunkten 104—105°, wie ich es beobachtet, während Zincke 101—102° und Möhlau und Berger 102°, angeben sind nicht bedeutend. Dass Bamberger und Burgdorf denselben Kohlenwasserstoff beim Erhitzen des Chrysochinons mit Natronkalk nicht erhalten hatten, schien mir nicht dagegen zu sprechen, da bei derartigen Reactionen häufig die Qualität des Natronkalks von Einfluss ist und da ich nicht nur bei der Analyse sondern auch bei den Dampfdichtebestimmungen<sup>2)</sup> mit der Formel,  $C_{16}H_{12}$ , übereinstimmende Werthe gefunden hatte. Ferner war auch J. Schmidt unabhängig von mir zu demselben Resultat gelangt. Ich hatte mir nach dem Erscheinen der Arbeit von Möhlau und Berger vorgenommen, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, aber vorher zu versuchen, die Constitution des Chrysens vollkommen aufzuklären. Inzwischen haben Bamberger und Chattaway<sup>3)</sup> gleichfalls aus Chrysochinon beim Destilliren mit Natronkalk unter vermindertem Druck  $\beta$ -Phenylnaphtalin erhalten und durch einen directen Vergleich die Identität mit dem von Möhlau und Berger dargestellten, controlirt. Bei einer Wiederholung meiner früheren Versuche konnte ich

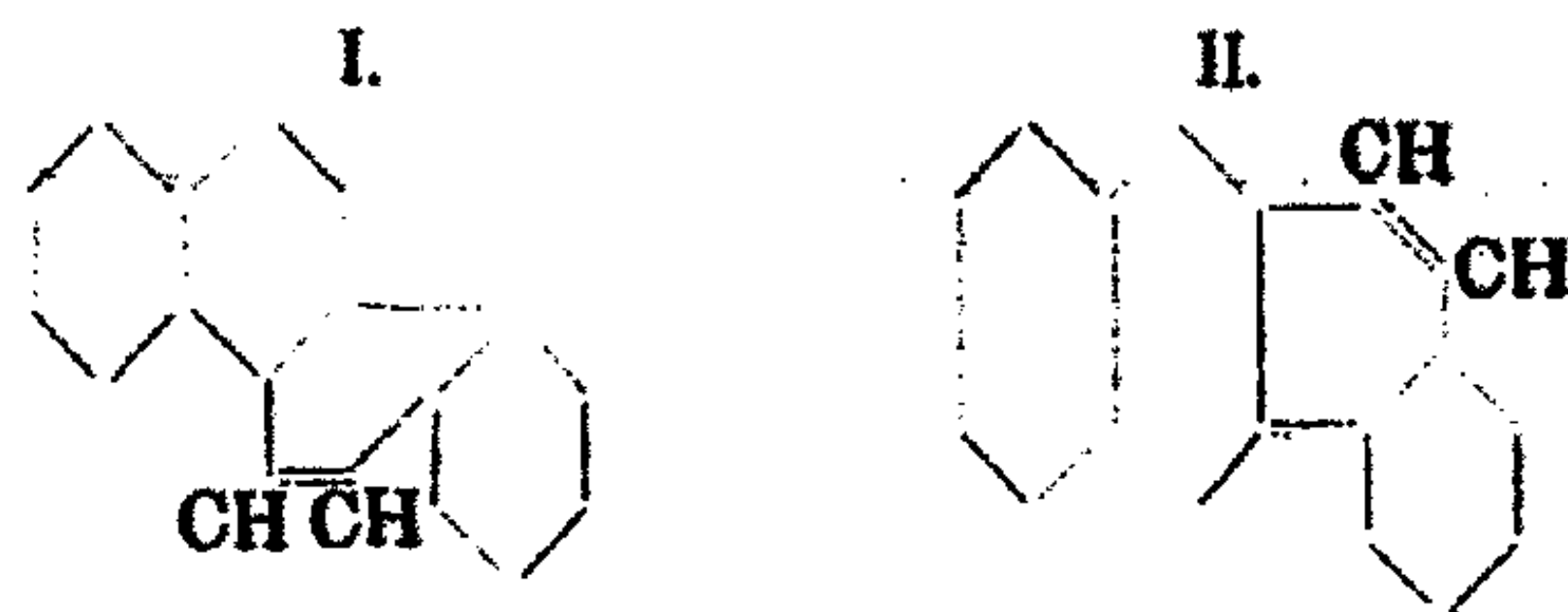
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1198.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 782.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1748.

auch bei normalem Druck das Auftreten von  $\beta$ -Phenylnaphtalin von Neuem constatiren.

In Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Darier habe ich mir nur die Aufgabe gestellt, die synthetischen Versuche über Chrysen wieder aufzunehmen und, wenn möglich, mit Hilfe derselben die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs definitiv festzustellen. Wie Bamberger und Chattaway in ihrer letzten Publication anführen, bleibt jetzt noch die Frage zu entscheiden, welche Stellung die beiden Kohlenstoffatome, welche die Ringbildung zwischen dem Naphtalin und dem Benzol bewirken, einnehmen und ist nur die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln zu treffen.



Wir haben nun zuerst versucht, das vom Chrysen sich herleitende Chrysofluoren,  $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$ , synthetisch darzustellen, um zu entscheiden, ob das Methylene eine  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung des Naphtalins ersetzt, wodurch auch obige Frage über die Constitution des Chrysens sich entscheiden lässt.

Isenchrysofluoren (1,2 oder 1,8-Naphtylenphenylenmethan).

Um zu prüfen, ob das Methylene der  $\alpha$ -Stellung entspricht, wurde  $\alpha$ -Benzylnaphtalin durch eine glühende Röhre geleitet. Das erhaltene Product wurde fractionirt destillirt, und der bei 360—400° destillirende Antheil in die Pikrinsäureverbindung übergeführt. Dieses durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und durch Ammoniak zersetzt, lieferte einen bei 76° schmelzenden Kohlenwasserstoff, welcher in kaltem Alkohol wenig und leicht in heissem löslich ist und in Blüten krystallisirt.

Die Analyse entspricht der Formel  $C_{17}H_{12}$ .

Ber. Procente: C 94.40, H 5.60,  
Gef. » » 94.18, » 5.58.

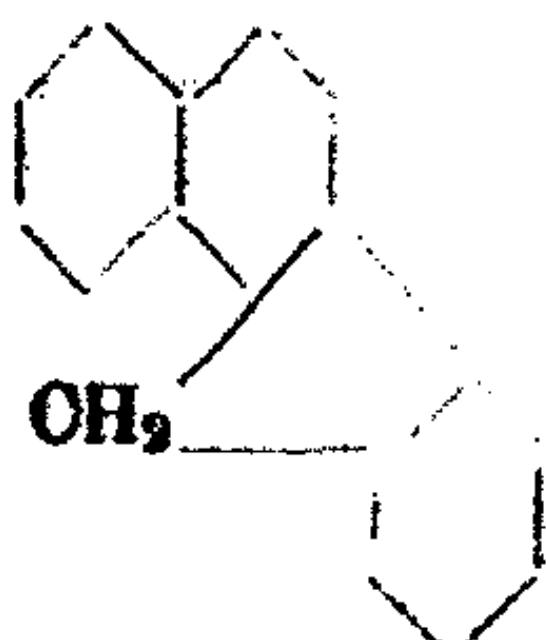
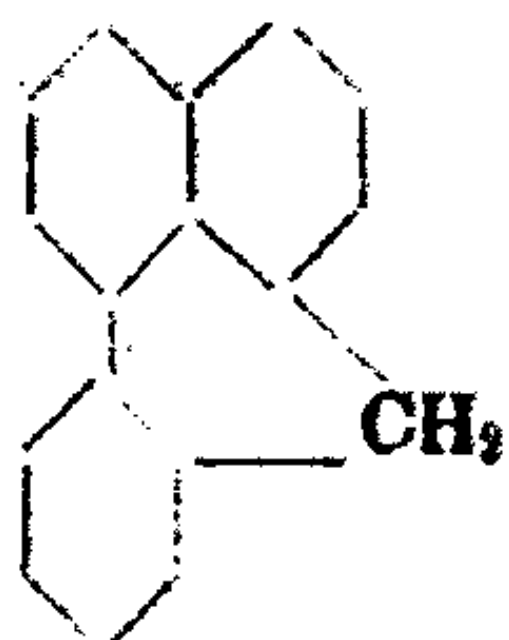
Die Pikrinsäureverbindung ist gelblichroth, ist beständig gegen Alkohol und schmilzt bei 122.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}, C_6H_3(NO_2)_3OH$ .

Procente: Pikrinsäure 51.46.  
Gef. » » 51.41.

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhält man einen rothen Körper, der schwierig fest wird und einen niedrigen Schmelzpunkt hat. Die Analyse stimmte annähernd auf ein Keton,  $\frac{C_{10}H_6}{C_6H_4} > CO$ .

Bei obiger Synthese des Isochrysofluorens haben wir das Auftreten eines mit dem Chrysofluoren identischen Körpers nicht beobachtet. Das so erhaltene Resultat lässt es nun wenig wahrscheinlich erscheinen, dass das Chrysofluoren sich vom  $\alpha$ -Benzyl-naphtalin herleite und dass also das Chrysen nach Formel I. zusammengesetzt sei. Immerhin entscheidet dasselbe die Frage nicht endgültig, da das Isochrysofluoren ebenso gut ein 1.8 wie ein 1.2-Derivat des Naphtalins sein kann.



#### Synthese des Chrysofluorens.

Um weiteres Material zur Beurteilung des Chrysens zu erhalten, haben wir alsdann das  $\beta$ -Benzyl-naphtalin der pyrogenen Reaction unterworfen. Um letzteres sicher frei von beigemengtem  $\alpha$ -Benzyl-naphtalin zu haben, wurde es durch Reduction von  $\beta$ -Naphtylphenylketon mittels Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt. Durch eine rothglühende Glasröhre geleitet und das Product fractionirt, erstarrte der zwischen  $370-400^\circ$  übergegangene Antheil. Wiederholt aus Alkohol krystallisirt, schied es sich in farblosen Bättchen aus, welche bei  $186-187^\circ$  schmolzen. Nach Bamberger und Kranzfeld schmilzt Chrysofluoren bei  $187-188^\circ$ . Der synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff wurde mit Eisessig und Natriumbichromat erwärmt und dadurch in eine ziegelrothe Substanz verwandelt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet sie mikroskopische Nadeln und schmilzt bei  $130^\circ$ . Chrysoketon hat dieselbe Farbe, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmilzt vollkommen rein bei  $132.5^\circ$ ; anfangs hatten Bamberger und Kranzfeld auch den Schmelzpunkt bei  $130^\circ$  gefunden. Demnach erscheint es mir kaum zweifelhaft, dass der aus  $\beta$ -Benzyl-naphtalin durch pyrogene Synthese entstandene Kohlenwasserstoff wirklich mit Chrysofluoren identisch ist.

Dasselbe Chrysofluoren haben wir auch aus den höher schmelzenden Antheilen des Products isolirt, welches aus Chrysochinon und Natronkalk entsteht. Eine ältere Probe, welche bei  $186-188^\circ$  schmolz, hatte früher Zahlen gegeben, welche der Formel  $C_{17}H_{12}$



entsprechen (Gef. O 94.59 und H 5.89). Wir haben auch dieses oxydirt und gleichfalls ein Oxydationsproduct erhalten, welche beim Umkrystallisiren ziegelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 180° liefert.

Dieser aus Chrysochinon erhaltene Kohlenwasserstoff und der synthetisch dargestellte hatten genau dasselbe Aussehen.

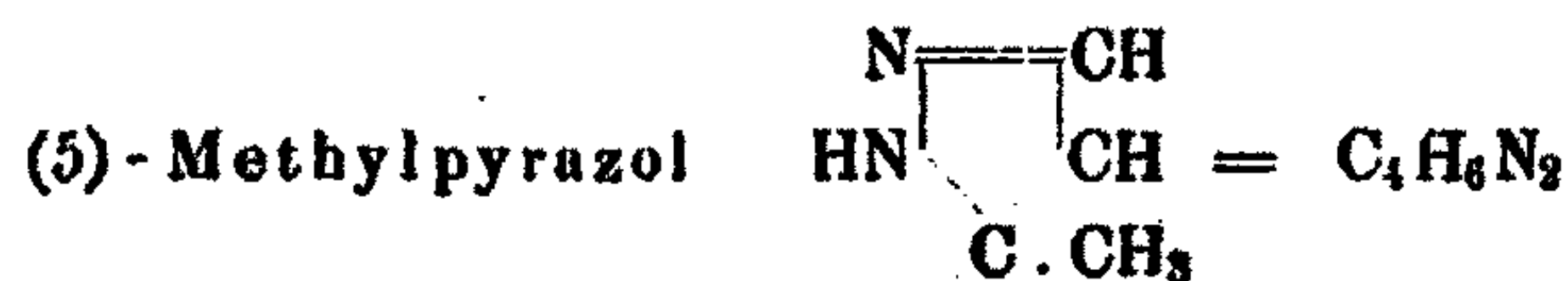
In Folge dieser Resultate glaube ich die zweite der obigen Chrysenformeln als die wahrscheinlichste erklären zu dürfen. Immerhin halte ich es für wichtig, dieses Ergebniss noch weiter zu controlliren und habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Darier das Studium der Chrysensynthese von Graebe und Bungener wieder aufgenommen. Wir sind damit beschäftigt, sowohl das  $\alpha$ - wie das  $\beta$ -Naphthylphenyläthan vollkommen rein darzustellen und dann jedes derselben der pyrogenen Reaction zu unterwerfen. Im Laufe des Sommersemesters hoffen wir über diese Versuche berichten zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

### 182. R. v. Rothenburg: Ueber (5) - Methylpyrazol.

(Eingegangen am 21. März.)

Das Studium des (3)-Methylpyrazolons<sup>1)</sup> aus Hydrazinhydrat und Acetessigester veranlasste mich gelegentlich die Einwirkung von Acetessigaldehyd auf Hydrazinhydrat zu studiren, die zum



führte, dass bereits früher von G. Marchetti<sup>2)</sup> erhalten wurde, dessen Angaben ich völlig bestätigt fand.

Man giebt zu einer wässrigen Lösung von Acetessigaldehyd-Natrium die berechnete Menge Hydrazinacetat und etwas Alkohol. Es tritt gelinde Selbsterwärmung ein; nach einigem Erwärmen bis zum Sieden, lässt man erkalten, versetzt mit viel Soda und schüttelt das Oel mit Aether aus. Das Pyrazol siedet bei etwa 200° und bleibt auch bei 0° flüssig.

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

Procente: 34.1,  
Gef.     »     34.6.

<sup>1)</sup> Dissertation, Kiel 1892.

<sup>2)</sup> G. Marchetti, Atti d. R. Lincei Rndet. 1892, I Sem. 356—362. Gazz. chim. 22,2, 359—367. Diese Berichte 25, Ref. 744.

Dasselbe verbindet sich nicht mit Benzaldehyd wie die Pyrazolone und gibt keinen Azokörper.

Chlorhydrat und Sulfat sind sehr leicht löslich.

Chloroplatinat  $(C_4H_6N_2, HCl)_2 PtCl_4, 2aq.$

Analyse: Ber. Procente: Pt 81.8,

Gef. » » 81.6.

Pikrat  $C_4H_4N_2C_6H_2(NO_2)_3OH$  gelbe Nadeln, Schmp. 144°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Methylpyrazol



Körnig-krySTALLINISCHE Masse. Schmp. 215—216°.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_3.$

Procente: N 25.0,

Gef. » » 25.6.

Silbersalz ziemlich lichtempfindlich.  $C_4H_3N_2O_2 Ag.$

Analyse: Ber. Procente Ag 49.3.

Gef. » » 48.9.

Beim starken Erhitzen geht die Säure resp. ihr Silbersalz quantitativ in



über, das durch seinen Schmp. 70°, das Picrat, Schmp. 159°, und das Brompyrazol, Schmp. 96° identificirt wurde.

Lässt man auf Hydrazinhydrat Crotonaldehyd einwirken, so entsteht in ziemlich heftiger Reaction



ein eigenthümlich riechendes, bei etwa 180° unter theilweiser Zersetzung siedendes, gelbliches Oel.

Analyse: Ber. für  $C_4H_6N_2.$

Procente: 33.3,

Gef. » » 33.7.

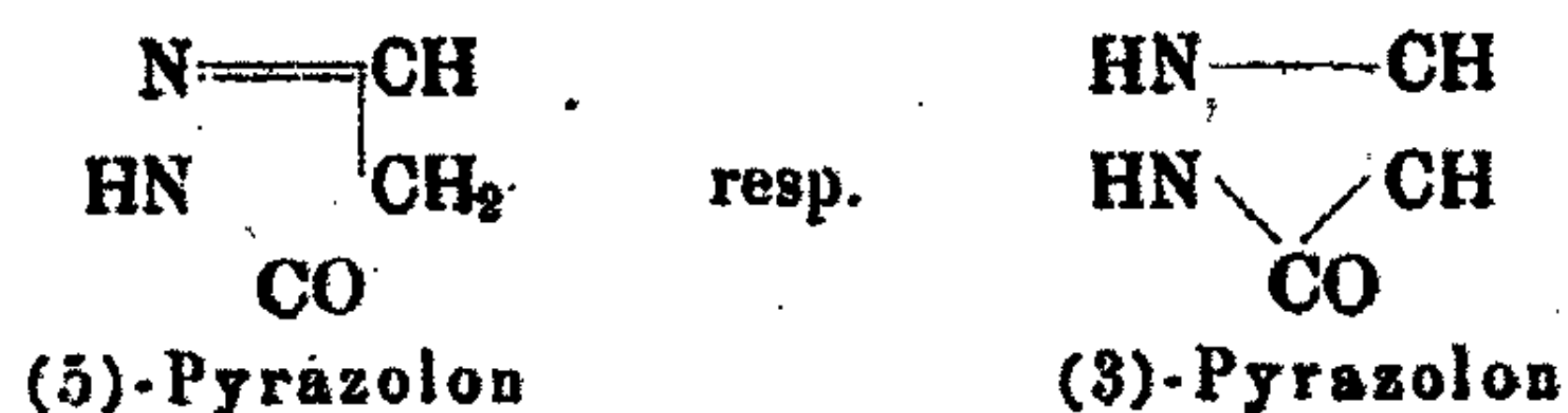
Dasselbe giebt durch vorsichtige Oxydation ein ebenfalls öliges Methylpyrazol, weshalb ich dem obenerwähnten die Constitution als (5)-Methylpyrazol gebe.

## 183. B. v. Rothenburg: Nomenclatur der Pyrazolone.

(Eingegangen am 21. März.)

L. Knorr, welcher zuerst Derivate des Pyrazolons studirte<sup>1)</sup> und ihre Constitution aufklärte, hat für dieselben eine Nomenclatur in Vorschlag gebracht, gegen welche im Laufe der Zeit gerechte Bedenken entstanden sind.

Derselbe nennt:



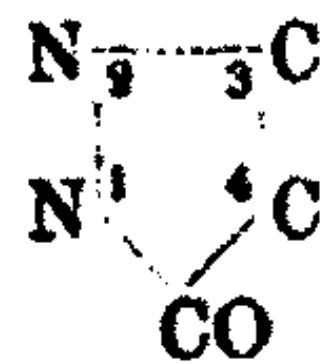
und zählt mit (1) beginnend, von dem mit der Phenylgruppe des Phenylhydrazins verbundenen Stickstoffatome über das zweite fortschreitend.

Diese Nomenclatur, die einen Theil ihres Principes durch Darstellung der Hydrazinhydratpyrazolone verloren, ist nun weder principiell von ihrem Urheber durchgeführt worden, noch ohne Schwierigkeiten principiell durchführbar, denn Knorr hatte dieselbe auf einige alte Chinizinderivate<sup>2)</sup> garnicht übertragen und seine Bezeichnung für Antipyrin als (1)-Phenyl-(2,3)-Dimethyl-(5)-Pyrazolon<sup>3)</sup> ist inconsequent und es ist ganz unverständlich, wie die (2)-Methylgruppe am tertiären (2)-N-Atom eines (5)-Pyrazolons gebunden sein soll. Consequent, aber jede Beziehung zur Muttersubstanz (1)-Phenyl-(3)-Methyl-(5)-Pyrazolon zerreissend wäre (2)-Phenyl-(1,5)-Dimethyl-(3)-Pyrazolon.

Allen diesen Schwierigkeiten entgeht man, besonders auch denen, dass Kern- und Substituentenisoimere ohne Unterschied durch Zahlen bezeichnet werden, wenn man benennt:



und die Substituenten nach folgendem Bilde zählt:



Knorr's (1)-Phenyl-(3)-Methyl-(5)-Pyrazolon ist dann (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon und im deutlichsten Verhältniss zu ihm steht das Antipyrin, sein Abkömmling, (1)-Phenyl-(2,3)-Dimethylisopyrazolon.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 187-219.<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2053.<sup>3)</sup> l. c.



## Das Dihydroproduct des Pyrazolons

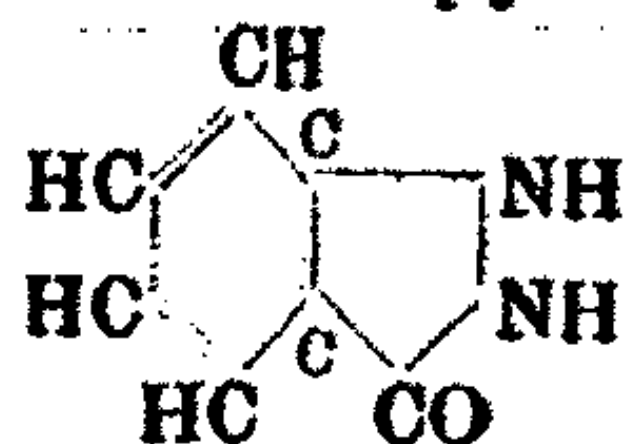


Pyrazolidon

hat keine Kern- sondern nur Substituenten-Isomere.

Vielleicht ist es nicht uninteressant, zu bemerken, dass nicht L. Knorr, sondern E. Fischer<sup>1)</sup> der erste Darsteller eines Pyrazolons ist, und zwar des Chinolins der Pyrazolonreihe, repräsentirt durch das Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoesäure, das

## (3, 4)-Benzoisopyrazolon



Knorr's erste Abhandlung über die Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin mit nur empirischer Formel erschien 1883<sup>2)</sup>, den Namen Antipyrin braucht er 1886<sup>3)</sup>, und erst im Jahre 1887<sup>4)</sup> stellt er die Pyrazolonomenclatur auf und erkennt die richtige Constitution.

## 184. K. Lagodzinski und M. Mateescu: Ueber die Constitution des Polythymoquinons.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März.)

Von Chinonen der aromatischen Reihe zeichnet sich das Thymoquinon, sowie das zuerst von Zincke<sup>5)</sup> aus Styrolenalkohol dargestellte  $\beta$ -Phenylnaphtochinon, durch die Eigenschaft, sich unter dem Einflusse des Sonnenlichts zu polymerisiren, ganz besonders aus. Während über das Poly- $\beta$ -phenylnaphtochinon nur sehr spärliche Angaben vorliegen, wurde das Polythymoquinon schon vor längerer Zeit durch Liebermann und Ilinski<sup>6)</sup> eingehender untersucht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 697.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2897.

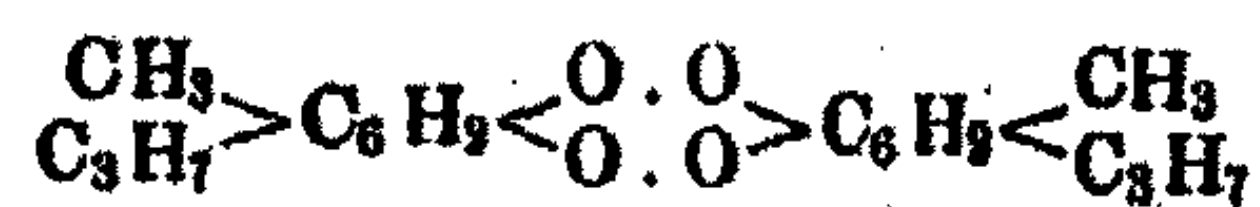
<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 2037.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 238, 137—219.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 11, 1403; 13, 633; Ann. d. Chem. 240, 137.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 10, 2177; 18, 3195.

Die letzterwähnten Autoren haben festgestellt, dass diese Polymerisierung auf eine eigenthümliche Bindungsfähigkeit des Chinonsauerstoffs zurückzuführen ist und stellten für das Polythymochinon folgende Constitutionsformel:



als wahrscheinlich auf. Es ist aber damals Liebermann und Ilinski nicht gelungen, die Moleculargröße des in Frage kommenden Körpers zu ermitteln.

Diese Lücke konnten wir unschwer beseitigen, indem wir auf kryoscopischem Wege Zahlen erhielten, die scharf für das verdoppelte Molekül sprechen. Es scheint uns daher zweckmässig, den Namen Polythymochinon durch Bithymochinon zu ersetzen.

Bei der Wiederholung der Versuche von Liebermann und Ilinski über die Einwirkung des salzsauren Phenylhydrazins auf das Bithymochinon haben wir constatirt, dass die Bildung des Bithymochinonhydrazons bei Weitem nicht in quantitativer Weise vor sich geht. Da die genauere Kenntniss des Verlaufes der Einwirkung des salzsauren Phenylhydrazins auf das Bithymochinon uns für die Constitution des letzteren von Wichtigkeit erschien, so haben wir unsere Aufmerksamkeit auf die bei dieser Reaction entstehenden Nebenproducte gerichtet. Es gelang uns in der That, aus der alkoholischen Mutterlauge, die nach Liebermann und Ilinski neben Hydrothymochinon ein harziges Product enthalten soll, mittels verdünnter Salzsäure einen prachtvoll dunkelroth gefärbten Körper zu isoliren. Derselbe auf dem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt, erwies sich stickstoff- und salzsäurehaltig. Bei längerem Behandeln mit Wasser verliert dieser Körper die Salzsäure vollständig, wobei seine rothviolette Färbung in gelbe übergeht. Die nunmehr von Salzsäure befreite Substanz stellte sich mit dem, seit längerer Zeit von Mazzara und Possetto<sup>1)</sup> dargestellten Benzozothymol:

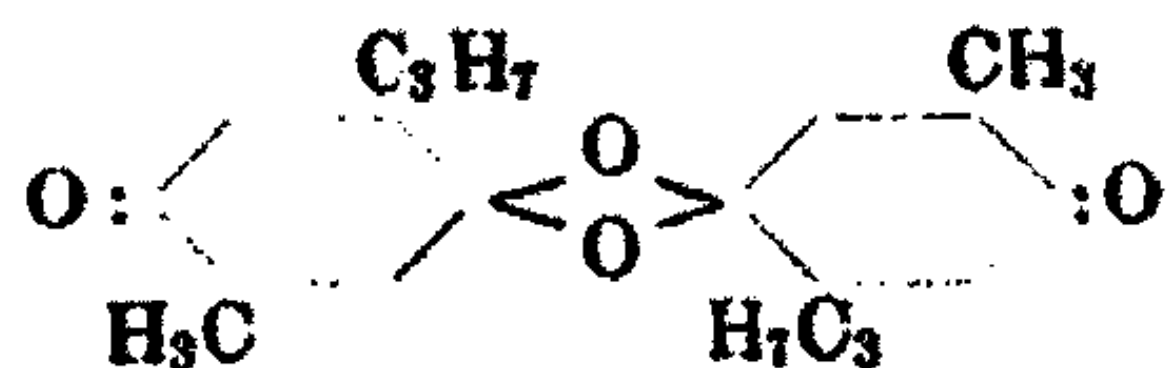


als identisch heraus.

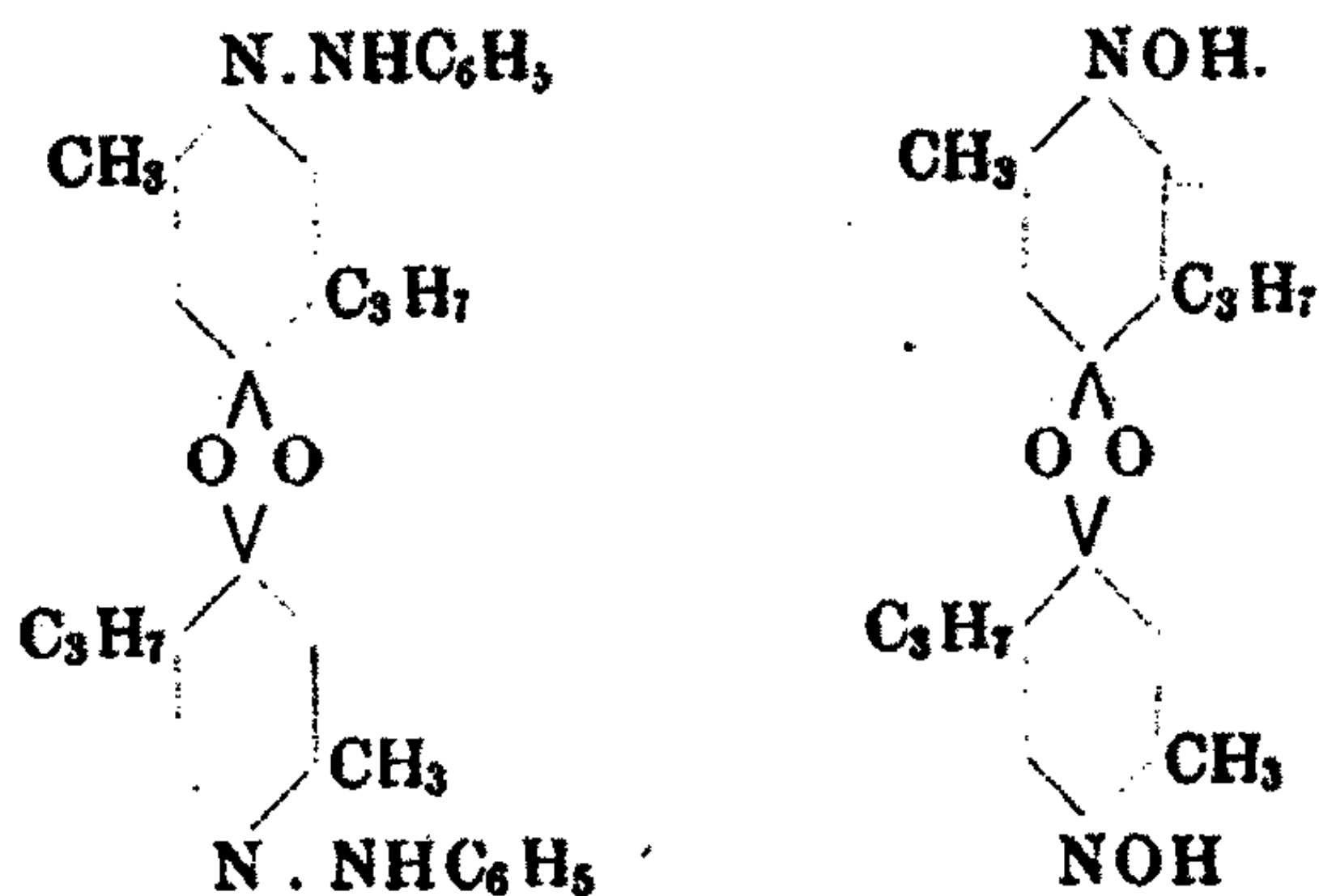
Die Entstehung des Benzozothymols bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Bithymochinon, sowie das von Liebermann und Ilinski dargestellte Bithymochinonhydrazon und Bithymochinonoxim scheint uns deutlich genug für die Annahme der Ketongruppe im Bithymochinon zu sprechen. Unter Zugrundelegung:

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 15, 52.

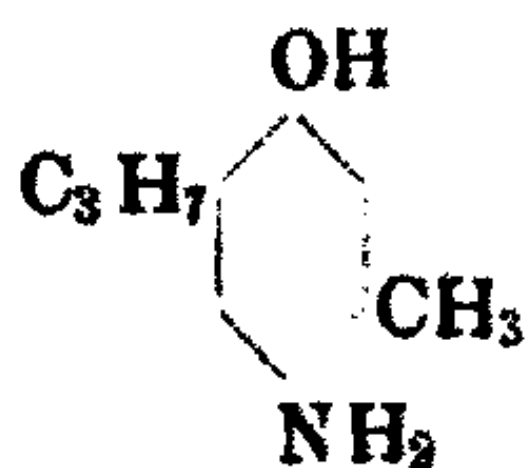
dieses Gedankens würde demnach das Bithymochinon folgendermaßen aufzufassen sein:



Das sich von demselben ableitende Hydrazon sowie Oxim ist wie folgt zu formulieren:

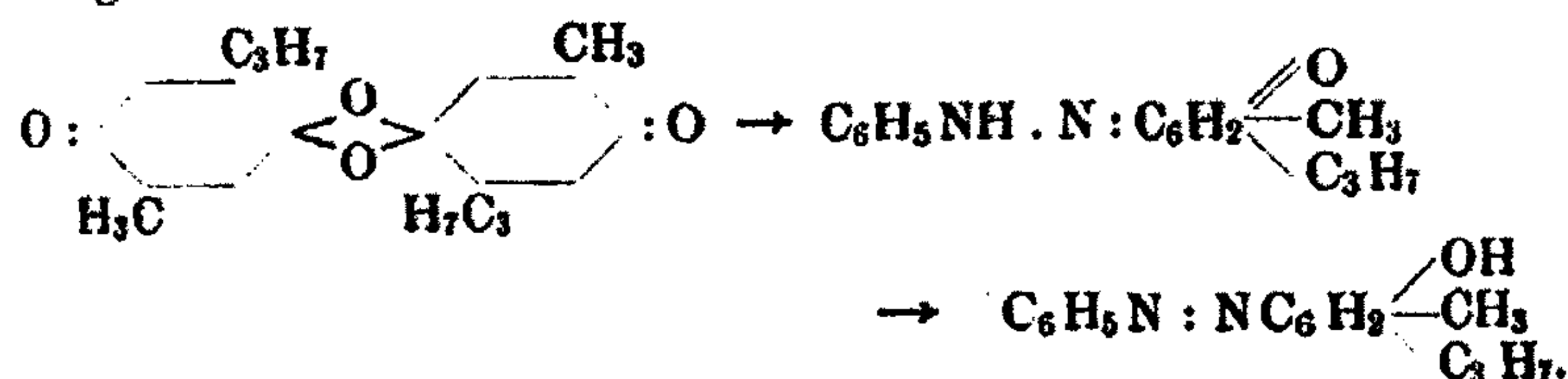


Die in obigen Formeln angenommene Stellung der Alkylreste basirt sich auf das von Liebermann und Iliuski beobachtete Verhalten des Bithymochinonoxims gegen Reductionsmittel, wodurch dasselbe glatt in Amidothymol von folgender Formel:



übergeht.

Endlich die Bildung des Benzolazothymols, bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Bithymochinon, ist in der Weise zu deuten, dass das Bithymochinonhydrazon im Entstehungszustande durch Salzsäure gespalten wird und das hypothetisch angenommene Thymochinonhydrazon sich alsdann in Benzolazothymol umlagert:



Es ist nicht anzunehmen, dass die Salzsäure zunächst das Bithymochinon in das gewöhnliche Thymochinon spaltet, welches alsdann



mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Bildung von Benzolazothymol reagiren könnte, da bei directem Zusammenbringen von Thymochinon und salzsaurem Phenylhydrazin sich Hydrothymochinon und Stickstoff entwickelt.

Bei der Besprechung der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Bithymochinon wurde oben erwähnt, dass das Benzolazothymol sich aus der alkoholischen Flüssigkeit in Form seines salzsauren Salzes ausscheidet. Wir haben constatirt, dass das auf eiden Wegen dargestellte Benzolazothymol mit Halogenwasserstoffsäuren gut charakterisirte rothviolette Salze liefert, die durch Wasser erst nach längerer Einwirkung dissociirt werden. Dieses eigenthümliche Verhalten eines Oxyazokörpers, gut definirte Salze zu bilden, wurde, soviel uns bekannt ist, bis jetzt nur von Zincke und Bindewald<sup>1)</sup> bei Benzolazonaphtol beobachtet. Wir haben dann weiter festgestellt, dass sowohl das Oxyazobenzol sowie sein Aethyläther Salze bildet, so dass die Eigenschaft der Oxyazokörper mit Halogenwasserstoffsäuren Verbindungen einzugehen als eine allgemein gültige anzusehen ist.

Eine ausführliche Mittheilung unserer Resultate gedenken wir an anderer Stelle zu veröffentlichen.

Genf. Universitätslaboratorium.

#### 185. Hugo Schiff und A. Ostrogovich: Ureide des Phenylloxamäthans.

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorhergehenden Note (diese Berichte 27, 398) haben wir gezeigt, wie man, vom Dichlorhydrat des Paraphenylendiamins aus, vermittelst Einwirkung von Natriumacetat leicht zum Monoacetylphenylendiamin gelangen kann. Das freie Amin dieses letzteren eignet sich zur Einführung anderer Complexe, und in den in solcher Weise erhaltenen Verbindungen kann dann aus dem anderen Amin das Acetyl leicht herausgenommen und somit dieses Amin wieder reactionsfähig gemacht werden. Es wurde so aus dem Acetamidophenylurethan das *p*-Amidophenylurethan,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , in grösserer Menge erhalten.

Diese letztere Verbindung, in wenig starkem Alkohol gelöst, wurde mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge von Oxaläther etwa zwei Stunden rückfliessend erhitzt. Nach dem Erkalten wurde

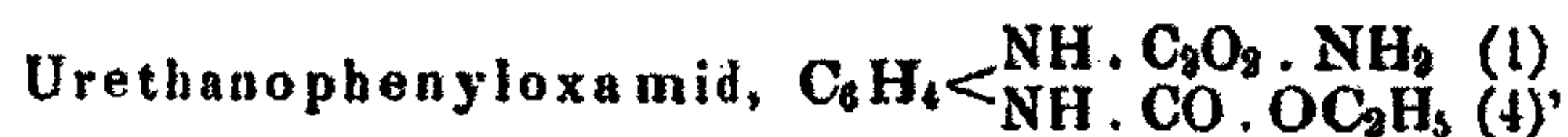
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 3026.

von einer kleinen Menge pulvrig sich ausscheidender Substanz abfiltrirt und das Filtrat in der Luftleere verdunstet. Der krystallinische Rückstand wurde zwischen Löschpapier von etwas Oxaläther befreit und dann in heissem Benzol gelöst, welches den anhängenden Farbstoff zurückliess. Die aus der Benzollösung flockig oder farblos sich ausscheidende Substanz wurde nun aus kochendem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, woraus die Verbindung in platten Nadeln erhalten wird. Die Analyse führt zur Zusammensetzung des



Es schmilzt bei 131—132°, ist sehr löslich in starkem Alkohol, nur wenig in Wasser.

Wird die alkoholische Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt, dann geseht die Lösung nach wenigen Minuten zu einem weissen Krystallbrei. Aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man das



in fadenförmig verschlungenen feinen Nadeln, welche beim Trocknen wie das Oxamid ein weisses Krystallpulver bilden. Es ist unlöslich in Aether, kaum löslich in kochendem Wasser oder Benzol. Es schmilzt bei 301—302° unter Färbung und anfangender Zersetzung.

Das Urethanophenylloxamäthan löst sich leicht in warmem Anilin. Wird die Lösung in wenig überschüssigem Anilin eine halbe Stunde nahezu zum Kochen erhitzt, bis sich am oberen Rande Krystalle zeigen, dann geseht die Lösung beim Erkalten zu einer gelatinösen, weissen Masse. Aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man das



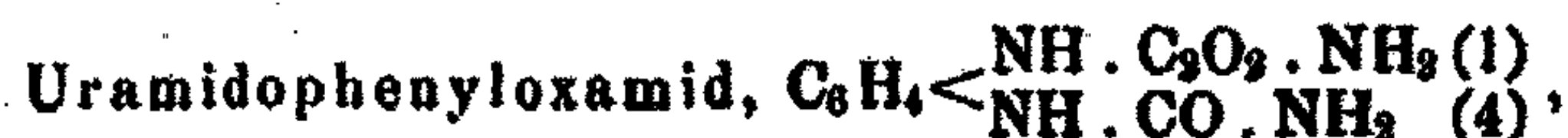
in aus mikroskopischen Nadeln bestehenden farblosen Flocken, welche in Aether, Wasser und Benzol auch beim Kochen kaum löslich sind. Schmilzt im Quecksilberbad bei 340°, corr. bei 351°.

In der oben erwähnten früheren Notiz ist auch über die Darstellung des *p*-Amidophenylbarustoffs,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , berichtet worden. Wird dessen fast concentrirte alkoholische Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Oxaläther etwa eine Stunde lang rückfliessend gekocht, die Lösung in der Luftleere verdunstet, der Rückstand wiederholt mit kochendem Benzol ausgezogen und das sich aus dieser Lösung beim Erkalten absetzende Product aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, dann erhält man das



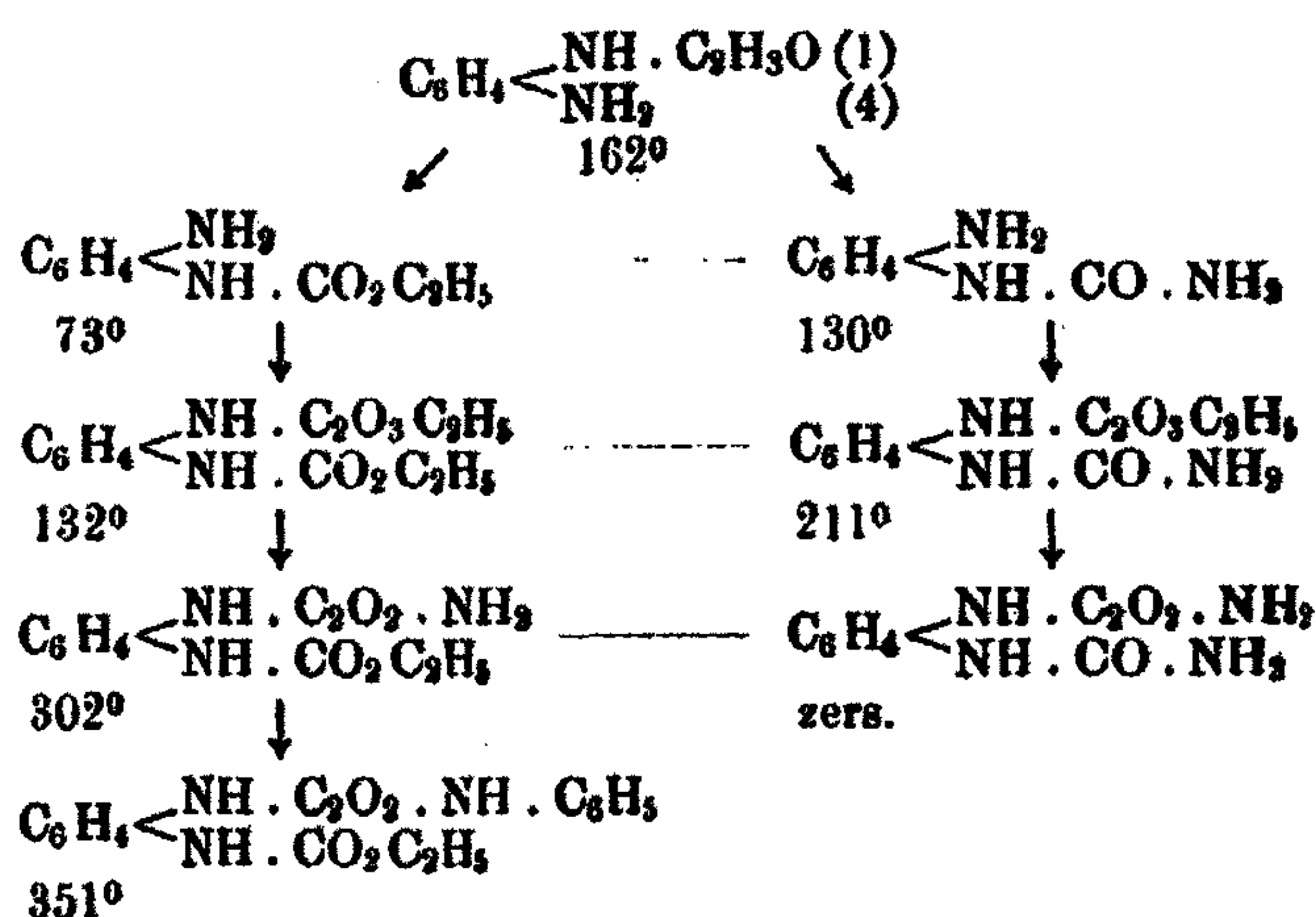
in farblosen kleinen Nadeln, welche sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen und bei 210—211° schmelzen. Die Verbindung ist isomer mit dem Urethanphenyloxamid.

Durch weingeistiges Ammoniak wird es in das entsprechende



übergeführt. Dieses bildet ein weisses, auch in kochendem Alkohol nicht lösliches, unerschmelzbares Pulver.

Die nachfolgende Tabelle zeigt, vom salzsauren Acetylphenylen-diamin ausgehend, den Zusammenhang der vorstehend erwähnten Verbindungen mit den früher (a. a. O.) beschriebenen, sowie die Beziehung der einzelnen Urethane zu den betreffenden Harnstoffen:



In diesen wie in einigen anderen analogen Verbindungen bedingt die Substitution von (O · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) durch NH<sub>2</sub> im Urethan eine Erhöhung des Schmelzpunktes von 60—80°, und diese Erhöhung ist um so grösser, je höher das Moleculargewicht und der Schmelzpunkt der verglichenen Verbindungen ist.

Florenz. Universitätslaboratorium.



**186. Victor Gernhardt: Ueber eine Vorrichtung zur Verhütung des Siedeverzuges.**

(Eingegangen am 7. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der zuerst von E. Beckmann angewandten Vorrichtung, das Sieden stark stossender Flüssigkeiten zu erleichtern, liegt die Idee zu Grunde, eine Ueberhitzung der ganzen Flüssigkeitsmenge durch partielle Ueberhitzung und dadurch bedingte Störung des thermischen Gleichgewichts zu verhüten. E. Beckmann erreicht diesen Zweck durch einen dicken Platinstift, der in den Boden des Siedegefässes eingeschmolzen ist. Die Vorrichtung functionirt exact, und hat sich ihre Anwendung bei den Beckmann'schen Siedeapparaten zur Moleculargewichtsbestimmung, zu welchen ein ungemein ruhiges und gleichmässiges Sieden unbedingt erforderlich ist, bestens bewährt. Es tritt das Sieden an dem die Wärme besser leitenden Metalle zuerst ein; die auf Siedetemperatur erhitzten Flüssigkeitstheilchen kommen in Bewegung, steigen auf, geben ihre Wärme ab und kehren in kreisförmig-radialer Bahn zur Wärmequelle zurück. Der Umstand, dass die zur Dampfbildung nöthige Ueberhitzung von einem Punkte, der gleichzeitig den Mittelpunkt der Heizfläche bildet, erfolgt, bewirkt eine äusserst gleichmässige Bewegung der Flüssigkeit. Spritzen, Stossen und ähnliche Erscheinungen eines unregelmässigen Siedens sind vollständig ausgeschlossen.

Der Vorrichtung kann nur der Vorwurf gemacht werden, dass sie der Kosten wegen sich nicht allgemein auf Siedegefässe jeder Art anwenden lässt, und dass die Verbindung des Platinstiftes mit dem Glase der Gefässwand eine zu unsichere ist. Die Ausdehnungscoefficienten des Platins und des Glases sind zu verschiedene, so dass bei schneller Erwärmung resp. Abkühlung die Stifte häufig herauspringen. Diesem Mangel der sonst so vorzüglichen Einrichtung hat E. Beckmann dadurch abzuhelpen gesucht, dass er das Metall nicht direct in das Glas einschmelzen, sondern ein elastisches Zwischenmaterial die beiden heterogenen Elemente verbinden liess. Zu diesem Zwecke eignet sich das rothe Jenaer Einschmelzglas in hervorragendem Maasse. Seine Zähigkeit sichert den Platinstift vor dem Herauspringen bei plötzlichem Temperaturwechsel.

Bei Arbeiten mit derartig construirten Siedegefässen machte ich die Beobachtung, dass das Sieden nicht mehr vom Platinstift, sondern allein vom rothen Glase ausging. Die auf den ersten Blick überraschende Erscheinung musste offenbar darin ihren Grund haben, dass das rothe Einschmelzglas die Wärme ausserordentlich viel besser leitet, als das gewöhnliche Apparatenglas, und wegen seiner im Verhältniss zu der des Platinstiftes grösseren Masse die Wirkung des Metalles noch zu übertreffen vermag.

War diese Vermuthung richtig, so mussten Siedegefässe mit einem in den Boden eingeblasenen kurzen Stifte aus dem angeführten Glase genau so functioniren, wie die Beckmann'schen mit dem Platinstift armirten Gefässe. Zahlreiche Versuche haben nun in der That gezeigt, dass das rothe Glas für sich allein vollständig die Aufgabe des Platinstiftes zu erfüllen vermag; das theure Platin lässt sich mit Erfolg durch das billige rothe Einschmelzglas ersetzen. Es ist somit die Möglichkeit geboten, mit minimalen Mehrkosten Koch- und Siedegeräthe für Laboratoriums- und technische Zwecke zu construiren, welche die grossen Vorzüge der Beckmann'schen Platinstiftgefässe haben, ohne deren Mängel — hoher Preis und Gefahr des Auspringens — zu theilen.

Nach einem eingesandten Probekolben haben mir die HH. Max Kaehler & Martini, Berlin W, Wilhelmstrasse 50 solche Apparate (deutsches Gebrauchsmuster No. 23719) hergestellt, deren Ausführung meine vollkommene Zufriedenheit erregte.

Pabianice, Russ. Polen, im April 1894.

#### 187. W. Dieckmann: Ueber ein ringförmiges Analogon des Ketipinsäureesters.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. April.)

Wie vor Kurzem mitgetheilt <sup>1)</sup>, findet bei Behandlung des Adipinsäureäthers und Pimelinsäureäthers mit Natrium in glatter Weise Ringschluss unter Bildung von  $\beta$ -Ketonsäureäthern statt. Weitere Versuche haben nun ergeben, dass auch beim Korksäureäther bei dieser Reaction Ringbildung — wenn auch weit weniger glatt — eintritt, dass sie jedoch beim Glutarsäureäther und Sebacinsäureäther ganz ausbleibt.

Die Ansicht, dass diese Verhältnisse in der räumlichen Lagerung der Atome begründet sind, findet erneute Bestätigung in der Beobachtung, dass der beim Glutarester allein ausbleibende Ringschluss leicht eintritt, wenn durch Vermittlung von Oxalester Gelegenheit zur Bildung eines Fünfringes gegeben wird.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Glutarsäureester und Oxalester vollzieht sich schon beim Erwärmen auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 102.

dem Wasserbade, besser im Oelbad auf etwa 120° unter Abspaltung von Alkohol. Das Product, ein gelblicher, leicht zerreiblicher Krystallkuchen, stellt die Natriumverbindung des (1.2) Diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäureesters dar. Der Ester selbst scheidet sich beim Eintragen der Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsäure in krystallinischen Flocken ab und wird durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten.

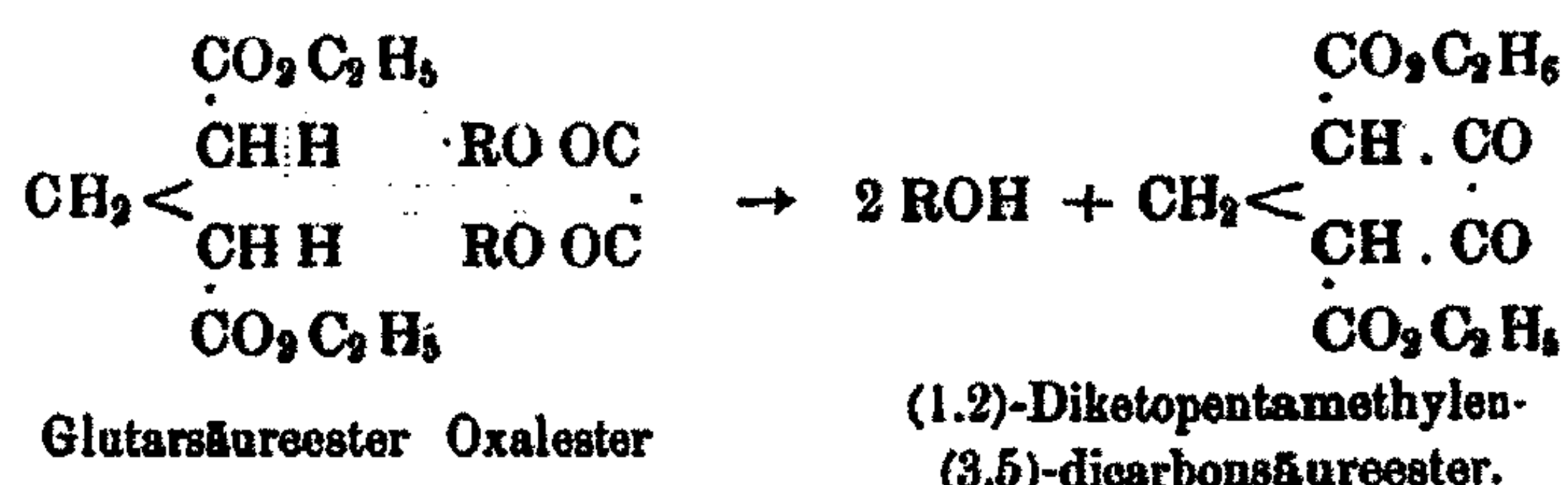
Der (1.2) Diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäureester ist in allen seinen Eigenschaften ein völliges Analogon des auf analogem Wege aus Oxaläther und Essigäther erhaltenen Ketipinsäureesters<sup>1)</sup>. Wie dieser ist er in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus Alkohol wird er in schwach gelblichen, glänzenden Nadeln, aus Aether und Chloroform in breiten, stark lichtbrechenden Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief bordeauxroth gefärbt.

Analyse: Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>.

Procente: C 54.54, H 5.78.

Gef. » » 54.27, » 5.69.

Die Reaction hat sich also offenbar nach folgender Formel vollzogen.



Durch Verseifung und Abspaltung der Carboxylgruppen hoffe ich zum 1.2-Diketopentamethylen, dem ersten Repräsentanten der ringförmigen 1.2-Diketone; zu gelangen.

Das weitere Studium dieses Körpers, sowie die Ausdehnung dieser Versuche auf die Homologen bitte ich mir für einige Zeit zu überlassen.

<sup>1)</sup> Fittig, Daimler und Keller, Ann. d. Chem. 249, 182; W. Wislicenus, diese Berichte 20, 590.



188. C. A. Lobry de Bruyn: Beständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins.

(Eingegangen am 5. April.)

Von den von mir im September 1891 dargestellten grösseren Quantitäten freien Hydroxylamins sind verschiedene Proben von 5 g in kleinen, mit Säure gereinigten Flaschen an verschiedenen Stellen aufbewahrt worden. Ich habe die meisten dieser Flaschen in den letzten Monaten untersucht; es zeigte sich, dass der Inhalt der Mehrzahl sich verflüssigt hatte und dass alle einen Geruch nach Ammoniak zeigten. Doch war der Unterschied bei verschiedenen Proben sehr gross. Eine in einem Keller aufbewahrte Probe (I) hatte z. B. im Juli 1893, also nach ungefähr zwei Jahren, noch einen Gefrierpunkt von  $28.5^{\circ}$ , eine andere Probe (II) einen von  $25.2^{\circ}$  (derjenige des reinen Hydroxylamins ist  $33^{\circ}$ ). Ich habe vor einigen Wochen von drei dieser Proben, worunter die obengenannten, ausser dem Gefrierpunkt, den Gehalt an Hydroxylamin und Ammoniak bestimmt.

|      | Gefrierpunkt   | NH <sub>2</sub> OH | NH <sub>3</sub> |
|------|----------------|--------------------|-----------------|
| I.   | $23.8^{\circ}$ | 93.0 pCt.          | höchst gering   |
| II.  | $15^{\circ}$   | 84.3 >             | 0.53 pCt.       |
| III. | $10^{\circ}$   | 73.0 >             | 3.4 >           |

Probe II und III enthielten salpetrige Säure, No. III am meisten; Probe I aber nicht. Ich habe gesucht, ob sich in Probe III auch untersalpetrige Säure gebildet hatte und dabei das von Wilh. Willencus<sup>1)</sup> angegebene Verfahren (selbstverständlich ohne auf  $50^{\circ}$  zu erhitzen, damit sich nicht aus Hydroxylamin und salpetriger Säure die untersalpetrige Säure bilde) benutzt. Eine Bildung von gelbem N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> ist aber nicht beobachtet, nur eine gelbe Opalescenz, sodass die untersalpetrige Säure jedenfalls höchstens spurweise anwesend war.

Das freie Hydroxylamin ist also bei niedriger Temperatur bis zu  $+15^{\circ}$  ziemlich beständig; bei Temperaturen von  $20-30^{\circ}$  geht die Beständigkeit mehr und mehr zurück. Sowohl in festem als in geschmolzenem oder übersmolzenem Zustande findet eine langsam fortschreitende Selbstzersetzung statt unter Entwicklung von Bläschen (Stickstoff und Stickoxydul). Die Zersetzung kann als eine Selbstoxydation und -Reduction aufgefasst werden; indem ein Theil unter Bildung von Ammoniak Sauerstoff abgibt, unterliegt ein anderer Theil einer Oxydation zu untersalpetriger und salpetriger Säure, welche sich mit dem Hydroxylamin und dem Ammoniak weiter umsetzen. Da das salpetrigsaure Hydroxylamin sich schon in Lösung spontan zer-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 771.

setzt (auch in methylalkoholischer Lösung über 20°, wie ich wahrgenommen habe), so darf man annehmen, dass das untersalpetrige Hydroxylamin gar nicht existenzfähig ist. Es ist durch diese Auffassung die Selbstzersetzung des endothermen Hydroxylamins bis zu einem gewissen Grade erklärt; auch das Aufbewahren im Dunkeln verhindert diese Zersetzung nicht.

Schon früher wies ich darauf hin, dass die Alkalinität des Glases einen sehr schlechten Einfluss auf die Beständigkeit ausübt. Diese Beständigkeit wird auch durch die Art des Glases beeinflusst. Dasselbe Hydroxylamin, unter gleichen äusseren Umständen aufbewahrt, hat sich in der einen Flasche viel schneller zersetzt, als in der anderen. Probe III hat beim Abdampfen auf Platinblech einen alkalisch reagirenden Rückstand hinterlassen, indem solches mit I und II nicht der Fall war.

Hrn. Brühl's Abhandlung in diesen Berichten<sup>1)</sup> giebt mir noch zu einigen Bemerkungen Veranlassung. Die Ursache, dass die Ausbeute bei Brühl's Wiederholung der Darstellung des Hydroxylamins so viel besser ausfiel als bei mir, liegt ausschliesslich in dem Umstande, dass er mit einer sehr geringen Quantität gearbeitet hat. Ich hatte solches auch schon constatirt und übrigens auch in meiner Abhandlung<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass es vortheilhaft ist, auch bei der Darstellung im Grossen, nach Abdestillation des Methylalkohols das Hydroxylamin bei der fortgesetzten Destillation im Vacuum über mehrere Kolben zu vertheilen, eben weil während der Destillation eine fortwährende Zersetzung stattfindet. Uebrigens bezieht sich die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2508.

<sup>2)</sup> Recueil 11, 18—50. Im Referat über diese Abhandlung (diese Berichte 25, Ref. 685) wird mir mit Unrecht die Darstellung der Doppelverbindungen von  $2\text{NH}_2\text{OH}$  mit  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  etc. zugeschrieben, und ist dieser Irrthum schon weiter in die Litteratur übergegangen (H. Goldschmidt und Syngros, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 145). Diesen Körper hat, wie ich auch angegeben hatte, Crismer (Bull. soc. chim (1890) 3, 114) dargestellt; bekanntlich hat er sie später ebenfalls zur Darstellung des freien Hydroxylamins benutzt, indem er diese mit Aether überschichteten Doppelverbindungen durch trocknes Ammoniak zersetzte. Die Crismer'sche Methode ist zur Darstellung des Hydroxylamins ungeeignet; die Löslichkeit des Hydroxylamins in Aether ist zu gering und Lösungsmittel, welche diese Base lösen und gleichzeitig die gebildeten Ammoniaksalze ungelöst lassen, habe ich nicht finden können.

Im Artikel »Stickstoff« von Ladenburg's Handwörterbuch wird die Entdeckung des freien Hydroxylamins Crismer zugeschrieben; dieser Chemiker hat aber erst mehrere Monate nach mir, nach der soeben genannten Methode, die freie Base dargestellt. Auch ist in den genannten Artikel, wiewohl er mehr als ein Jahr nach meiner letzten Abhandlung erschienen ist, nichts aus dieser übernommen.



von mir angegebene Ausbeute (17 pCt.) nur auf reines, bei 33° schmelzendes Hydroxylamin. Ich habe später aus den gleichzeitig erhaltenen Lösungen durch Ausfrieren noch mindestens die gleiche Quantität erhalten und überdies noch ziemlich concentrirte Lösungen zurückbehalten, welche wieder fractionirt oder zu anderen Zwecken benutzt werden können. Doch bleibt dann die Ausbeute noch erheblich hinter der von Brühl erhaltenen zurück. Uebrigens wird bei der Darstellung im Grossen eine kleinere Ausbeute durch Zeitersparnis aufgehoben.

Weiter ist es mir bei Benutzung von Eiswasser im Kühler (wie Brühl gethan) immer passiert, dass das Hydroxylamin im Kühler fest geworden ist. Solches war auch immer nach einiger Zeit der Fall mit dem Hydroxylamin, das in den mit Eiswasser gekühlten Vorlagen aufgefangen wurde. Die Differenz in dieser Hinsicht zwischen Brühl's und meinen Erfahrungen kann ebenfalls nur davon herrühren, dass dieser Chemiker mit ganz geringen Quantitäten gearbeitet hat. Ich führe Solches hier an, weil bei der Darstellung des Hydroxylamins in grösseren Quantitäten<sup>1)</sup> die Benutzung von Eiswasser im Kühler zu Verstopfung und unliebsamen Unterbrechungen führen kann. Ich hatte früher das Wasser im Kühler sich durch die Destillation selbst etwas erwärmen und nur zeitweise kaltes Wasser zufließen lassen. Solches hat sich, wie Hrn. Brühl, jetzt auch mir überflüssig gezeigt. Denn die früher noch vorkommende Krystallisation des Hydroxylamins im mit Leitungswasser gespeisten Kühler rührte, wie ich nun später wahrgenommen habe, nur her von der Fortpflanzung der Krystallisation vom Recipienten aus bis zum Kühlrohr und kann also leicht verhindert werden, wenn man den Contact zwischen der abtropfenden und der festen Substanz verhindert.

Aus Brühl's Mittheilung erscheint es, als ob jedesmal, als beim Wechsel des Recipienten die Destillation des Hydroxylamins einen Augenblick eingestellt wurde, ich es zu lebhafter, bis zu Explosionen

<sup>1)</sup> Bei der Herstellung in grösserem Maassstabe rät Brühl (S. 2511, Fussnote) zur Wiedergewinnung des Methylalkohols, bei 50 und 60 mm zu destilliren und durch den Kühler eine Kältelösung zu leiten. Es hat sich diese starke Kühlung mir ganz unnöthig gezeigt. Ich habe immer bei 100 mm mit Spiralkühler und Leitungswasser den Methylalkohol (10 L oder mehr) continüirlich abdestillirt in einen ziemlich grossen Recipienten, der durch Hähne vom Kühler und der Pumpe getrennt war und selbstständig mit der äusseren Luft in Communication gesetzt werden konnte. Man schliesst einfach, nachdem der Druck von 100 mm. erreicht ist, den zur Pumpe führenden Hahn und destillirt im ganz geschlossenen Apparat ab. Dann und wann wird die Communication mit der Pumpe zur Controle des inneren Druckes wieder hergestellt und der überdestillirte Methylalkohol abgezapft. Ein Verlust von Methylalkohol ist dann unmöglich.



führender Zersetzung<sup>4</sup> kommen liess. Solches ist aber nur einmal der Fall gewesen; es musste doch überhaupt die Wahrnehmung gemacht werden. Selbstverständlich habe ich einfach der starken Selbstzer- setzung später dadurch vorgebeugt, dass ich den Kolben, während des raschen Wechsels des Recipienten, in kaltes Wasser stellte. Uebrigens fand dieser Wechsel bei Quantitäten von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  kg des rohen alkoholfreien Productes nur zwei- bis dreimal statt.

Wie Brühl angegeben, kann man ganz bequem einige Gramme des Hydroxylamins schnell darstellen, wenn man, auf die Wiederge- winnung des Methylalkohols verzichtend, den Konowaloff-Brühl- schen Apparat<sup>1)</sup> zur fractionirten Destillation benutzt. Solches ist z. B. für Vorlesungsversuche von Interesse. Ich möchte eben bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass man ohne Gefahr ver- schiedene der von mir angegebenen Versuche<sup>2)</sup> ausführen kann, wenn man nur dafür Sorge trägt, der explosiven Eigenschaften des Hydroxyl-amins wegen, zwischen zwei Fensterscheiben aus dickem Glas zu operiren und zu jedem Versuche nur einige Tropfen des geschmolze- nen Körpers zu benutzen.

Amsterdam, 1. April 1894.

Marinelaboratorium.

<sup>1)</sup> Hr. Brühl glaubt, ich hätte den »von Ihm construirten Apparat nicht »l'appareil de M. Konowaloff, modifié un peu par M. Brühl« nennen dürfen. Nun eretens hat Hr. Brühl selbst angegeben (diese Berichte 21, 3339), dass er ganz nach Konowaloff's Apparat construiert ist. Zweitens hatte ich selbst schon von Hrn. Brühl den Apparat (den ich neben an- deren in 1884 im Wurtz'schen Laboratorium in Paris kennen gelernt und später verschiedene Male benutzt und in Gebrauch gesehen habe) von C. Gerhardt, Bonn, ganz aus Glas darstellen lassen. Es lag jedoch, da die Dimension des Konowaloff'schen Apparates durch diejenige der Kautschukstopfen begrenzt war, die Idee ganz nahe, den Apparat nach Art eines hohen Exsiccators ganz aus Glas anzufertigen und statt eines Kaut- schukstopfens einen Glasdeckel zu benutzen. Hätte Hr. Brühl den Apparat schon viele Jahre gekannt und benutzt, so würde er, wie ich, vor wie nach den Apparat als den Konowaloff'schen betrachtet haben. Seine Bemerkung, dass der ursprüngliche K.'sche Apparat »Jahre lang in den weitesten Kreisen unbekannt geblieben ist«, ist jedenfalls viel zu allgemein. Es scheint übrigens (solches geht auch aus den Rathschlägen Brühl's in seiner Fuss- note S. 2510 hervor), dass, jedenfalls in vielen deutschen Laboratorien, die tägliche allgemeine Benutzung des Vacuums sich verhältnissmässig spät einge- bürgert hat. Ich fand 1883 in den Pariser Laboratorien schon überall die Anwendung des Vacuums nach allen Richtungen vollständig eingeführt. Es wurden die vorzüglich arbeitenden Alvergnyat'schen Pumpen benutzt; auch fertigte diese Firma damals schon Sätze von sechs oder sieben Thermo- metern an, ganz analog den Anschütz'schen (Die Destillation unter vermin- dertem Druck, Bonn 1887), nur mit etwas längeren Thermometern.

<sup>2)</sup> Recueil 11, 30 u. f.

189. Heinrich Wolff: Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten.

[I. Mittheilung].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich reagirt das Amidoguanidin gegen Aldehyde nach der Gleichung:



Es lag daher nahe, die Zuckerarten, bei denen man eine Aldehydgruppe voraussetzen konnte, dieser Reaction zu unterwerfen. Im Einverständniss mit Hrn. Professor J. Thiele hatten A. Herzfeld und ich<sup>1)</sup> diese Arbeit begonnen und ich habe dieselbe fortgesetzt.

Das Amidoguanidin gelangte hierbei als Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat in Anwendung. Am schönsten krystallisirt die nach der Gleichung:



erhaltene Verbindung, das Dextroseamidoguanidinchlorid, in rhombischen Krystallen.

| Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . |                                     | Krystallwasser. |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-------|
| Procente:                                                                                               | C 28.92, H 6.54, N 19.28, Cl 12.22, |                 | 6.19, |
| Gef. »                                                                                                  | » 28.33, » 6.76, » 19.82, » 12.19,  |                 | 5.84, |
| »                                                                                                       | » 29.26, » 6.99, — » 12.16,         |                 | 6.01, |
| »                                                                                                       | — — — » 12.17,                      |                 | —     |
| »                                                                                                       | — — — » 12.19,                      |                 | —     |

Die Darstellung geschah in folgender Weise: Die Dextrose (18 g) wurde in einer Schale auf dem Wasserbade mit 100 ccm 96proc. Alkohol und so viel Wasser übergossen, dass etwa die Hälfte in Lösung ging, dann unter Umrühren die entsprechende Menge Amidoguanidinchlorhydrat (11.05) fein gepulvert hinzugegeben. Es löste sich ziemlich schnell Alles auf und das Wasserbad wurde sofort entfernt. Der nach 24 Stunden abgeschiedene Krystallkuchen wurde pulverisirt, zweimal mit 96 proc. Alkohol abgesaugt und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisirt. Die im Vacuum bei 111° getrocknete Substanz schmilzt bei 165° und ist ziemlich hygroskopisch. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, nahezu unlöslich in Aether. Das spezifische Drehungsvermögen wurde gefunden,  $[\alpha]_D = -8.94$ .

Die 10 proc. Lösung dreht im Halbschattensaccharimeter 9.4° nach links (20 mm Rohr). Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird die

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 1893, S. 743.



Substanz beim Kochen zerstört, wobei anscheinend zunächst wieder Dextrose und Amidoguanidinchlorid regeneriert werden, was durch folgenden Versuch wahrscheinlich gemacht wurde.

In einem 50 cm-Kölbchen wurden 2.5 g in ca. 35 cm Wasser gelöst und 5 cm rauchende Salzsäure hinzugegeben. Erhitzt man jetzt vorsichtig im Wasserbade auf 86—88°, so tritt eine geringe Gelbfärbung ein, die bei höherem Erhitzen immer dunkler wird; sobald man den Beginn dieser Reaction wahrnimmt, kühlt man ab und polarisirt, die Substanz dreht wieder rechts. Nach längerer Zeit aber tritt wieder Linksdrehung ein, indem sich Dextrose-Amidoguanidinchlorid zurückbildet. Indess ist diese Rückbildung ebensowenig vollständig, als es die Spaltung war.

In gleicher Weise wie das Chlorid entsteht das neutrale Sulfat, dünne Täfelchen, die gleichfalls links drehen, und das in Nadeln krystallisierende Acetat, während das saure Sulfat einen nicht krystallisbaren Syrup bildet. Das salpetersaure Salz dagegen liess sich bei Wasserbadtemperatur nicht erhalten. Zu seiner Darstellung wurden moleculare Mengen der Componenten, am besten in einer Platinschaale, innig mit einander gemengt, im Paraffinbade auf den Schmelzpunkt des Traubenzuckers erhitzt. Es findet eine mehr oder weniger schnelle Wasserabspaltung unter geringem Aufschäumen statt. Man rührt mit dem Glasstabe, bis die Substanz fest zu werden beginnt, schliesslich erstarrt das Ganze. Bei Anwendung von 18 g Traubenzucker und 13.7 g Amidoguanidinnitrat ist die Reaction in ca. 10 Minuten beendet. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet weisse Nadeln, die bei 180° schmelzen.

Gegen Lakmus reagiren diese Salze neutral, die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei dem Chlorid, nur das Sulfat ist schwer löslich in Alkohol.

#### Acetylirung des Dextrose-Amidoguanidins.

In einen 2 Literkolben mit weitem Luftkühler werden 1 Theil Natriumacetat (30 g) mit einem Theil Dextrose-Amidoguanidinnitrat innig gemengt gegeben und  $2\frac{1}{2}$  Theile Essigsäureanhydrid, das man vorher bis nahe zum Sieden erhitzt hat, darauf gegossen, wobei man möglichst Alles zu benetzen sucht. Es entsteht eine heftige Reaction, die ohne äussere Wärmezufuhr zu Ende geht. Wenn sich die Flüssigkeit auf etwa 70° abgekühlt hat, wird sie in das 2—3 fache Volum reines Benzol gegossen. Der entstandene Acetylcster löst sich mit Hilfe der gebildeten Essigsäure und ihres Anhydrids vollständig auf. In kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, den man nach 12stündigem Stehen absaugt und mit Benzol auswäscht. Was auf dem Filter bleibt, ist nahezu die gesammte Menge des essigsauren und des gebildeten salpetersauren Natrons. Hierbei sei erwähnt, dass



Natriumacetat in kochendem, Essigsäure resp. Anhydrid enthaltenden Benzol leicht löslich ist und daraus beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln fast vollständig wieder abgeschieden wird. Aus dem Filtrat scheidet man durch das dreifache Volum Ligroin den neuen Körper ab. Er fällt fast vollständig als zähes, schwach gelblich gefärbtes Oel aus, das man durch sorgfältiges Decantiren von der Flüssigkeit trennt, in wenig Wasser löst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die anhaftenden Kohlenwasserstoffe zu verjagen.

Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, der aus mikroskopischen Nadeln besteht, die sich, aus verdünnter Lösung umkrystallisirt, zu blumenkohlartigen, sich fettig anführenden Gebilden zusammensetzen.

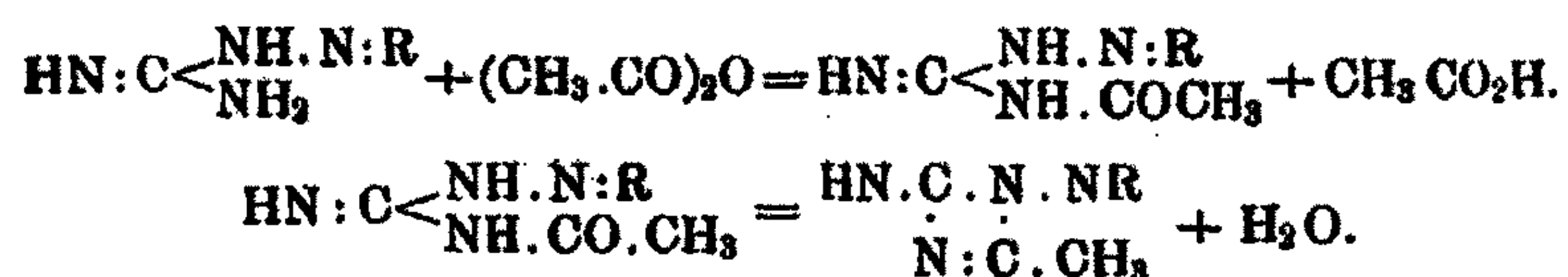
Der Körper ist leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser und krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallwasser. Er ist löslich in kochendem Benzol, wobei er sich wasserfrei löst, leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure, unlöslich in Ligroin, gegen Lakmus reagirt er neutral.

|          |                                           |                 |
|----------|-------------------------------------------|-----------------|
| Analyse: | Ber. für $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$ . | Krystallwasser. |
|          | Procente: C 46.72, H 5.74, N 11.48,       | 3.69,           |
| Gef.     | » » 46.49, » 6.13, » 11.64,               | 4.54,           |
|          | » — — —                                   | 4.10.           |

|                      |                                     |
|----------------------|-------------------------------------|
| Derselbe wasserfrei: | Procente: C 48.51, H 5.53, N 11.92. |
| Gef.                 | » » 48.41, » 5.58, » 12.18.         |

Die 4 proc. Lösung dreht im Halbschattensaccharimeter 7.85 nach links, also stärker als das Amidoguanidindextrosenitrat.

Wie man sieht, ist ausser der Acetylierung der Zuckerhydroxyle eine Acetylgruppe unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in den Guanidincomplex eingetreten.



Welche Wasserstoffatome man auch als an dem Wasseraustritt betheiligte annimmt, man gelangt stets zu einem Körper, der sich vom Dicyan ableitet. Ob die oben aufgestellte Formel den Thatsachen entspricht, müssen weitere Versuche ergeben. Durch Säuren und Alkalien werden 5 Acetylgruppen wieder abgespalten und es entsteht der Körper:  $C_9H_{16}N_4O_5$ .

Die Darstellung geschah am besten in folgender Weise: Die 2—3fache Menge des zur Bindung der gebildeten Essigsäure benötigten Baryhydrats (40 g) wurde in 100—150 ccm Wasser gelöst und in die heisse Lösung nach Entfernung der Flamme der Acetyler (20 g) eingetragen, alsdann kochte ich etwa eine Minute lang. Darauf ver-

dünnte ich mit Wasser, nahm den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure weg, setzte die aus dem angewandten Acetyloxyd für gebildetes Baryumacetat berechnete Menge Schwefelsäure hinzu, filtrirte und dampfte zur Trockne, hierbei geht die Essigsäure fort. Nachdem der Rest der Schwefelsäure oder des Barythydrats entfernt war, nahm ich mit wenig Wasser auf und krystallisirte aus demselben Lösungsmittel um. Schön ausgebildete rhombische Krystalle, mit 2 Molekülen Krystallwasser.

|          |                                      |                 |
|----------|--------------------------------------|-----------------|
| Analyse: | Ber. für $C_9H_{16}N_4O_6 + 2H_2O$ . | Krystallwasser. |
|          | Procente: C 36.49, H 6.75, N 18.92,  | 12.16,          |
| Gef.     | » » 36.23, » 6.82, » 19.23,          | 13.90,          |
|          | » — — » 19.06,                       | —               |

Dieselben sind sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in absolutem, reagiren neutral oder ganz schwach basisch. Der Geschmack ist schwach süß.

Die 4 proc. Lösung dreht wieder nach rechts und zwar  $0.91^\circ$  im Halbschattensaccharimeter. Gegen Säuren und Alkalien ist die Substanz beständig, nach dem Kochen mit Salzsäure wird sie durch Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Beim Kochen mit starker Kalilauge ist keine wesentliche Zersetzung wahrzunehmen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt der Geruch nach verbranntem Zucker deutlich auf und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Verkohlung. Mit der weiteren Untersuchung bin ich beschäftigt.

Berlin. Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie.

190. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf organische Aminosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. April.)

Während Phenyl-i-cyanat (Phenylcarbonimid) mit primären und secundären Aminokohlenwasserstoffen glatt unter Bildung der entsprechenden phenylirten Harnstoffe reagirt, verläuft die Einwirkung desselben auf Aminosäuren, wie aus dem bisher vorliegenden, geringen experimentellen Material ersichtlich, nur ausnahmsweise normal. So erhielt B. Kühn <sup>1)</sup> aus Phenylcyanat und  $\alpha$ -Aminopropionsäure ein Gemenge von Diphenylharnstoff und Methylphenylhydantoin, aus welchem erst durch Behandlung mit alkoholischem Kali die gesuchte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2880.



$\alpha$ -Phenylureidopropionsäure gewonnen werden konnte. Auch die Anthranilsäure liefert nach Gumpert<sup>1)</sup> mit Phenylcyanat keine Ureidosäure, sondern *o*-Amidobenzoyldiphenylharnstoff.

In normaler Weise reagirt Phenylcyanat nur, wie ebenfalls Kühn (l. c.) fand, mit *m*-Amidobenzoësäure unter Bildung der *m*-Phenylureidobenzoësäure:



Leicht und mit quantitativer Ausbeute vollzieht sich dagegen die Einwirkung des Phenylcyanats auf Aminosäuren, wenn man an Stelle der freien Säuren ihre Natron- oder Kalisalze in wässriger Lösung verwendet. Ich habe Aminoessigsäure,  $\alpha$ -Aminopropionsäure und *o*- und *m*-Aminobenzoësäure dieser Reaction unterworfen<sup>2)</sup>. Zur Darstellung der Phenylureidosäuren werden in enghalsigen Kolben äquimoleculare Mengen der betreffenden Aminosäure und festes Aetznatron in Wasser gelöst, und zwar verwendet man zweckmässig auf 1 Theil Säure 8–10 Theile Wasser. Hierauf giebt man die berechnete Menge Phenylcyanat (1 Molekül) hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches. Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so tritt ziemlich starke Erwärmung ein, die man durch zeitweilige äussere Kühlung des Kolbens mässigt.

Nach beendigter Einwirkung erhält man eine klare Lösung des Salzes der betreffenden Ureidosäure. Zuweilen sind in der Flüssigkeit geringe Mengen Diphenylharnstoff suspendirt, welcher aber nur bei Anwendung eines Ueberschusses von Aetzalkali in grösserer Quantität auftritt.

Aus der, wenn nöthig, filtrirten Lösung wird die Ureidosäure frei von Nebenproducten und in quantitativer Ausbeute durch verdünnte Schwefelsäure gefällt.

#### *Phenylcyanat und Glycocoll.*

Phenylureidoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHCH}_2\text{COOH}$ , scheidet sich beim Ansäuern der Natronsalzlösung in feinen farblosen Nadeln aus, welche sich sehr schwer in kaltem, nur mässig in heissem Wasser lösen. 1 Theil Säure löst sich in ungefähr 70 Theilen kochenden Wassers. Aus letzterem krystallisirt die Substanz in prächtigen, farblosen, decimeterlangen, theils büschelförmig, theils concentrisch angeordneten Spiessen vom Schmelzpunkt 195°.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 32, 292.

<sup>2)</sup> Auch die Peptone documentiren ihre Aminosäurenatur dem Phenylcyanat gegenüber, indem sie in wässrig alkalischer Lösung mit letzterem Phenylureidopeptone liefern, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol lösen. Ueber diese Beobachtung, welche den Anstoss zur vorliegenden Untersuchung gab, hoffe ich bald berichten zu können.



Die Säure löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, mässig in heissem Essigäther und Alkohol, fast gar nicht in Aether, Chloroform und Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 55.67, H 5.15, N 14.43.

Gef. » » 55.55, 55.54, » 5.32, 5.25. » 14.46.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes erleidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade partielle Dissociation. Die mässig concentrirte wässrige Lösung des Salzes giebt mit Baryumchlorid keine Fällung. Erst nach längerem Stehen krystallisirt das Barytsalz der Ureidosäure in weissen, radialfaserigen Halbkugeln. Ebenso verhält sich das Zinksalz. Aluminiumsulfat erzeugt einen weissen, flockigen, Kupferacetat einen blaugrünen, amorphen Niederschlag, welcher letzterer nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Bleiacetat und Quecksilberchlorid bewirken keine Fällung.

Das Silbersalz,  $C_9H_9N_2O_3 Ag$ , fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Ammonsalzlösung als weisser, voluminöser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, welcher aus heissem Wasser, in dem er sich nur wenig löst, in sternförmig gruppirten, weissen Nadelchen krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_2O_3 Ag$ .

Procente: Ag 35.88.

Gef. » » 35.78.

Aethylester,  $C_9H_9N_2O_3 \cdot C_2H_5$ . Die feingepulverte Säure wurde mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol übergossen und in die Mischung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, wobei die Säure sich schliesslich vollständig löst. Um einer Zersetzung in der Wärme vorzubeugen, wurde die alkoholische Salzsäure im luftverdünnten Raum über Aetzkali verdunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der Ester fällt als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches sich leicht in Alkohol, Essigäther und Chloroform schon in der Kälte, mässig in Benzol, schwer in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff löst. Durch wässriges Alkali wird die Verbindung rasch verseift. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Ester in farblosen, langen, dünnen Prismen, die bei  $114^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.63.

#### *Phenylalanat und $\alpha$ -Alanin.*

$\alpha$ -Phenylureidopropionsäure,  $C_6H_5NHCONHCH(CH_3)COOH$ .

Die Säure zeigt viel Aehnlichkeit mit der vorstehend beschriebenen, nur erwies sie sich in heissem und kaltem Wasser etwas

leichter löslich. Wie schon Kühn (loc. cit.) fand, krystallisirt die Verbindung aus heissem Wasser in schönen, glänzenden Blättern. Bei langsamer Ausscheidung wurde sie auch in Nadeln erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich bei 168° (Kühn giebt 170° an).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N_2O_3$ .

Procente: C 57.69, H 5.77.

Gef. » » 57.75, » 5.95.

*Phenylcyanat und Anthranilsäure.*

*o*-Phenylureidobenzoëssäure,  $C_6H_5NHCONH.C_6H_4.COOH$ .

Nach der Eingangs beschriebenen Methode dargestellt, fällt die Säure beim Ansäuern des Natronsalzes als dichter, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt und so in büschelförmig gruppirten farblosen, bei 181° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_2O_3$ .

Procente: C 65.62, H 4.69, N 10.93.

Gef. » » 65.57, » 4.84, » 10.97.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Baryum- und Magnesiumsalzen keine Ausscheidung. Zink- und Bleisalze erzeugen weisse, flockige Niederschläge, mit Kupferacetat entsteht eine blaugrüne, flockige Fällung.

Das Silbersalz,  $C_{14}H_{11}N_2O_3Ag$ , durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten, stellt einen weissen, dichten, in Wasser unlöslichen, sehr lichtbeständigen Niederschlag dar.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_2O_3Ag$ .

Procente: Ag 29.75.

Gef. » » 29.68.

3(n)-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin aus  
*o*-Phenylureidobenzoëssäure.

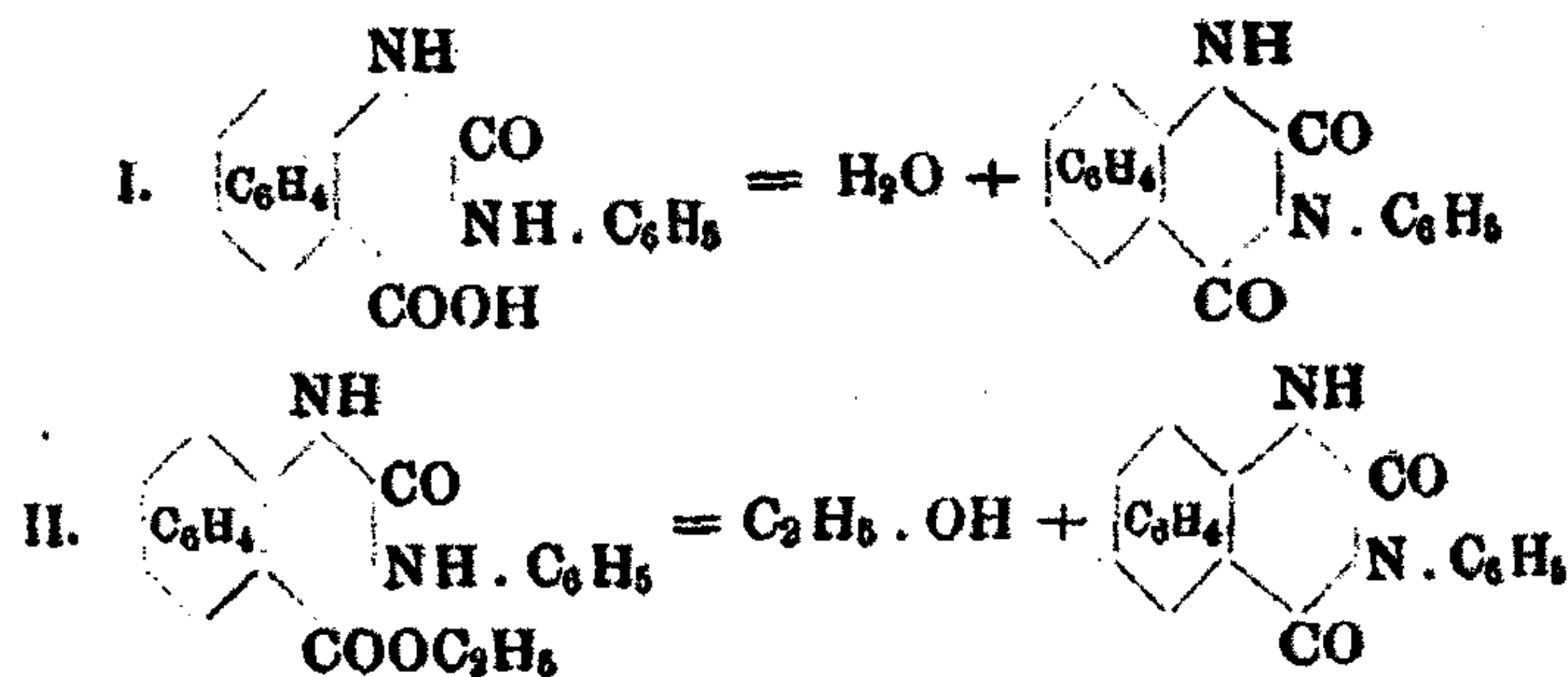
Bei einem Versuche, die in der Ueberschrift genannte Säure zu esterificiren, entstand als Hauptproduct ein Körper, welcher sich mit dem von M. Busch<sup>1)</sup> aus Phenyltetrahydroketo- und thiochinazolin und von Weil und mir<sup>2)</sup> aus dem Soederbaum-Widman'schen Phenylphendihydroacimiazin<sup>3)</sup> durch Oxydation erhaltenen Phenyldiketotetrahydrochinazolin identisch erwies. Dieses konnte sowohl aus der freien Ureidosäure als auch aus dem inter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2853 und »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, Habilit.-Schrift, Erlangen 1893, 83.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 34.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1665, 2933.

mediär gebildeten Ester, in ersterem Falle durch Wasserabspaltung, in letzterem durch Austritt von Alkohol entstehen:



Da es mir nicht gelang, aus der freien Säure durch Erhitzen zum Diketochinazolinderivat zu gelangen, so ist anzunehmen, dass sich die Bildung desselben nach Gleichung II vollzieht.

Zur Darstellung der Diketoverbindung wurde die feingepulverte Säure in der fünffachen Menge Alkohol suspendirt, trockene, gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und dann noch kurze Zeit erwärmt. Die Säure geht grösstentheils in Lösung; während des Erwärmens beginnt aber eine reichliche Ausscheidung des in weissen Nadeln krystallisirenden Diketochinazolins, welches durch seinen hohen Schmelzpunkt  $-272^\circ$  — und die schön blaue Fluorescenz seiner alkalischen Lösung charakterisirt ist. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge. Bemerkenswerth ist, dass die Diketoverbindung aus heissem Eisessig in prächtigen, glänzenden Blättern krystallisirt, welche mit Alkohol übergossen in matte, weisse Nadeln zerfallen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 70.59, H 4.20.

Gef. » » 70.49, » 4.41.

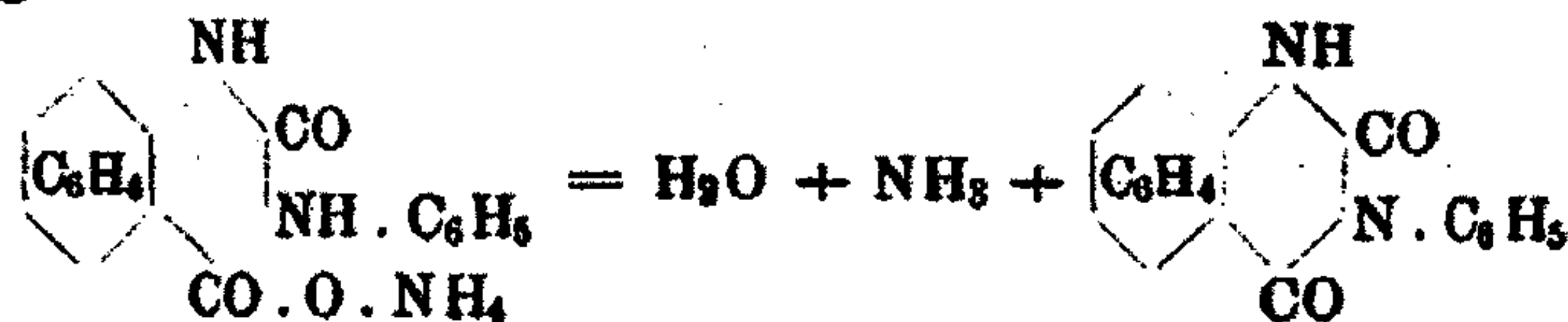
Die ursprüngliche Mutterlauge vom auskrystallisirten Chinazolinderivat schied beim Verdunsten eine geringe Menge weisser Nadeln ab, die durch Behandlung mit Alkohol in zwei Körper zerlegt wurden, einen schwerlöslichen — das vorstehend erwähnte Diketochinazolinderivat — und einen leicht löslichen, in weissen, bei  $144^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirenden, welcher voraussichtlich den *o*-Phenylureidobenzoësäureäthyläther darstellt. Zu einer näheren Untersuchung war die Menge desselben nicht hinreichend.

Auch noch auf einem andern Wege lässt sich aus *o*-Phenylureidobenzoësäure das Phenyl diketotetrahydrochinazolin darstellen. Wird die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt ein weisser, krystallinischer Rückstand, welcher sich in Wasser nur theilweise löst. Der unlösliche Rückstand



enthält eine in Alkohol schwer lösliche, in Nadeln krystallisierende Substanz, die an ihren charakteristischen Eigenschaften als das erwähnte Diketochinazolin erkannt wurde.

Beim Eindampfen des Ammonsalzes der Ureidosäure tritt also nicht nur partielle Dissociation, sondern auch innere Anhydridbildung ein:



*Phenylcyanat und m-Amidobenzoësäure.*

*m*-Phenylureïdobenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , aus der Lösung ihres Natronsalzes mit Schwefelsäure gefällt, erwies sich in Alkohol noch schwerer löslich wie die betreffende Orthoverbindung. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, verfilzten Nadeln vom constanten Schmelzpunkt  $264^\circ$ . Kühn (loc. cit.), welcher dieselbe Verbindung durch Erhitzen der freien Aminosäure mit Phenylcyanat darstellte, fand den Schmelzpunkt  $270^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 65.62, H 4.69.

Gef. " " 65.42, " 4.84.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf das Verhalten des Phenylcyanats gegen die Salze secundärer Aminosäuren in wässriger Lösung ausgedehnt werden.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, welcher mich bei Ausführung dieser Versuche aufs Eifrigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

191. Arnold Reissert: Ueber Octohydro. 1.8.naphtyridin und  $\beta$ -( $\omega$ -Amidopropyl)piperidon.

II. Mittheilung.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 5. März vom Verfasser.)

In der ersten Mittheilung über Octohydronaphtyridin <sup>1)</sup> habe ich die Darstellung dieser Base aus Di-( $\gamma$ -amidopropyl)essigsäure beschrieben. Eine Analyse der freien Base konnte damals wegen der geringen Substanzmenge, welche mir zur Verfügung stand, nicht aus-

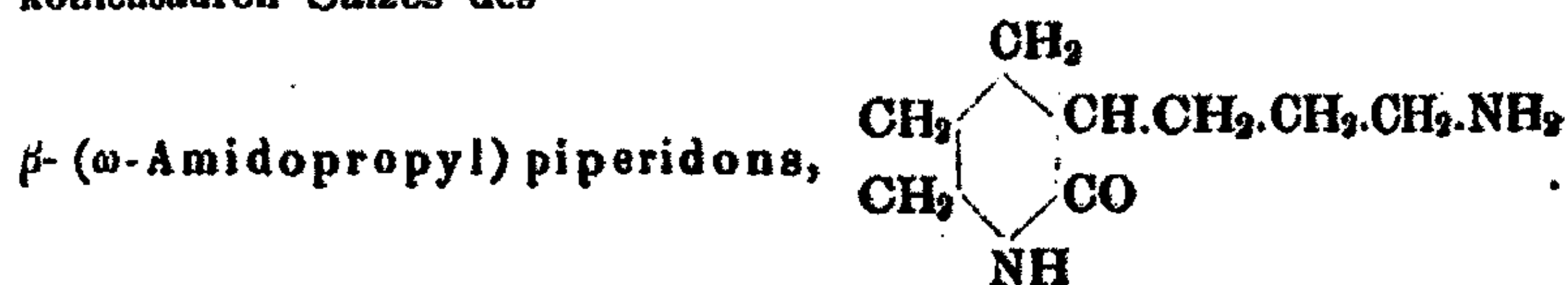
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2137.

geführt werden und wurde ihre Zusammensetzung aus der vollständigen Analyse des Platindoppelsalzes ermittelt.

Nachdem nunmehr die Darstellung des Octohydronaphtyridins mit grösseren Mengen Ausgangsmaterial durchgeführt worden ist, habe ich sowohl diese Base genauer charakterisiren, als auch eine zweite Substanz gewinnen können, welche ihre Entstehung dem Austritt nur einer Molekel Wasser aus der Diamidopropylessigsäure verdankt und welche man als  $\beta$ -( $\omega$ -Amidopropyl)piperidon bezeichnen kann. Beide Basen entstehen neben einander, wenn die Diamidosäure der trockenen Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen wird, und der hierbei stattfindende Condensationsvorgang entspricht mithin vollkommen dem in der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> gegebenen Schema.

*Darstellung von  $\beta$ -( $\omega$ -Amidopropyl)piperidon und von Octohydro . 1 . 8 . naphthyridin.*

Wird Di-( $\gamma$ -amidopropyl)essigsäure in einer geräumigen Retorte erhitzt, so findet starkes Aufschäumen unter Entwicklung von Wasserdämpfen statt. Es ist nothwendig, die Diamidosäure vor dem höheren Erhitzen längere Zeit auf 100° zu erwärmen, um sie vollkommen zu entwässern, da andernfalls starkes Stossen und ein Uebergehen unveränderter Säure in die Vorlage stattfindet. Wenn durch Erhitzen mit der directen Flamme die entstehenden Wasserdämpfe abdestillirt sind, so steigt das Thermometer unter vorübergehender Grünfärbung der Substanz rasch auf ca. 248° und bei dieser Temperatur geht ein in der Vorlage theilweise zu weissen Nadeln erstarrendes Oel über. Nach einiger Zeit erstarrt dann plötzlich der Retorteninhalte zu einer nicht schmelzbaren, bei höherem Erhitzen verkohlenden Masse. Diese Masse besteht aus dem kohlen-sauren Salz einer Base und verdankt ihre Entstehung offenbar einem Gehalt des Ausgangsmaterials an Kohlensäure. Die Diamidopropylessigsäure zieht, wie schon früher erwähnt wurde, sehr leicht Kohlensäure aus der Luft an und wird daher beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen an der Luft stets zum Theil in ihr Carbonat verwandelt. Dieses Carbonat verliert beim Erhitzen nicht wie die freie Säure 2 Mol., sondern nur 1 Mol. Wasser unter Bildung des soeben erwähnten nicht destillirbaren kohlen-sauren Salzes des



Die freie Base wird erhalten, wenn man das Carbonat durch starke Natronlauge zersetzt. Sie stellt ein farb- und geruchloses,

<sup>1)</sup> loc. cit. 2139.

stark basisches Oel dar, welches in Wasser ziemlich löslich ist und bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Beim Erwärmen mit Chloroform und Alkali tritt Carbylamingeruch auf, es liegt also eine primäre Base vor. Durch Destillation lässt sich die Verbindung nicht reinigen, da sie hierbei in Wasser und Octohydronaphtyridin zerfällt. Zur Charakterisirung der Base wurden daher einige ihrer Salze dargestellt.

Salzsaures  $\beta$ -( $\omega$ -Amidopropyl)piperidon,  $C_8H_{16}N_2O \cdot HCl$ , wurde direct aus dem Carbonat durch Abdampfen mit Salzsäure und Waschen mit absolutem Alkohol und wenig Aether als weisse Masse erhalten. Zur Reinigung wird das Salz in siedendem absoluten Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether bis zur bleibenden Trübung versetzt. Es scheiden sich dann allmählich kleine, sehr harte Krystallwarzen des Hydrochlorats ab, welche sich leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, schwer in Aether und den übrigen organischen Lösungsmitteln lösen und bei  $159.5^\circ$  uncorr. schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N_2OCl$ .

Procente: Cl 18.44.

Gef. » » 18.88.

Platindoppelsalz,  $(C_8H_{16}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , wird erhalten, wenn man die nicht zu verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit starker Platinchloridlösung versetzt. Es bildet ziemlich hellgelbe, compacte Krystallprismen, welche sich schon äusserlich deutlich von den langen Nadeln des Hydronaphtyridinplatinchlorids<sup>1)</sup> unterscheiden. Man krystallisirt die Verbindung aus mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser um, worin sie ziemlich leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei  $220^\circ$  uncorr.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{34}N_4O_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 27.25.

Gef. » » 27.08.

Pikrat,  $C_8H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Dieses Salz entsteht, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt; es bildet einen gelben, voluminösen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol weiche gelbe Nadeln vom Schmp.  $207^\circ$  uncorr. liefert. Das Salz löst sich schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin und Wasser, leichter in Chloroform und Eisessig.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{19}N_5O_8$ .

Procente: C 43.64, H 4.93, N 18.18.

Gef. » » 43.77, » 4.94, » 18.49.

$\beta$ -( $\omega$ -Benzamidopropyl)piperidon,  $C_8H_{16}N_2O \cdot COC_6H_5$ . 1 Mol. des salzsauren Salzes wird in 50 Th. Wasser gelöst, darauf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2144.



2 Mol. Natronhydrat zugesetzt und mit 1 Mol. Benzylchlorid bis zum Verschwinden des Geruchs geschüttelt. Das entstehende Product bleibt grösstentheils gelöst. Man schüttelt die Lösung mit Chloroform aus, nach dessen Verdunsten eine krystallinische Masse zurückbleibt, die zu ihrer Reinigung zunächst mit Aether, worin sie schwer löslich ist, verrieben und dann aus Wasser wiederholt umkrystallisirt wird. Man erhält alsdann weisse, sehr kleine Nadelchen vom Schmp.  $151^{\circ}$  uncorr. Nur die vorher mit Aether gut durchgearbeitete Masse lässt sich aus Wasser umkrystallisiren.

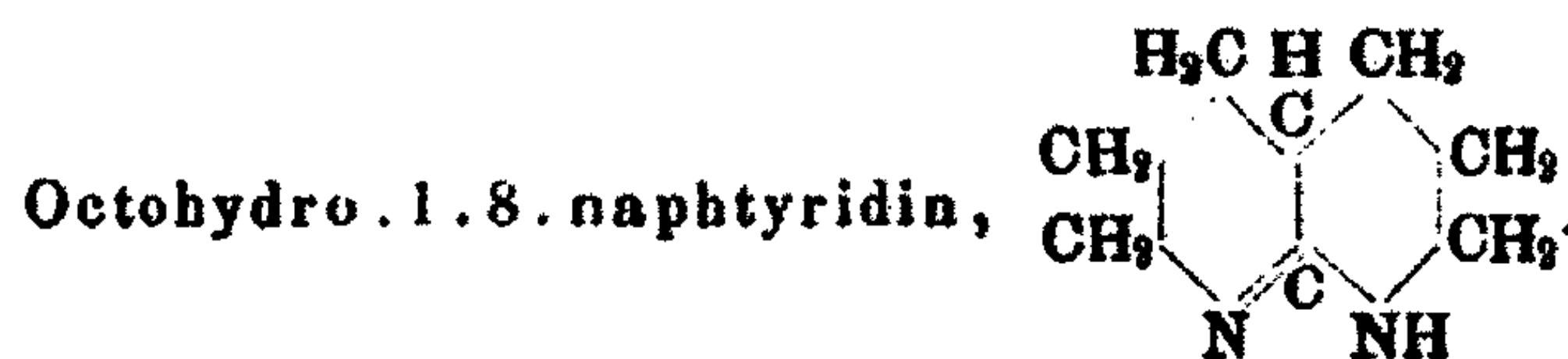
Das Product löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und starken Mineralsäuren in der Kälte, schwer in Benzol und Wasser selbst in der Siedehitze, und ist fast unlöslich in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 69.23, H 7.69, N 10.77.

Gef. » » 68.84, » 8.04, » 10.95.

Eine zweite Benzoylgruppe lässt sich nicht in die Verbindung einführen.



Der bei der trocknen Destillation der Di-( $\gamma$ -amidopropyl)essigsäure uergehende Antheil, welcher aus Nadeln besteht, die von einem nicht erstarrenden Oel durchtränkt sind, stellt ein Gemenge des oben beschriebenen Amidopropylpiperidons mit dem Octohydronaphtyridin dar. Wird diese Masse einer nochmaligen Destillation unterworfen, so gehen anfangs wiederum Wasserdämpfe über, alsdann steigt das Thermometer rasch auf  $248^{\circ}$  (Bar. 754, Therm. bis  $145^{\circ}$  i. D.), und bei dieser Temperatur destillirt constant ein fast farbloses, rasch und vollständig zu weissen Nadeln erstarrendes Oel über. Diese Nadeln bestehen aus reinem Octohydronaphtyridin, sie fühlen sich fettig an und haben eine paraffinähnliche Consistenz. An der Luft ziehen sie so begierig Kohlensäure an, dass es fast unmöglich ist, die Base direct ganz frei von Kohlensäure zu erhalten. Dies gelang jedoch einigermaassen auf die Weise, dass die destillirte Masse in einem verschlossenen Gläschen auf  $100^{\circ}$  erwärmt und der noch flüssige Theil in ein fest verschliessbares Gläschen abgegossen wurde. Der zurückbleibende, nicht geschmolzene Antheil besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Salz, während die verflüssigte Masse die freie Base darstellt. Dieselbe schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei ca.  $67^{\circ}$  uncorr., löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in starker Alkalilauge, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt

stark alkalisch gegen Lakmus. Im Gegensatz zu dem geruchlosen Amidopropylpiperidon besitzt das Octohydronaphtyridin einen namentlich beim Erwärmen der wässrigen Lösungen stark hervortretenden alkalofdartigen sehr charakteristischen Geruch.

Analyse<sup>1)</sup>: Ber. für  $C_8H_{14}N_2$ .

Procente: C 69.57, H 10.14, N 20.29.

Gef. » » 69.68, » 10.76, » 20.14.

Das salzsaure Salz der Base konnte nur als nicht krystallisirender Syrup erhalten werden, das Platindoppelsalz ist schon in der ersten Mittheilung<sup>2)</sup> ausführlich beschrieben worden.

Pikrat,  $C_8H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydronaphtyridin und Pikrinsäure und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages aus Alkohol. Die Substanz ist im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen kaum von dem Pikrat des Amidopropylpiperidons zu unterscheiden. Auch die Schmelzpunkte beider liegen nahe zusammen; Octohydronaphtyridinpikrat schmilzt bei  $208-209^\circ$  uncorr.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}N_5O_7$ .

Procente: C 45.78, H 4.63, N 19.07.

Gef. » » 45.78, » 4.83, » 19.24.

Ein Acetyl- bzw. Benzoylderivat ist nach den üblichen Methoden leicht darstellbar, doch konnten beide Verbindungen nur in Gestalt dicker Oele erhalten werden, die sich nicht in eine zur Analyse geeignete Form überführen liessen.

Das Carbonat, welches sich bildet, wenn die Base dem Einfluss feuchter Luft ausgesetzt ist, unterscheidet sich äusserlich kaum von der freien Verbindung, sein Schmelzpunkt liegt jedoch bedeutend höher. Durch Waschen mit Benzol lässt sich etwa noch beigemengte freie Base leicht entfernen, man löst darauf den Rückstand in Chloroform, filtrirt und versetzt mit Ligroin. Nach eintägigem Stehen hat sich das Carbonat in Krystallwarzen abgeschieden, welche sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Aether, schwer in Benzol und Ligroin lösen und nach vorangegangenem Sintern bei  $156^\circ$  uncorr. schmelzen.

*n*-Methyloctohydro.1.8.naphtyridin,



Octohydronaphtyridin oder sein Carbonat wird in Holzgeist gelöst und nach Zusatz überschüssigen Jodmethyls eine Stunde am Rück-

<sup>1)</sup> Zur Analyse wurde die vorher geschmolzene Substanz in Glaskügelchen eingeschmolzen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2144.



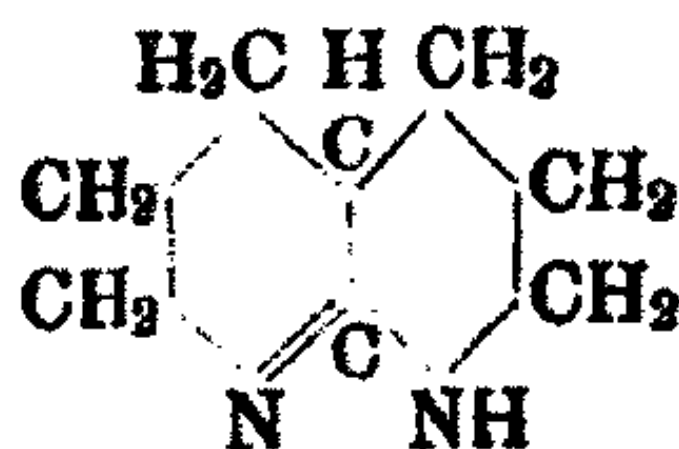
flusskühler gekocht. Nach dem Verjagen des Holzgeistes und Jodmethyls hinterbleibt eine bräunliche Masse, welche im Exsiccator zu kleinen Kryställchen eines jodwasserstoffsäuren Salzes erstarrt. Alkali scheidet hieraus die freie Base als Oel ab. Da nur eine sehr geringe Menge der neuen Verbindung zur Verfügung stand, so wurde dieselbe in Aether aufgenommen und das nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende, nicht zum Erstarren zu bringende basische Oel in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es entsteht ein schwerlösliches Pikrat,  $C_9H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , welches aus Alkohol in scharf ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadelchen krystallisirt, die bei  $209^\circ$  uncorr. (also fast bei derselben Temperatur wie Octahydronaphtyridinpikrat) schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{19}N_5O_7$ .

Procente: C 47.24, H 4.99.

Gef. » » 47.17, » 5.10.

Es lässt sich also eine Methylgruppe in die Hydronaphtyridinmolekel einführen, was mit der oben für diese Base gegebenen Formel



in vollem Einklang steht.

## 192. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. April vom Verf.)

In meiner ersten Mittheilung über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther (vergl. diese Berichte 26, 2126) habe ich eine grössere Anzahl von Verbindungen beschrieben, welche unter den Reactionsproducten aufgefunden wurden, und schliesslich die Bemerkung daran geknüpft, dass trotz der ansehnlichen Zahl der bereits isolirten Verbindungen die Menge derselben wahrscheinlich noch nicht erschöpft sei. Bei eingehenderer Untersuchung hat sich die Richtigkeit dieser Annahme ergeben, gleichzeitig aber konnte constatirt werden, dass von einer der dort erwähnten Verbindungen in Folge Verunreinigung mit einer stickstoffreicheren Substanz die Zusammensetzung nicht richtig angegeben worden ist, von einer zweiten die damals angenommene Moleculargrösse verdoppelt werden muss.



Es sind nämlich in der erwähnten ersten Mittheilung folgende Substanzen beschrieben worden:

1. Eine bei 202° schmelzende,  $C_{14}H_{14}N_4$  zusammengesetzte, als Dibenzylhydrazidin bezeichnete Verbindung.

2. Eine unter Rothfärbung und Zersetzung bei 192° schmelzende,  $C_{14}H_{12}N_4$  zusammengesetzte, als Diphenyldihydrotetrazin bezeichnete Verbindung.

3. Eine farblose, bei 258° glatt schmelzende, mit dieser gleich zusammengesetzte Verbindung, deren Moleculargrösse zu  $C_7H_6N_2$  angenommen wurde. Diese als Benzenyliminonitril bezeichnete Substanz hat jedoch thatsächlich die doppelte Moleculargrösse, ist isomer der vorhergehenden  $C_{14}H_{12}N_4$  zusammengesetzt, und ist als Isodiphenyldihydrotetrazin zu bezeichnen.

4. Eine schön roth gefärbte, bei 192° schmelzende,  $C_{14}H_{10}N_4$  zusammengesetzte, als Diphenyltetrazin bezeichnete Verbindung.

5. Eine bei 170° schmelzende Verbindung, deren Zusammensetzung als  $C_{21}H_{21}N_3O$  angenommen worden ist. Es hat sich herausgestellt, dass diese Verbindung in reinem Zustande bei 188° schmilzt und die Zusammensetzung  $C_{14}H_{13}N_3O$  hat. Sie ist, wie gleich gezeigt werden wird, Benzoyl-Benzylhydrazidin und steht zu der unter 1 erwähnten Verbindung in naher Beziehung.

6. Eine bei 130° schmelzende,  $C_{14}H_{13}N_3$  zusammengesetzte und als Dibenzylimidin bezeichnete Verbindung.

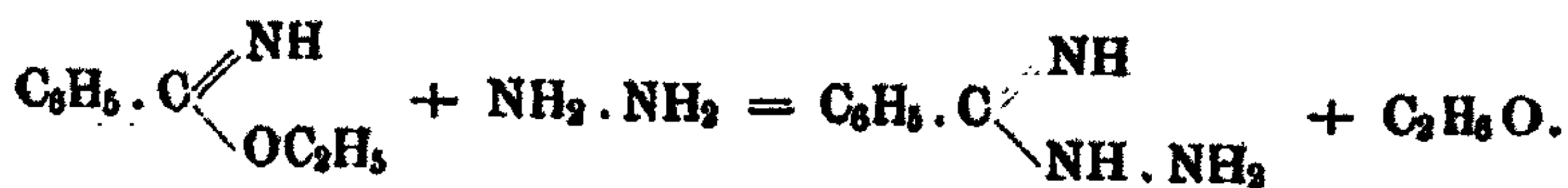
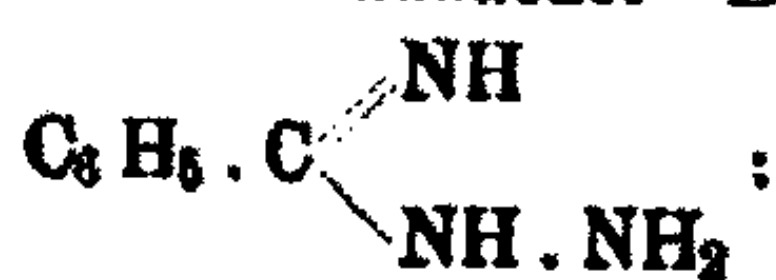
Die eingehendere Untersuchung der Reaction zwischen Benzimidoäther und Hydrazin hat ergeben, dass ausser den erwähnten 6 Verbindungen noch zwei unter den Reactionsproducten aufzufinden sind, und zwar

a) eine  $C_7H_9N_3$  zusammengesetzte, Benzylhydrazidin zu nennende Verbindung,

b) eine  $C_{14}H_{11}N_3$  zusammengesetzte, Diphenyltriazol genannte Verbindung.

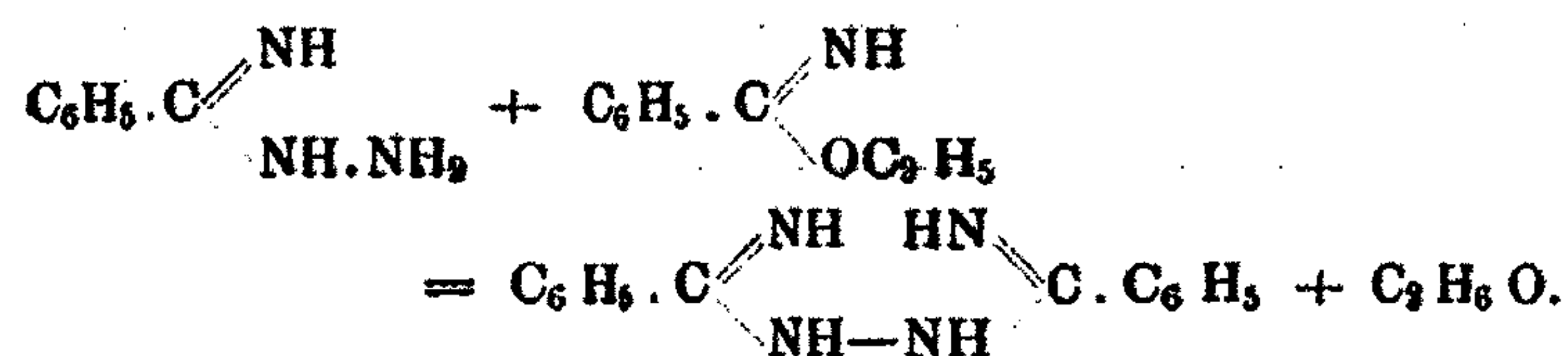
Aber keineswegs sind sämmtliche 8 Verbindungen durch die Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther entstanden, vielmehr sind die meisten Producte secundärer Reaction. Es verläuft nämlich die Reaction in folgender Weise:

I. Beim Zusammenbringen von Benzimidoäther und Hydrazin entsteht zunächst Benzylhydrazidin,  $C_7H_9N_3$ , oder



Das Benzenylhydrazidin ist das erste und anscheinend einzige Reactionsproduct. Versuche, das Imid NH ebenfalls durch den Hydrazinrest zu ersetzen, um zu der Verbindung  $C_6H_5.C \begin{matrix} N.NH_2 \\ NH.NH_2 \end{matrix}$  zu gelangen, haben nicht zu dem erwünschten Ziel geführt, vielmehr wurden stets nur Benzenylhydrazidin oder dessen Umwandlungsproducte erhalten.

II. Das Benzenylhydrazidin reagirt äusserst leicht mit einem zweiten Mol. Benzimidoäther, und es entsteht das Dibenzenylhydrazidin,  $C_{14}H_{14}N_4$ :



In seinen hauptsächlichsten Umsetzungen reagirt aber das Dibenzenylhydrazidin nicht als eine Imid-, sondern als eine Amidver-

bindung:  $C_6H_5.C \begin{matrix} NH_2 & H_2N \\ & | & | \\ & N & - & N \\ & & & / \end{matrix} C.C_6H_5$ , jedenfalls wird man beide

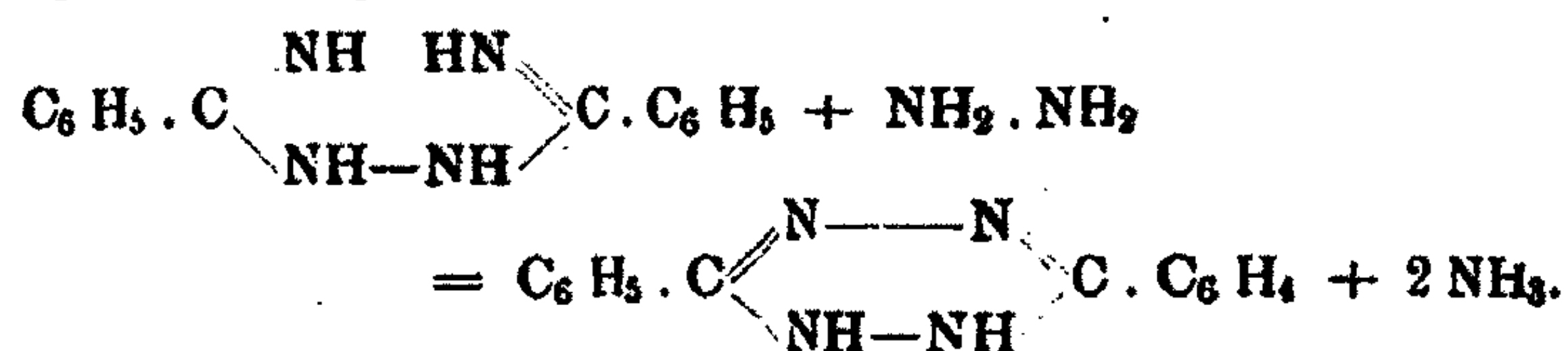
Verbindungen als tautomer anzusehen haben.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Benzenylhydrazidin mit einem zweiten Mol. Benzimidoäther reagirt und in Dibenzenylhydrazidin übergeht, gewinnt man dieses Letztere als Hauptproduct der Reaction, wenn man auf je ein Mol. Hydrazin mehr als ein Mol. Imidoäther, etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol., anwendet.

III. Aus dem Benzenylhydrazidin,  $C_7H_9N_3$ , entsteht bei Gegenwart von Hydrazin allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, das Diphenyldihydrotetrazin,  $C_{14}H_{12}N_4$ . Da dasselbe wegen seiner chemischen Eigenschaften unzweifelhaft die

Constitution  $C_6H_5.C \begin{matrix} NH-NH \\ & | & | \\ & N & - & N \end{matrix} C.C_6H_5$  besitzt, und da es aus-

schliesslich (ohne sein Isomeres) entsteht, so muss seiner Bildung die des Dibenzenylhydrazidins vorausgehen, obwohl die Thatsache experimentell nicht erwiesen ist, denn das Dibenzenylhydrazidin reagirt nicht mit Hydrazin. Allein nur so erklärt es sich, dass nicht gleichzeitig das Isodiphenyldihydrotetrazin entsteht:



Es ist nicht unmöglich, dass das Diphenyldihydrötetrazin deshalb nicht so leicht aus dem Dibenzylhydrazidin entsteht, weil dieses für

gewöhnlich als  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} C \cdot C_6H_5$  reagirt.

Das Diphenyldihydrötetrazin erhält man als Hauptproduct, wenn man umgekehrt wie bei der Darstellung des Dibenzylhydrazidins die Menge des Hydrazins gegenüber der des Imidoäthers vergrössert, z. B. auf je 1 Mol. Benzimidooäther etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. Hydrazin anwendet.

Diese drei Verbindungen können als Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidooäther betrachtet werden in der Weise, dass zunächst Benzylhydrazidin entsteht, aus diesem durch vorhandenen Imidoäther das Dibenzylhydrazidin und aus letzterem durch Hydrazin das Diphenyldihydrötetrazin. Alle übrigen Producte entstehen aus diesen drei in secundären Reactionen.

IV. Schon durch den Sauerstoff der Luft, schneller durch Eisenchlorid etc. geht das Diphenyldihydrötetrazin,  $C_{14}H_{12}N_4$ , unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das schön rothe Diphenyl-

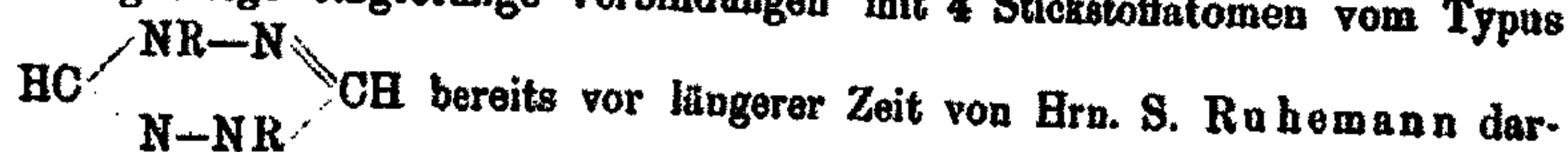
tetrazin,  $C_{14}H_{10}N_4$ , oder  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} C \cdot C_6H_5$  über.

V. Durch Säuren geht das Diphenyldihydrötetrazin in die isomere Verbindung  $C_{14}H_{12}N_4$  über, welche die Constitution

$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N}-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} C \cdot C_6H_5$  besitzen muss<sup>1)</sup>. Neben diesem Iso-

diphenyldihydrötetrazin entsteht durch die Einwirkung von Säuren auf das Diphenyldihydrötetrazin

<sup>1)</sup> Ich möchte nicht unterlassen, hier nachträglich hervorzuheben, dass sechsgliedrige ringförmige Verbindungen mit 4 Stickstoffatomen vom Typus



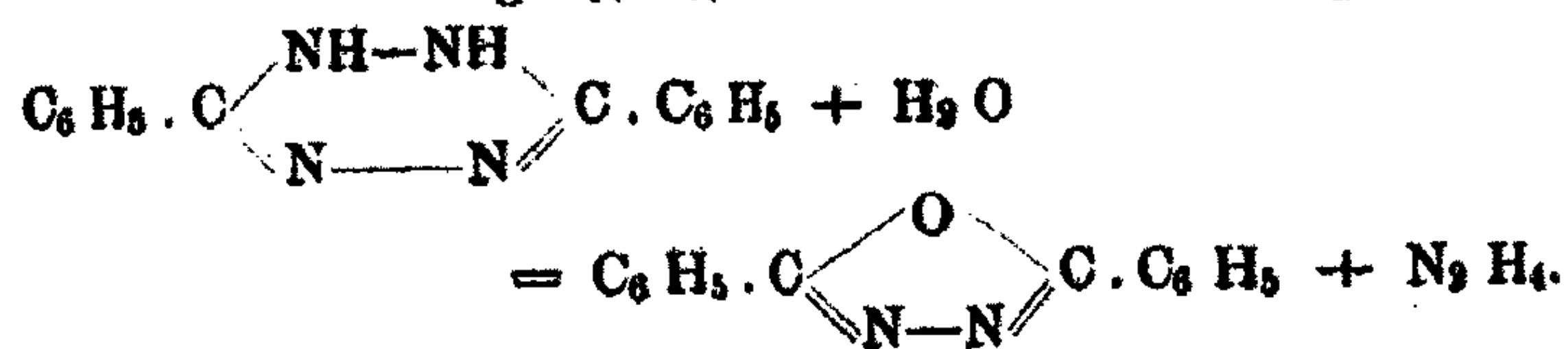
bereits vor längerer Zeit von Hrn. S. Ruhemann dargestellt und im Journ. of the Chem. Soc. 53, 850; 55, 242; 57, 50 beschrieben worden sind. Bei Abfassung meiner ersten Mittheilung ist mir diese Thatsache entgangen und Hr. Ruhemann hat mit dankenswerther Liebesswürdigkeit mich brieflich darauf aufmerksam gemacht. Hr. Ruhemann hat seine Verbindungen ebenfalls Tetrazine genannt. Meines Erachtens dürfte es aber zweckmässiger sein, als Tetrazine die dem Benzol ent-

sprechenden vier N enthaltenden Verbindungen  $R \cdot C \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} C \cdot R$  zu be-

zeichnen, ferner die Hydrazokörper, welche leicht in Tetrazine übergehen,  $R \cdot C \begin{array}{c} \text{NH}-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} C \cdot R$  als Dihydrötetrazine, endlich die mit diesen isome-



VI. die Verbindung  $C_{14}H_{10}N_2O$  nach der Gleichung:



Sie ist von der vorbergehenden Verbindung durch ihre völlige Unlöslichkeit in Säuren zu trennen. Da sie isomer dem von Tiemann (diese Berichte 17, 1694) beschriebenen Dibenzylazoxim ist, mag sie als Dibenzylisazoxim bezeichnet werden, obwohl sie vielleicht besser Diphenylbiazoxol genannt werden könnte.

VII. Das Dibenzylhydrazidin,  $C_{14}H_{14}N_4$ , welches gegen die Einwirkung von Alkalien sehr widerstandsfähig ist, wird durch Säuren so ausserordentlich leicht zersetzt, dass es nur unter gewissen Vorsichtsmaassregeln gelingt, die Salze desselben in reinem Zustande zu gewinnen. Es spaltet nämlich  $NH_3$  ab und verwandelt sich in die Verbindung  $C_{14}H_{11}N_3$ . Da dieselbe auch aus dem Diphenyldihydro-

tetrazin,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-NH} \end{array} C \cdot C_6H_5$  durch Reduction desselben

sowohl mit Zinkstaub und Eisessig als auch mit Natrium und Alkohol entsteht, ferner aus dem Isodiphenyldihydrotetrazin,

$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N-NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-N} \end{array} C \cdot C_6H_5$ , durch Behandeln desselben mittels

salpetriger Säure, endlich aus dem Benzoylbenzylhydrazidin,

$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-NH} \end{array} C \cdot C_6H_5$ , durch Erwärmen auf über  $120^\circ$ , wo-

bei die Abspaltung von  $H_2O$  eintritt, so ist nicht mit Sicherheit zu ermit-

teln gewesen, ob die Constitution derselben  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-N} \end{array} C \cdot C_6H_5$

oder  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-N} \end{array} C \cdot C_6H_5$  ist. Eine Isomerie zwischen den

ren Stoffe  $R \cdot C \begin{array}{c} \text{NR'-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-NR'} \end{array} C \cdot R$  als Isodihydrotetrazine. Demnach würde

der von Ruhemann dargestellte Körper  $HC \begin{array}{c} \text{NC}_6H_5-N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-NC}_6H_5 \end{array} CH$  als *n*-Di-

phenylisodihydrotetrazin, dagegen der von mir erhaltene

$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-NH} \end{array} C \cdot C_6H_5$  als *c*-Diphenylisodihydrotetrazin zu benennen

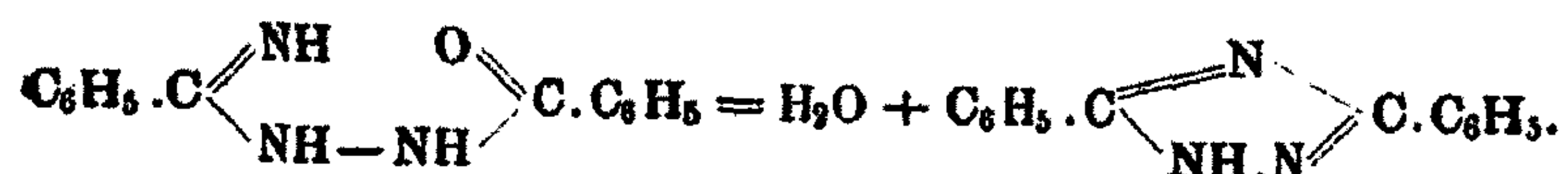
sein. Hr. Ruhemann hat seine Dihydrotetrazine durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf aromatische Hydrazine gewonnen.

auf den verschiedenen Wegen entstehenden Verbindungen  $C_{14}H_{11}N_3$  ist zwar wahrscheinlich, hat aber nicht mit Sicherheit constatirt werden können.

VIII. Aus dem Benzoylhydrazidin  $C_7H_9N_3$  entsteht leicht durch Behandeln mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode das Benzoyl-Benzoylhydrazidin



Dieselbe Verbindung entsteht aber auch aus dem Dibenzoylhydrazidin durch salpetrige Säure. Sie besitzt stark basische Eigenschaften, geht aber beim Erhitzen schon bei  $120^\circ$  unter Abspaltung von Wasser in das nichtbasische Diphenyltriazol über:



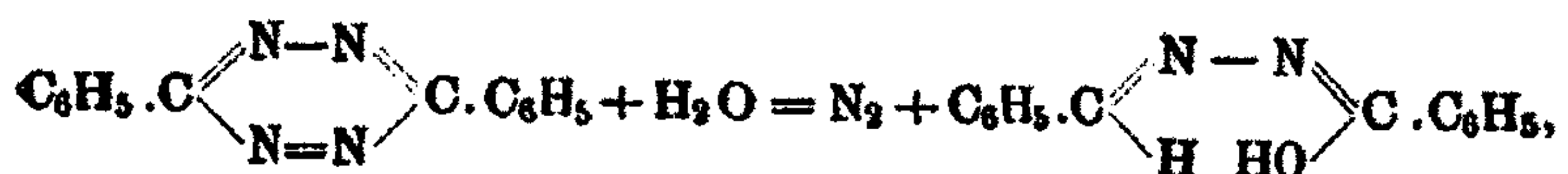
Die verschiedenen Reactionen dieser Benzoylverbindung werden leichter verständlich, wenn man deren Constitution nicht als



annimmt.

IX. Das Diphenyltetrazin  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N=N \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup N=N \\ \diagdown \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  wird

durch alkoholische Kalilauge beim Erwärmen sehr leicht unter Abspaltung von Stickstoff zu einer Verbindung  $C_{14}H_{12}N_2O$  zersetzt. Dieselbe kann ihrer Bildungsweise nach keine andere Constitution besitzen als  $C_6H_5 \cdot CH : N - N : C(OH) \cdot C_6H_5$ :



sodass die Reaction als recht auffallend bezeichnet werden muss. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass durch Addition von  $H_2O$  aus der Verbindung  $C_{14}H_{12}N_2$  die Substanz  $C_{14}H_{10}N_2O$ , dagegen aus der Verbindung  $C_{14}H_{10}N_4$  die um 2 H reichere Substanz  $C_{14}H_{12}N_2O$  sich bildet.

X. Endlich ist noch die Verbindung  $C_{14}H_{13}N_3$  zu erwähnen, das Dibenzimidin, dessen Entstehung bis jetzt nicht völlig aufgeklärt ist. Es scheint auch aus dem Benzoylhydrazidin  $C_7H_9N_3$  sich zu bilden.

Von fast sämmtlichen dieser 10 Verbindungen sind, so weit es möglich war, einige Salze und Acetylderivate dargestellt worden.

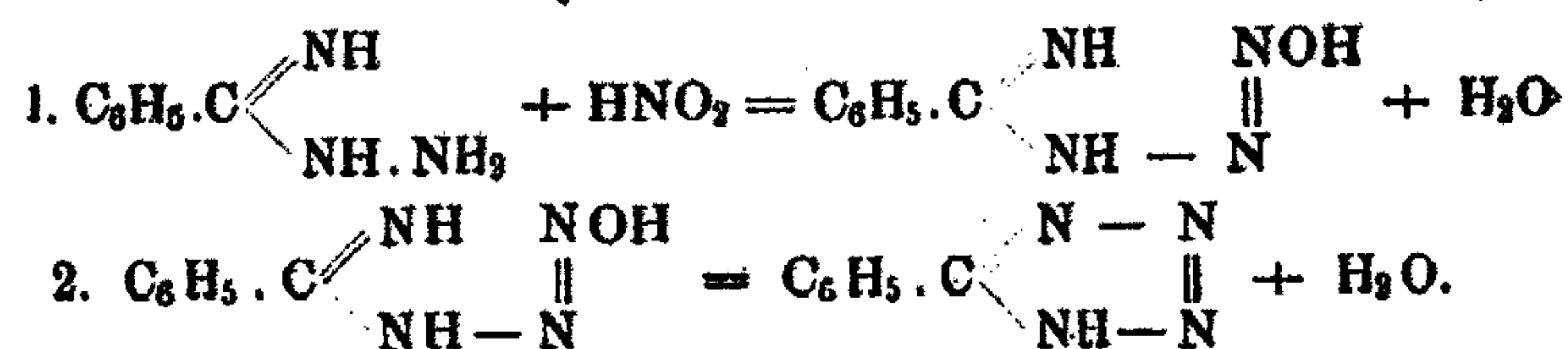
Namentlich aber ist die sehr interessante Einwirkung der salpetrigen Säure auf dieselben eingehend studirt worden.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Auf Benzenylhydrazidin  $C_7H_9N_3$  wirkt salpetrige Säure augenblicklich unter Bildung von Phenyltetrazotsäure  $C_7H_6N_4$  ein:



Die Reaction verläuft jedenfalls in zwei Phasen:



Dagegen ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dibenzonylhydrazidin verwickelter. Unter gewissen Bedingungen wird hierbei das Dibenzonylhydrazidin in Benzenylhydrazidin und Benzotrinitril gespalten und aus ersterem Phenyltetrazotsäure erzeugt:



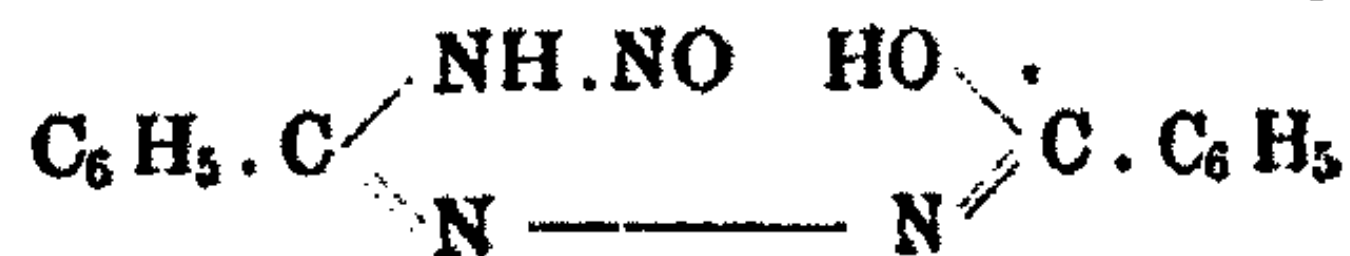
Dies geschieht fast quantitativ, wenn man in essigsaurer Lösung die Reaction sich vollziehen lässt; wenn man dagegen in salzsaurer Lösung arbeitet, so erfolgt diese Reaction nur in geringem Maasse, hauptsächlich wird in diesem Falle das Dibenzonylhydrazidin zunächst in Benzoylbenzenylhydrazidin verwandelt:



ist jedoch salpetrige Säure in grossem Ueberschuss zugegen, so entsteht die Nitrosoverbindung des Benzoylbenzenylhydrazidins als salzsaures Salz. Durch Kochen mit Wasser wird dasselbe in Benzoylbenzenylhydrazidin zurückverwandelt. Bei längerem Verweilen der Nitrosoverbindung in der salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit entsteht unter Stickstoffentwicklung die Verbindung  $C_{14}H_{10}N_2O \cdot H_2O$ . Es lassen sich diese Reactionen am besten erklären, wenn man annimmt, das Benzoylbenzenylhydrazidin besitze die Constitution



Dasselbe geht zunächst in die Nitrosoverbindung



über, dann unter Abspaltung von Stickstoff in





welches seinerseits sehr leicht zu  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N-N \end{array} C \cdot C_6H_5$  sich anhydrisirt. Da diese verschiedenen Verbindungen meist gleichzeitig in dem Reactionsgemisch vorhanden sind, war die Erforschung des Verlaufs der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibenzoylhydrazidin mit Schwierigkeiten verknüpft.

Aus dem Benzoylbenzenylhydrazidin  $C_{14}H_{13}N_3O$  wurde durch salpetrige Säure nur das Diphenylisazoxim  $C_{14}H_{10}N_2O$  erhalten.

Das Diphenyldihydrotetrazin  $C_{14}H_{12}N_4$  gab bei der Einwirkung der salpetrigen Säure keine klaren Resultate, weil es zum Theil zu dem Diphenyltetrazin  $C_{14}H_{10}N_4$  oxydirt wird, zum Theil in die isomere Verbindung  $C_{14}H_{12}N_4$  übergeht. Diese letztere aber, das Diphenylisodihydrotetrazin, wird durch salpetrige Säure in Diphenyltriazol  $C_{14}H_{11}N_3$  übergeführt.

Völlig ähnlich dem Benzimidoäther verhält sich dem Hydrazin gegenüber der Furylimidoäther, Tolonylimidoäther, Phenylacetimidoäther, Phenylloxacetimidoäther, Naphtimidoäther etc. Dagegen hat es bis jetzt noch nicht gelingen wollen, aus Acetimidoäther oder Propionimidoäther die entsprechenden Hydrazinverbindungen zu isoliren. Zwar lässt sich schon durch die Röthung der Flüssigkeit deutlich erkennen, dass sich ein Tetrazin bildet, allein die entstehenden Verbindungen sind zu leicht löslich, zu flüchtig und zu indifferent, um aus der Lösung abgeschieden werden zu können. Ueber die aus den oben erwähnten Imidoäthern gewonnenen Derivate soll später berichtet werden.

#### Experimenteller Theil.

Benzenylhydrazidin  $C_7H_9N_3$  oder  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot NH_2 \end{array}$

Ein directer Weg zur Reindarstellung dieser stets als erstes Reactionsproduct entstehenden Base ist noch nicht aufgefunden worden, obwohl sie auf indirectem Wege sehr leicht zu erhalten ist. Man trägt in 3 Mol. etwa 30 proc. Kalilauge ein Mol. fein gepulvertes Hydrazinsulfat und nach dem Abkühlen allmählich 1 Mol. salzsauren Benzimidoäther ein und fügt noch etwa  $\frac{1}{3}$  so viel Spiritus hinzu, als man Lauge angewendet hat. Beim tüchtigen Umschütteln löst sich der zunächst ölig sich ausscheidende freie Benzimidoäther, während unter Erwärmen das Dibenzoylhydrazidin  $C_{14}H_{14}N_4$  in charakteristischen gelblichen Blättchen sich ausscheidet. Nach etwa 12 stündigem Stehenlassen filtrirt man an der Saugpumpe ab. Das Filtrat hat in

zwei Fällen beim Eindampfen das Benzenylhydrazidin direct als Oel sich abcheiden lassen, in allen übrigen oft wiederholten Versuchen schied sich aber beim Eindampfen des Filtrats das Dihydrodiphenyltetrazin  $C_{14}H_{12}N_4$  in den charakteristischen, langen, dünnen, gelben Nadeln ab. Man fügt deshalb zum Filtrat verdünnte Säure so lange hinzu, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist, lässt mehrere Tage stehen, damit geringe Mengen entstandenen und gelösten Dihydrodiphenyltetrazins sich oxydiren und als Diphenyltetrazin abcheiden können, und fällt mit Pikrinsäure. Man kann aber die saure Lösung auch direct benutzen zur Darstellung der Benzoylverbindung oder der Tetrazotensäure oder auch der später erwähnten Glyoxalverbindung. Die freie Base ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Als bei einem Versuche durch Eindampfen der alkalischen Mutterlauge die Base sich ölig abgeschieden hatte, wurde sie in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Natriumhydrat getrocknet und der Aether verdampft. Der Rückstand war nur unter vollster Zersetzung destillirbar, er wurde deshalb stehen gelassen. Dabei erstarrte das Oel ganz allmählich zu kleinen farblosen, bei ca.  $30^\circ$  schmelzenden Prismen, welche jedoch die Base bereits in stark zersetztem Zustande darstellten, wie die Analyse ergab. Auch die Gewinnung eines reinen salzsauren Salzes durch Lösen der Base in Aether und Fällen mit Salzsäuregas gelang nicht. Es schied sich das Chlorhydrat zunächst harzig aus. Deshalb wurde es in absolutem Alkohol gelöst und der Alkohol verdunsten gelassen. Aber das nun krystallirende Salz gab in der Analyse Zahlen, welche die Beimengung einer kohlenstoffreicheren Verbindung ausser Zweifel stellten. Auch das Platindoppelsalz war nicht in reinem Zustande zu gewinnen. Zwar erhält man bei Versuchen in sehr kleinem Maassstabe das Platinsalz in schönen gelben Prismen, aber sobald die Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt wurden, trat starke Reduction des Platinchlorids ein. So wurde denn das Vorhandensein der Verbindung durch das Pikrat und durch die Benzoylverbindung sichergestellt.

Das Pikrat  $C_7H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$  ist ein gelber, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslicher Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in kurzen dicken Prismen krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_6O_7$ .

Procente: C 42.85, H 3.80, N 29.08.

Gef. » » 42.98, » 4.19, » 22.67.

Schüttelt man das alkalische Filtrat, welches man nach dem Absaugen des Dibenzoylhydrazidins erhält, unter Erhaltung starker Alkalicität mit Benzoylchlorid, so erhält man unter starker Erwärmung einen Niederschlag, während ein Theil der entstandenen Verbindungen in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und beim Sättigen der-



selben mit Kohlensäure niederfällt. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Benzoyl-Benzoylhydrazidin



und Dibenzoylhydrazin  $\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$  und kann sehr leicht durch verdünnte Salzsäure, worin nur die erstere, nicht die letztere Verbindung löslich ist, in seine beiden Bestandtheile getrennt werden. Man schüttelt deshalb den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt aus dem Filtrat die Benzoylverbindung mit Kaliumcarbonat.

§ Das Benzoyl-Benzoylhydrazidin  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  krystallisirt aus Spiritus in langen, glänzenden, dünnen, farblosen Prismen, die ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Spiritus, leicht in Salzsäure, etwas in Natronlauge sich lösen und bei  $188^\circ$  nach vorausgegangener Abspaltung von Wasser schmelzen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 70.30, H 5.44, N 17.57,

Gef. » » 70.54, » 5.99, » 16.95.

Die Substanz ist identisch mit der früher in unreinem Zustande gewonnenen, als  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$  angesprochenen Verbindung. Das Dibenzoylhydrazin verdankt seine Entstehung dem in der alkalischen Flüssigkeit noch vorhandenen unveränderten Hydrazin. Es besitzt den von Curtius angegebenen Schmelzpunkt  $233^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 70.0, H 5.0, N 11.67.

Gef. » » 69.74, » 5.35, » 11.79.

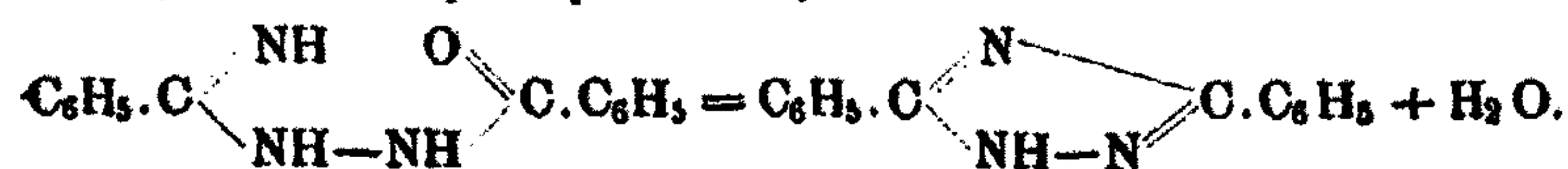
Das Benzoyl-Benzoylhydrazidin besitzt, ebenso wie das Benzoylhydrazidin selbst, schwach reducirende Eigenschaften, so reducirt es, wenn auch erst beim Kochen, Kupferlösung. Es besitzt noch stark basische Eigenschaften und löst sich selbst in verdünnter Essigsäure leicht auf. Von seinen Salzen ist nur das Golddoppelsalz, welches in schönen gelben Prismen krystallisirt und bei  $197^\circ$  schmilzt, dargestellt worden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HAuCl}_4$ .

Procente: Au 34.03,

Gef. » » 34.11, 34.06.

Schon bei  $120^\circ$  spaltet das Benzoylbenzenylhydrazidin langsam Wasser ab und geht in die später zu beschreibende Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ , das Diphenyltriazol, über:



Da in dieser Benzoylverbindung noch mehrere NH vorhanden sind, wurde versucht, ob vielleicht durch Kochen mit Essigsäurean-



hydrid eine Acetylierung derselben möglich ist. Die Reaction verläuft jedoch ganz anders. Es wird zunächst Wasser abgespalten, dadurch die Verbindung  $C_{14}H_{11}N_3$  erzeugt und diese dann acetyliert. Die so gewonnene Verbindung zeigte sich nämlich identisch mit der aus  $C_{14}H_{11}N_3$  dargestellten bei  $102^\circ$  schmelzenden Verbindung:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_3 \cdot C_2H_3O$ .

Procente: N 15.97.

Gef. » » 16.35.

In saurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, liefert das Benzoylbenzenylhydrazidin das später zu beschreibende Diphenylisazoxim,  $C_{14}H_{10}N_2O$ , welches durch seinen Schmelzpunkt ( $140^\circ$ ), durch die bei  $275^\circ$  schmelzende charakteristische Silbernitratverbindung und durch eine Stickstoffbestimmung als solches identificirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O$ .

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.78.

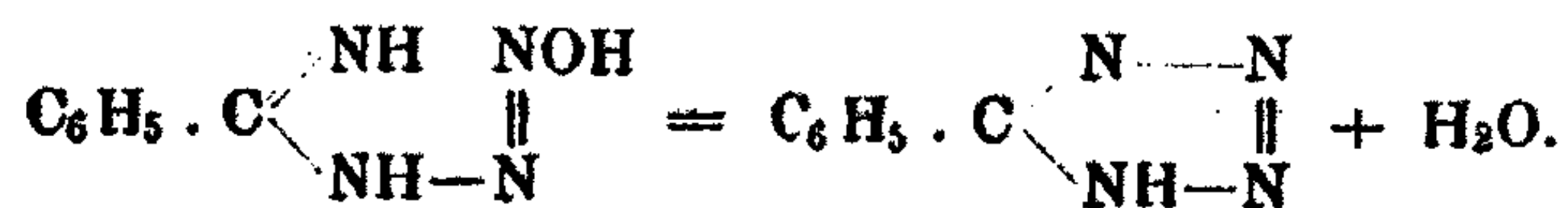
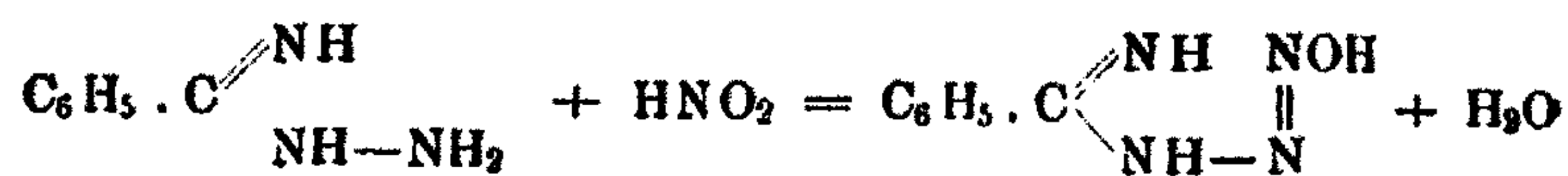
Die Reaction vollzieht sich also in der Weise, dass die Benzoyl-

verbindung in ihrer tautomeren Form  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \quad \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \cdot C_6H_5$

zunächst in  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{OH} \quad \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \cdot C_6H_5$  übergeführt wird, welches

Wasser abspaltet und sich in  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \cdot C_6H_5$  verwandelt.

Am interessantesten ist die Reaction, welche das Benzenylhydrazidin,  $C_7H_9N_3$ , durch salpetrige Säure erleidet. Es entsteht augenblicklich und in glattester Weise Phenyltetrazotsäure,  $C_7H_6N_4$ . Die Reaction verläuft jedenfalls in folgender Weise:



Zur Bereitung der Tetrazotsäure kann man ohne Weiteres die Rohlösung benutzen, welche man nach dem Abfiltriren des angeschiedenen Dibenzylhydrazidins aus der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit erhält. Man setzt entweder zu der alkalischen Flüssigkeit Natriumnitrit und säuert dann vorsichtig an, oder man säuert erst an und setzt dann Natriumnitritlösung hinzu. In beiden Fällen scheidet sich die Phenyltetrazotsäure sofort in weissen krystallinischen Massen

ab, die aus 80 proc. Spiritus umkrystallisirt werden. Sie bildet leicht übersättigte Lösungen. Im Uebrigen besitzt sie die von Lossen<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

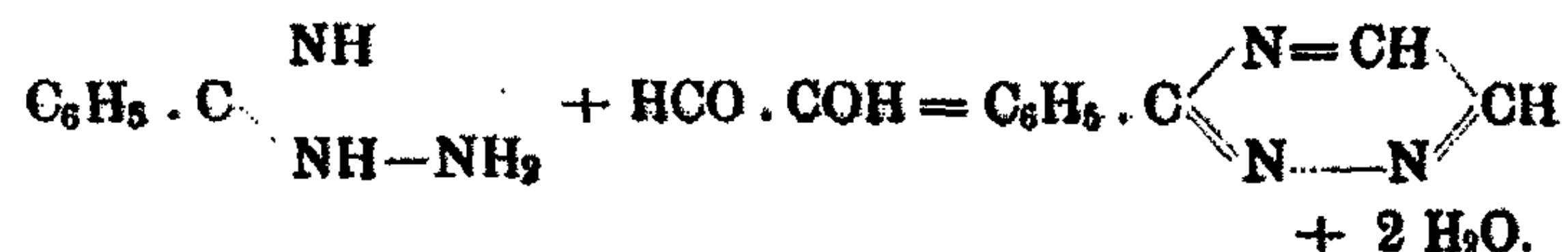
Analyse: Ber. für  $C_7H_6N_4$ .

Procente: C 57.53, H 4.11, N 38.35.

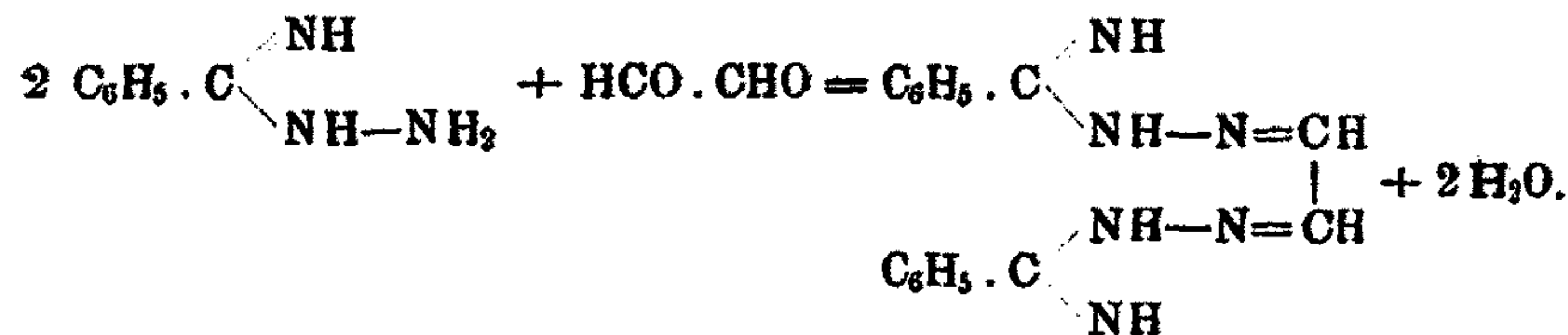
Gef. » » 57.13, » 4.65, » 37.86.

Endlich wurde noch ein Versuch gemacht, ob es möglich wäre, aus dem Benzenylhydrazidin durch Condensation mit Doppelketonen

Triazine der Formel  $R \cdot C \begin{array}{c} \diagup N-RC \\ \diagdown N-N \\ \diagup CR \end{array}$  darzustellen:



Es wurde deshalb Glyoxal-Natriumbisulfit in warmem Wasser gelöst, Salzsäure und die rohe Lösung des Benzenylhydrazidins, welche auch zur Darstellung der Tetrazotsäure gedient hatte, hinzugefügt. Da in der Kälte auch nach mehrtägigem Stehen keine sichtbare Reaction eintrat, wurde zum Kochen erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbte. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, das salzsaure Salz einer Base, welches leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure und in Salzlösung sich löslich zeigte. Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit Kaliumcarbonat zersetzt und der entstehende gelbe Niederschlag aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die Base erwies sich in der Analyse als Glyoxalen-di-benzenylhydrazidin,  $C_{16}H_{16}N_6$ , zusammengesetzt:



Die Base bildet stark glänzende, feine kurze gelbe Nadeln, ist in allen indifferenten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, erweicht bei ca.  $210^\circ$ , färbt sich bei weiterem Erhitzen dunkel und schmilzt unter völliger Zersetzung bei ca.  $220^\circ$ .

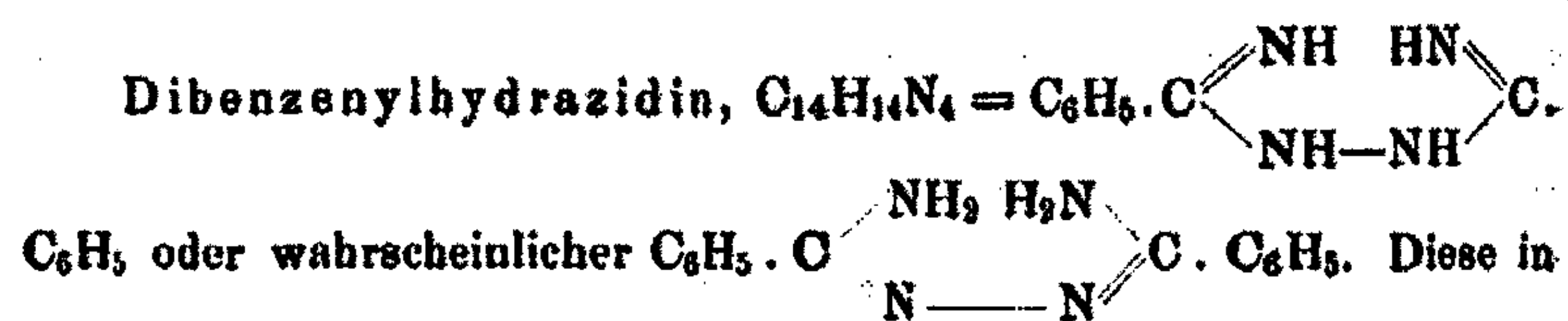
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_6$ .

Procente: C 65.75, H 5.48, N 28.77.

Gef. » » 64.97, » 5.68, » 28.75.

Da also bei dieser Reaction Triazinverbindungen nicht entstehen, wurde dieselbe nicht weiter verfolgt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 268, 101.



der ersten Mittheilung bereits kurz beschriebene Verbindung ist leicht zu erhalten, wenn man zu dem in oben beschriebener Weise mit Kalilauge aus dem Sulfat frei gemachten Hydrazin mehr als 1 Mol. Benzimidoäther, etwa  $1\frac{1}{2}$  Moleküle, zusetzt, oder wenn man zu dem das Benzenylhydrazidin,  $C_7H_9N_3$  enthaltenden Filtrat die berechnete Menge Kalilauge und noch etwa  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{1}{3}$  Mol. salzsauren Benzimidoäther hinzufügt. Bei kräftigem Umschütteln der Flüssigkeit scheidet sich innerhalb kurzer Zeit das Dibenzonylhydrazidin in den charakteristischen gelben Blättchen aus. Es ist eine starke Base, deren Salze meist in Wasser schwer löslich sind. Eigenthümlich ist es, dass die Base in alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig ist, dagegen in sauren Lösungen in hohem Maasse veränderlich. So kann man sie mit alkoholischer Kalilauge kochen, ohne dass sie eine wesentliche Zersetzung erleidet, ebenso mit Natrium und Alkohol, dagegen lassen sich ihre Salze nicht einmal aus Wasser umkrystallisiren, und die wässrigen Lösungen scheiden schon bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht das unter Abspaltung von Ammoniak daraus entstehende, nicht mehr mit basischen Eigenschaften begabte Diphenyltriazol,  $C_{14}H_{11}N_3$  aus. Diese leichte Zersetzlichkeit der Salze des Dibenzonylhydrazidins hat anfangs bei der Darstellung von Salzen einige Schwierigkeiten bereitet. Im Uebrigen ist die Base selbst unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether etc.

Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2HCl$ , wurde in der Weise bereitet, dass fein zerriebene Base mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, nach kurzer Zeit abfiltrirt, das Pulver getrocknet, in kaltem absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Wenn man auf gebräuchlichem Wege es darstellt, so erhält man stets ein Gemenge des Salzes mit  $C_{14}H_{11}N_3$ .

Das Salz bildet weisse Prismen, die bei  $270^\circ$  noch nicht schmelzen, bei höherer Temperatur sich verflüchtigen, schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2HCl$ .

Procente: Cl 22.82.

Gef. » » 22.71.

Das Nitrat,  $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2HNO_3$ , in ähnlicher Weise wie das Chlorhydrat dargestellt, bildet weisse Prismen, die sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol sich lösen und bei  $114^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2HNO_3$ .

Procente: C 46.15, H 4.40, N 23.08.

Gef. » » 46.83, » 4.73, » 22.83.



Das Pikrat,  $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ , durch Fällen der kaltenwässrigen Lösung von salzsaurem Dibenzylhydrazidin mit wässriger Pikrinsäurelösung dargestellt, bildet gelbe feine Blättchen, die sehr wenig in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich lösen, bei  $210^\circ$  erweichen und bei etwa  $220^\circ$  schmelzen.

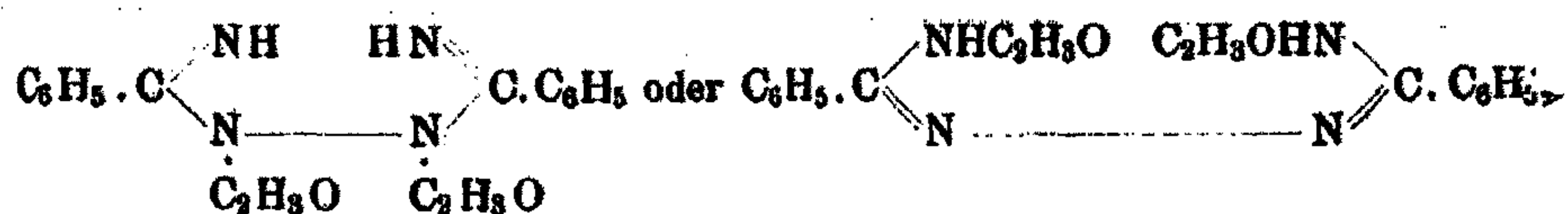
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: N 20.11.

Gef. » » 20.27.

Demnach ist das Dibenzylhydrazidin eine ausgesprochen zweisäurige Base.

Diacetyldibenzylhydrazidin,  $C_{14}H_{12}N_4 \cdot (C_2H_3O)_2$ , entweder



wurde durch 2 stündiges Kochen von Dibenzylhydrazidin mit circa 6 Th. Essigsäureanhydrid und circa 3 Th. Natriumacetat dargestellt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und der Niederschlag aus Essigäther umkrystallisirt.

Es bildet weisse, bei  $98^\circ$  schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Spiritus, Aether, Benzol, Eisessig, schwerer in Essigäther.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2$ .

Procente: N 17.39.

Gef. » » 17.37.



Lässt man Dibenzylhydrazidin in saurer Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich allmählich diese Verbindung aus. Es scheint als ob essigsäure Lösungen am meisten zur Zersetzung geneigt sind, jedoch sind genauere Ermittlungen darüber nicht angestellt worden.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als der Versuch gemacht wurde, das Dibenzylhydrazidin durch nascirenden Wasserstoff und zwar durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in eine wasserstoffreichere Substanz überzuführen. (Beim Kochen mit Alkohol und Natrium blieb es unverändert). Die vom überschüssigen Zink abfiltrirte Lösung gab auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der aus Spiritus umkrystallisirt wurde.

Das Diphenyltriazol krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen, stark lichtbrechenden, bei  $100^\circ$  verwitternden Prismen. Es ist nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich, unlöslich in verdünnten

Säuren. Es schmilzt bei  $188^{\circ}$  und siedet unter Zersetzung bei etwa  $280^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3$ .

Procente: C 76.01, H 4.98, N 19.0.

Gef. » » 75.96, » 5.45, » 18.74.

$H_2O$  gefunden bei 100' = 7.9, berechnet 7.53 pCt.

Dass das wasserhaltige Diphenyltriazol,  $C_{14}H_{11}N_3 + H_2O$ , nicht etwa Benzoylbenzenylhydrazidin,  $C_{14}H_{13}N_3O$  ist, davon kann man sich leicht in verschiedener Weise überzeugen. Das Benzoylbenzenylhydrazidin ist leicht in verdünnten Säuren löslich und reducirt Kupferlösung beim Erwärmen, das wasserhaltige Diphenyltriazol ist unlöslich in verdünnten Säuren und wirkt nicht reducirend. Dagegen entsteht das Diphenyltriazol, wie oben bereits kurz erwähnt worden ist, auch aus dem Benzoylbenzenylhydrazidin beim Erhitzen, und der Schmelzpunkt der letzteren Verbindung ( $188^{\circ}$ ) ist der des Triazols. Schon unterhalb seiner Schmelztemperatur (bei  $120^{\circ}$ ) zersetzt sich nämlich die Benzoylverbindung zum Triazol.

Das Diphenyltriazol entsteht auch, wie später erwähnt werden wird, aus dem Dihydrodiphenyltetrazin und der demselben isomeren Verbindung.

Wird das Diphenyltriazol mit ca. 6 Th. Essigsäureanhydrid und ca. 2 Th. Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so liefert es das

Acetyldiphenyltriazol  $C_{14}H_{10}N_3 \cdot C_2H_3O$ . Das Reactionsproduct wird in Wasser eingetragen, mit Soda neutralisirt und der ungelöste Theil aus Essigäther umkrystallisirt. Es bildet leicht in Alkohol etc. lösliche, bei  $105^{\circ}$  schmelzende Nadeln.

Analyse. Ber. für  $C_{14}H_{10}N_3, C_2H_3O$ .

Procente: N 15.96.

Gef. » » 15.53, 16.07.

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf Dibenzoylhydrazidin.

Die Erforschung des Verlaufs dieser Reaction hat sehr viele Schwierigkeiten bereitet. Bereits in der ersten Mittheilung ist kurz erwähnt, dass hierbei eine Verbindung  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ , welche dem von Curtius beschriebenen Dibenzoylhydrazin isomer ist, entsteht. Aber die genauere Untersuchung hat ergeben, dass geringe Aenderungen der Versuchsbedingungen einen verschiedenen Verlauf der Reaction bewirken und dass die Verbindung  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ , d. h.  $C_{14}H_{10}N_2O + H_2O$ , erst in zweiter Linie aus einem der zunächst entstandenen Producte sich bildet.

1. Löst man Dibenzoylhydrazidin (6 g) in etwa 12proc. Essigsäure (300 g) und fügt Natriumnitrit (14 g) hinzu, so scheidet sich

beim Stehenlassen über Nacht ein weisslicher Niederschlag aus, der bis auf eine geringe Menge Harz in Kaliumcarbonat löslich und durch seinen Schmelzpunkt (214° unter Rothfärbung) als Phenyltetrazot-säure  $C_7H_5N_4$  sich erwies.

Die nicht völlig gereinigte Substanz lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_4$ .

Procente: C 57.53, H 4.11, N 38.35.

Gef. » » 56.80, » 4.85, » 36.84.

Das Filtrat von diesem Niederschlag roch stark nach Benzotrinitril und schied nach Uebersättigung mit Kaliumcarbonat allmählich feine Nadeln ab, welche aus Wasser umkrystallisirt bei 149° schmolzen und Dibenzamid waren:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}NO_2$ .

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.66.

Der Hauptsache nach verläuft also die Reaction in folgender Weise:



Das zuerst entstehende Benzotrinitril geht zum Theil, jedenfalls in einer Reihe auf einander folgender Reactionen, in Dibenzamid über.

2. Setzt man zu einer Lösung von Dibenzoylhydrazidin in 5 Mol. verdünnter Salzsäure 2 Mol. Natriumnitrit, so scheidet sich innerhalb 12 Stunden ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, weisse hygroskopische Prismen bildet, die in reinem Wasser leicht löslich, in Spiritus zerfliesslich sind, bei 92° schmelzen, dann wieder erstarren, um nun erst bei ca. 172° zu schmelzen. Die Krystalle sind das salzsaure Salz des Benzoylbenzenylhydrazidins, und besitzen die Zusammensetzung  $C_{14}H_{13}N_3O \cdot 2HCl$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3O \cdot 2HCl$ .

Procente: C 53.84, H 4.81, N 13.46, Cl 22.76.

Gef. » » 53.80, » 4.98, » 13.84, » 23.08.

Die wässrige Lösung dieses Salzes liefert auf Zusatz von Kaliumcarbonat Benzoylbenzenylhydrazidin.

Zum Nachweis, dass thatsächlich in dieser Verbindung nichts anderes als das salzsaure Salz des Benzoylbenzenylhydrazidins vorliegt, wurde Benzoylbenzenylhydrazidin in das salzsaure Salz übergeführt, indem die fein gepulverte Base mit concentrirter Salzsäure geschüttelt und nach Filtration in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Der Niederschlag verhielt sich wie die aus Dibenzoylhydrazidin mittels salpetriger Säure entstandene Substanz.

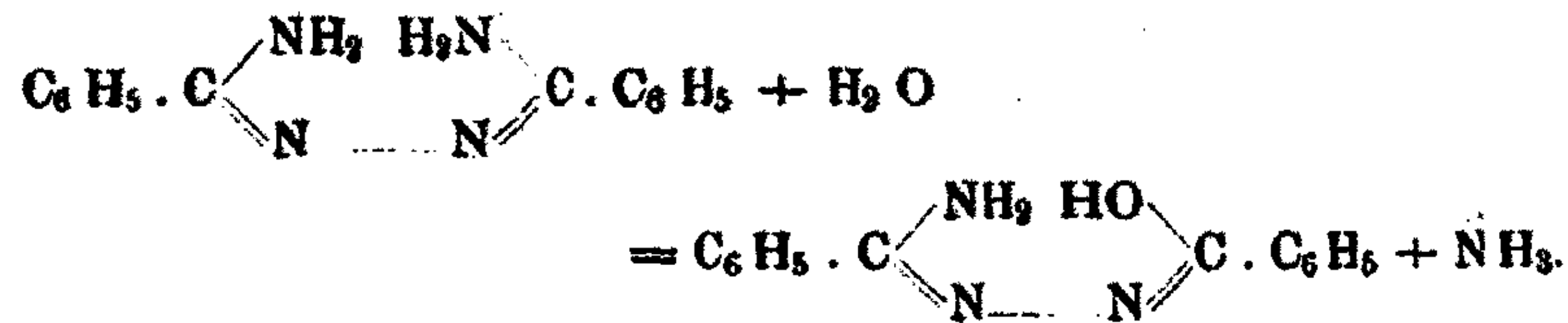
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3O \cdot 2HCl$

Procente: Cl 22.75.

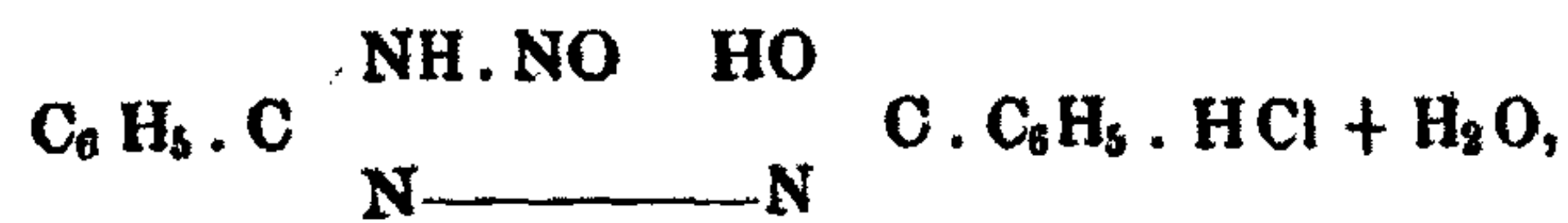
Gef. » » 21.79.



Es sei hier die auffallende Thatsache hervorgehoben, dass das Benzenylhydrazidin selbst eine einsäurige Base ist und dass die Benzoylverbindung desselben mit 2 HCl sich verbindet. Die Umwandlung des Dibenzonylhydrazidins in Benzoylbenzenylhydrazidin ist sehr leicht zu erklären:



3. Setzt man dagegen zu in 5 Mol. verdünnter Salzsäure gelöstem Dibenzonylhydrazidin 4 Mol. Natriumnitrit und lässt über Nacht stehen, so scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche in Alkohol gelöst und mit Aether bis zur Trübung versetzt, langsam weisse Prismen liefert, welche leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, schwer in Wasser, noch schwerer in Salzlösung, wenig in Benzol sich lösen und bei 110° unter Verpuffung schmelzen. Diese Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$ , jedenfalls



wie folgende Analyse zeigt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$ .

Procente: C 52.09, H 3.71, N 17.39, Cl 11.09.

Gef. » » 52.24, » 4.29, » 17.81, » 11.90.

Sie ist durch die Liebermann'sche Reaction als Nitrosoverbindung constatirt worden.

Wird diese Verbindung mit Wasser erhitzt, so geht sie unter Gasentwicklung und unter Abscheidung von etwas Harz in Lösung und aus der Lösung wird durch Kaliumcarbonat das bei 188° schmelzende Benzoylbenzenylhydrazidin  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  abgeschieden:

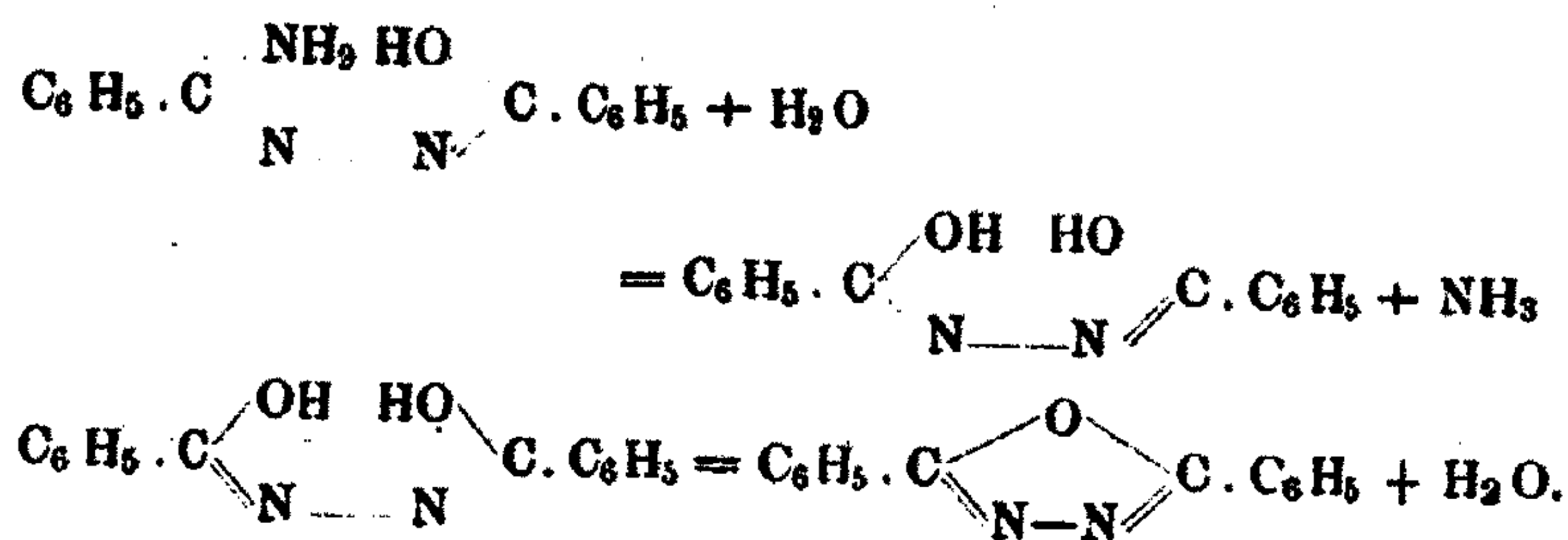
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ,

Procente: C 70.29, H 5.4, N 17.5.

Gef. » » 69.84, » 5.6, » 17.9.

4. Lässt man endlich die mit 4 Mol. Natriumnitrit versetzte Lösung von Dibenzonylhydrazidin in 5 Mol. Salzsäure längere Zeit stehen, etwa 4–8 Tage, so löst sich die abgeschiedene Krystallmasse zum Theil wieder auf und es besteht sowohl die ausgeschiedene als auch die gelöste und durch Kaliumcarbonat fällbare Krystallmasse aus einem Gemisch von Benzoylbenzenylhydrazidin  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  und von  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , welches nichts anderes ist als  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , und zwar scheint die zweite Verbindung bei längerer Dauer der Ein-

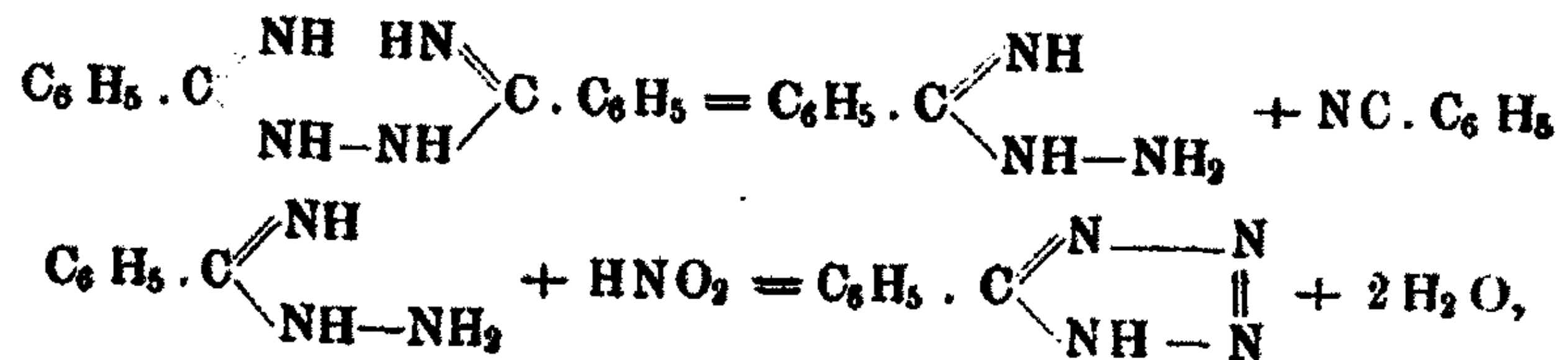
wirkung der salpetrige Säure enthaltenden Lösung in grösserer Menge zu entstehen:



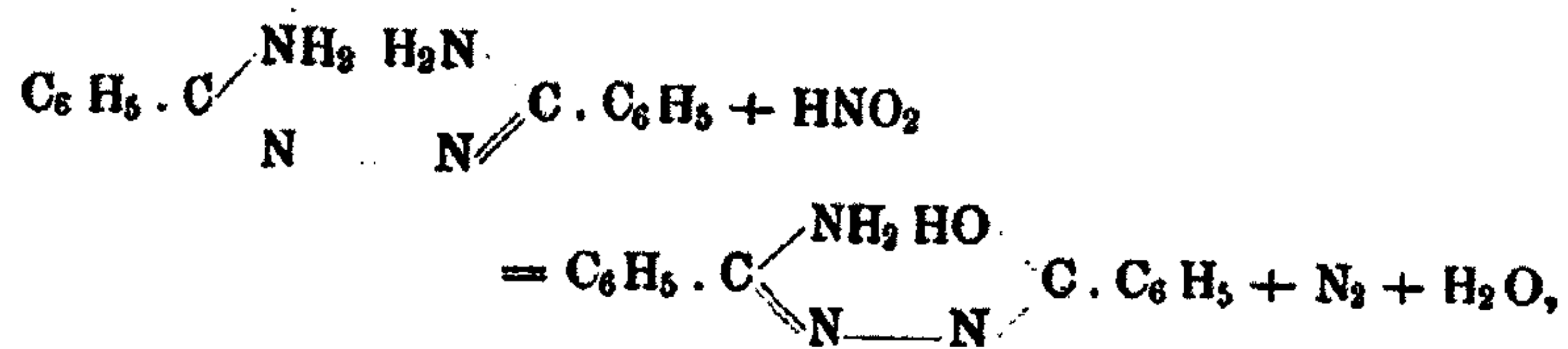
Dieses letzte Product  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  ist nur zufällig bei dem ersten Versuch, welcher in der früheren Mittheilung erwähnt ist, gefasst worden.

Aber auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Salzsäure gelöstes Dibenzylhydrazidin entsteht fast immer, wenn auch meist in nur geringer Menge, Phenyltetrazotsäure.

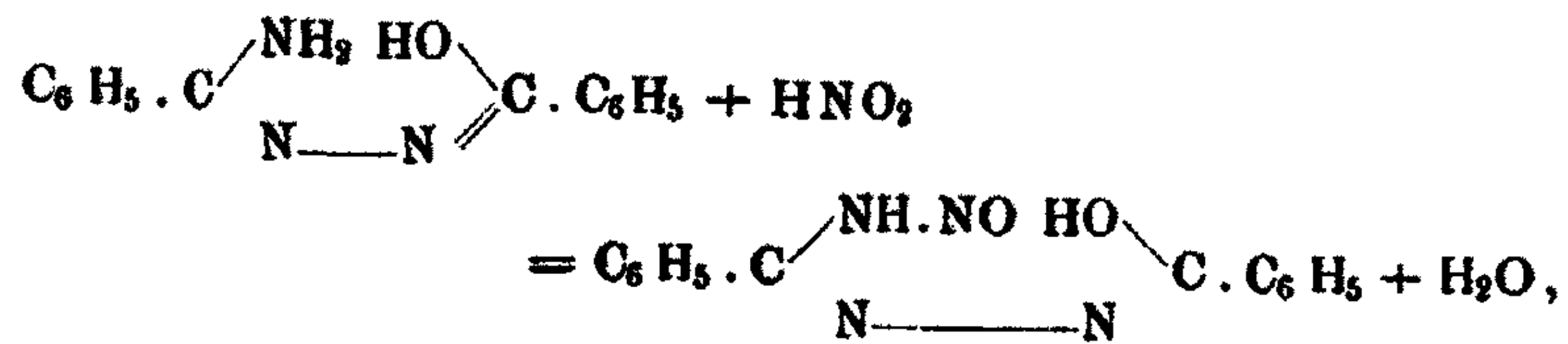
Die Reaction verläuft demnach in zwei verschiedenen Richtungen. Entweder wird das Dibenzylhydrazidin in Benzylhydrazidin und Benzonitril gespalten und ersteres in Phenyltetrazotsäure übergeführt:



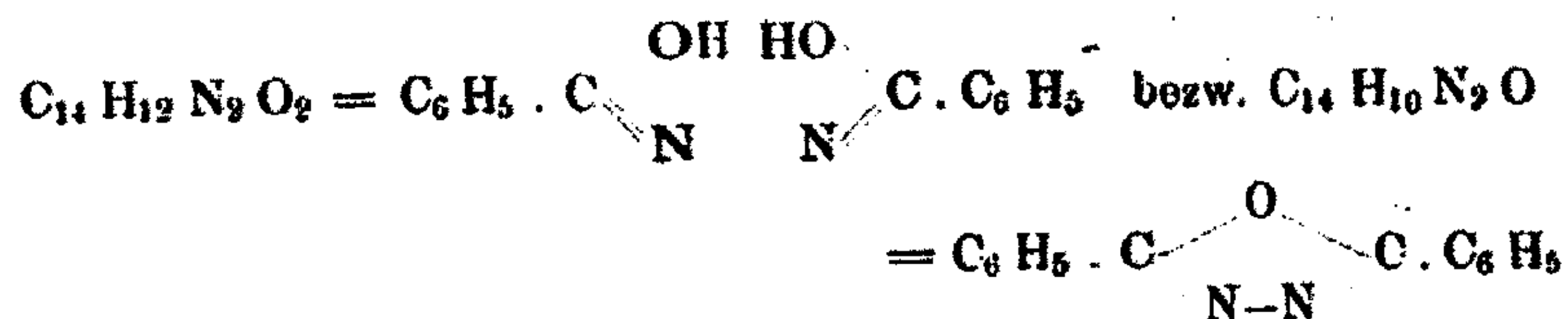
oder es wird aus dem Dibenzylhydrazidin in seiner tautomeren Form zunächst das eine  $\text{NH}_2$  in  $\text{OH}$  verwandelt:



alsdann wird bei Anwesenheit überschüssiger salpetriger Säure das so entstandene Product in die Isonitrosoverbindung übergeführt:



welche durch Wasser wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird, allmählich aber in

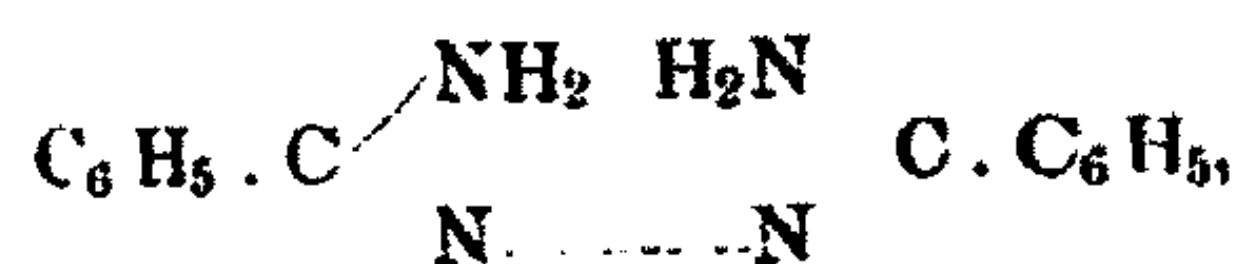


übergeht.

Diphenyldihydrotetrazin,



Diese Verbindung entsteht als Hauptproduct, wenn man bei der Einwirkung von Hydrazin auf den Benzimidoäther die Menge des anzuwendenden Hydrazins vermehrt, am besten etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. Hydrazinsulfat auf 1 Mol. Benzimidoäther nimmt. Man braucht alsdann nur das Reactionsproduct über Nacht stehen zu lassen, vom ausgeschiedenen Dibenzylhydrazidin (und Kaliumsulfat) abzusaugen und das Filtrat abzdampfen. Durch das Erwärmen scheidet sich nach kurzer Zeit das Diphenyldihydrotetrazin in langen, feinen, gelblichen, verfilzten Nadeln aus, welche die gesammte Masse in einen steifen Brei verwandeln. Saugt man ab und dampft das Filtrat weiter ein, so wiederholt sich die Abscheidung des Dihydrotetrazins noch mehrere Male, so dass es augenscheinlich ist, dass es sich beim Abdampfen allmählich bildet. Seine Entstehung ist noch nicht mit aller Sicherheit aufgeklärt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass es sich, wie man von vornherein anzunehmen geneigt sein muss, aus fertigem Dibenzylhydrazidin bildet. Denn dieses ist in Wasser kaum, in Alkohol wenig löslich und würde sich jedenfalls gleichzeitig mit dem Dihydrotetrazin abscheiden. Auch ergab ein Versuch, durch Stehenlassen oder durch Erwärmen eines Gemisches von Dibenzylhydrazidin und Hydrazin Diphenyldihydrotetrazin zu gewinnen, ein negatives Resultat. Vielmehr ist es fast sicher, dass es sich aus dem Monobenzylhydrazidin bei Gegenwart von Hydrazin bildet. Wie aber in diesem Falle die Reaction verläuft, hat nicht mit Sicherheit ermittelt werden können. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme, dass das fertig gebildete Dibenzylhydrazidin deshalb nicht mehr durch Hydrazin verändert wird, weil es zwei Amidgruppen enthält:



dass dagegen das im ersten Moment oder neben diesem sich bildende



tautomere Dibenzylhydrazidin  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \quad \text{HN} \\ \text{NH-NH} \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  sehr

leicht mit Hydrazin zu dem Diphenyldihydrotetrazin sich umsetzt.

Es ist bereits in der früheren Mittheilung erwähnt, dass das Diphenyldihydrotetrazin schon durch den Sauerstoff der Luft zu rothem Diphenyltetrazin sich oxydirt. Es wird deshalb zur Reinigung das Product zunächst mit Benzol gewaschen, worin das Tetrazin sehr leicht, die Dihydroverbindung sehr schwer löslich ist, und dann aus Aceton umkrystallisirt. Ueber seine wesentlichen Eigenschaften und eine Diacetylverbindung ist bereits berichtet.

Wird das Diphenyldihydrotetrazin in Eisessig gelöst, Zinkstaub hinzugefügt und etwa 1—2 Stunden damit zum Kochen erhitzt, so geht es in Diphenyltriazol,  $C_{14}H_{11}N_3$ , über. Man braucht nur die heisse Flüssigkeit vom unverändert gebliebenen Zink abzufiltriren und das Filtrat mit Wasser zu verdünnen, um das Diphenyltriazol als weissen Niederschlag zu erhalten. Durch Neutralisiren der Mutterlauge erhält man noch eine geringe Menge. Zur Analyse wurde zwar eine nicht völlig vom Krystallwasser befreite Substanz verwendet, aber der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften lassen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3$ .

Procente: C 76.01, H 4.91, N 19.0.

Gef. » » 74.94, » 5.26, » 17.73.

Dieselbe Verbindung  $C_{14}H_{11}N_3$  entsteht, wenn Diphenyldihydrotetrazin in heissem Alkohol gelöst mit Natrium behandelt wird, bis beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Luft keine Rothfärbung mehr eintritt, d. h. bis alles Dihydrotetrazin zersetzt ist. Dampft man die Flüssigkeit ein, neutralisirt den Rückstand mit Essigsäure oder Salzsäure und krystallisirt das Ungelöste aus Spiritus um, so erhält man die bei  $188^\circ$  schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3$ .

Procente: N 19.0.

Gef. » » 18.55.

In beiden Fällen verläuft die Reaction in der Weise, dass Ammoniak sich bildet:



Mit Jodmethyl vereinigt sich das Diphenyldihydrotetrazin zu einem Jodmethylat. 1 g Dihydrotetrazin wurde mit 2 g Jodmethyl und 4 g Methylalkohol im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt, das Reactionsproduct im Vacuum verdunstet und der harzig gefärbte Rückstand mit schwefliger Säure entfärbt, nach dem Trocknen in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

Das Jodmethylat,  $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$ , bildet farblose Prismen, die wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich sind und bei  $128^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

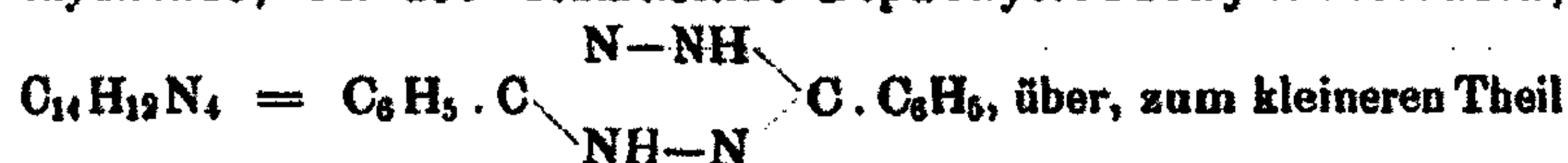
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$ .

Procente: N 14.81, J 33.60.

Gef. » » 14.49, » 34.44.

#### Einwirkung von Säuren auf Diphenyldihydrotetrazin.

In hohem Maasse interessant ist die Veränderung, welche das Diphenyldihydrotetrazin durch Säuren erleidet. Zum grösseren Theil geht es hierbei in das isomere, nicht mehr zum Tetrazin sich oxydierende, bei  $258^\circ$  schmelzende Diphenylisodihydrotetrazin,



werden die beiden Imidgruppen durch Sauerstoff ersetzt und die Verbindung  $C_{14}H_{10}N_2O$  erzeugt:



Da diese Reaction nur beim Kochen sich vollzieht, so wird das in derselben entstehende Hydrazin weiter zersetzt.

Diphenylisodihydrotetrazin. Kocht man das Diphenyldihydrotetrazin mit etwa 10–12 Th. 25procentiger Salzsäure 15 Minuten lang, so löst sich der grössere Theil zu einer farblosen Flüssigkeit, während ein kleinerer, durch etwas Diphenyltetrazin roth gefärbter Theil ungelöst bleibt. Man verdünnt mit etwa der doppelten Menge Wasser, filtrirt heiss und kocht den Rückstand wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus.

Aus der salzsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat des Diphenylisodihydrotetrazins in weissen Prismen aus, aber dieses Chlorhydrat verliert schon beim Trocknen die Salzsäure und lässt die freie Base zurück.

Das Diphenylisodihydrotetrazin ist bereits in der früheren Mittheilung unter dem Namen Benzenyliminonitril beschrieben worden, weil damals vermuthet wurde, dass die Moleculargrösse desselben halb so gross sei, als sie thatsächlich ist. Der Name Benzenyliminonitril ist deshalb zu streichen.

Das Diphenylisodihydrotetrazin besitzt die in der vorigen Mittheilung erwähnten Eigenschaften. Es schmilzt bei  $258^\circ$ , löst sich zwar in etwas concentrirter Salzsäure, auch in heisser verdünnter Salzsäure, aus welcher es sich beim Erkalten abscheidet, besitzt jedoch nur sehr geringe basische Eigenschaften. So zersetzt sich, wie eben erwähnt, das aus heisser verdünnter Salzsäure beim Erkalten sich abscheidende Chlorhydrat schon beim Trocknen unter Verlust sämtlicher Salzsäure, so dass lediglich die freie Base zurückbleibt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4$ .

Procente: C 71.19, H 5.08.  
Gef. » » 70.70, » 5.34.

Die salzsaure Lösung liefert mit Goldchlorid ein in schönen gelben, bei  $215^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirendes Golddoppelsalz,  $C_{14}H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Analyse. Ber. Procente: Au 34.20.  
Gef. » » 33.70.

Aus dem Diphenylisodihydrotetrazin sind zwei Acetylverbindungen, ein Mono- und ein Diacetylderivat, und ein Jodmethylat gewonnen worden. Dargestellt wurde die Acetylverbindung, um Gewissheit darüber zu erlangen, ob das Diacetyldiphenyldihydrotetrazin, welches

man aus dem  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup NH-NH \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  erhält und welches in der ersten Mittheilung beschrieben ist, ein Abkömmling dieser Verbindung und nicht vielmehr des isomeren  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup NH-N \diagdown \\ \diagdown N-NH \diagup \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  ist.

Es hat sich herausgestellt, dass der früher beschriebenen, bei  $228^\circ$  schmelzenden Diacetylverbindung thatsächlich die ihr dort zugeschriebene Constitution zukommt.

Die Monacetylverbindung,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup NH-N \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{array} \cdot C_2H_5O$

entsteht bei einstündigem Kochen von Diphenylisodihydrotetrazin mit Essigsäureanhydrid (6 Th.) und essigsaurem Natrium (2 Th.). Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt und krystallisirt den ungelösten Theil aus Spiritus um. So erhält man bei  $267^\circ$  schmelzende kleine weisse Prismen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_4O$ .

Procente: C 69.07, H 5.03, N 20.14.  
Gef. » » 69.35, » 4.71, » 19.92.

Die Diacetylverbindung,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N-N \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$ , wurde

durch vierstündiges Kochen von Diphenylisodihydrotetrazin mit 10 Th. Essigsäureanhydrid und 2 Th. essigsaurem Natrium erhalten. Nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Spiritus bildet es weisse derbe Prismen, die bei  $208^\circ$  erweichen, bei  $215^\circ$  schmelzen,



ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether, schwer in Essigäther löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}N_4O_2$ .

Procente: N 17.50.

Gef. » » 17.75.

Löst man das Diphenylisodihydrotetrazin in Salzsäure auf und fügt Natriumnitritlösung hinzu, so entweicht ein farbloses Gas (Stickstoff?) und es scheidet sich ein schnell zu farblosen Prismen erstarrendes Oel ab. Diese Verbindung, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich als Diphenyltriaazol,  $C_{14}H_{11}N_3$  (Schmp. 188°).

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}N_3$ .

Procente: C 76.01, H 4.98, N 19.00.

Gef. » » 76.38, » 5.23, » 19.30.

Durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° konnte aus dem Diphenylisodihydrotetrazin in derselben Weise wie aus der isomeren Verbindung ein Jodmethylat gewonnen werden, welches auf  $C_{14}H_{12}N_4$  ein Mol. Methyljodid enthält, also  $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$  zusammengesetzt ist. Es bildet schwach gefärbte derbe Prismen, welche wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol sich lösen und bei 150° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$ .

Procente: N 14.81, J 33.60.

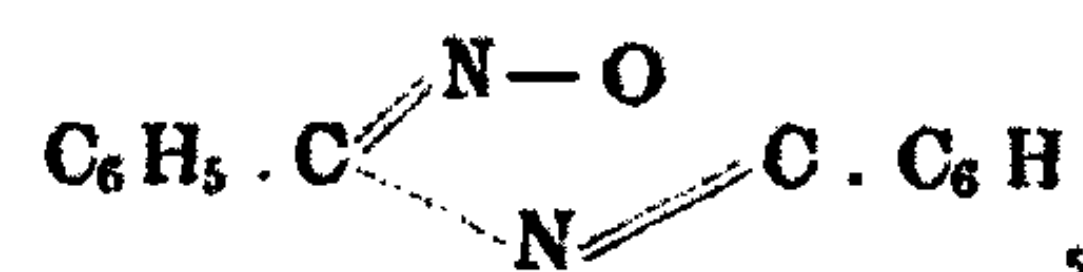
Gef. » » 14.17, » 33.46.

Aus den erwähnten verschiedenen Umsetzungen ist die Moleculargröße des Diphenylisodihydrotetrazins mit Sicherheit als  $C_{14}H_{12}N_4$  erwiesen und da es nicht leicht oxydirbar ist, kann seine Constitution nur die oben angegebene sein. Es ist isomer dem von Ruhemann a. a. O. beschriebenen als *n*-Diphenylisodihydrotetrazin zu bezeichnenden

Product  $HC \begin{array}{l} \diagup NC_6H_5 - N \\ \diagdown N - NC_6H_5 \end{array} CH$ , welches durch Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin entsteht.

Beim Kochen von Diphenyldihydrotetrazin mit concentrirter Salzsäure entsteht, wie oben erwähnt, neben dem Diphenylisodihydrotetra-

zin auch die Verbindung  $C_{14}H_{10}N_2O$  oder  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} O \\ \diagdown \\ N - N \\ \diagup \end{array} C \cdot C_6H_5$ , welche dem Dibenzylazoxim von Tiemann



isomer ist und deshalb als Dibenzylisazoxim oder Diphenylbiazoxol bezeichnet werden mag. Dieselbe Verbindung entsteht bei

der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzoylbenzylhydrazidin,  $C_{14}H_{13}N_3O$ , und auf Dibenzylhydrazidin,  $C_{14}H_{14}N_4$ . Aus dem Diphenyldihydrotetrazin erhält man dieselbe durch etwas beigemengtes Diphenyltetrazin roth gefärbt. Um sie rein und farblos zu erhalten, wird sie aus Alkohol, dem ein wenig Kaliumhydrat zugesetzt ist, umkrySTALLISIRT. Aus der heissen Lösung scheidet sie sich in grossen, stark glänzenden, schön irisirenden Blättchen aus, beim Stehen und Verdunsten der Lösung dagegen in feinen Nadeln. Die Blättchen stellen die wasserfreie, die Nadeln die wasserhaltige Verbindung,  $C_{14}H_{10}N_2O + H_2O$ , dar. Doch ist es meist sehr schwer, die wasserhaltige Verbindung, welche sehr leicht das Wasser verliert, in reinem unverwitterten Zustande zu fassen. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt unter Aufschäumen bei ca.  $80^\circ$ , die wasserfreie schmilzt glatt bei  $140^\circ$  und destillirt in hoher Temperatur (oberhalb  $360^\circ$ ) ohne Zersetzung. Sie ist ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Ligroin löslich. In Wasser, in Säuren und in Alkalien ist sie so gut wie unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O$ .

Procente: C 75.68, H 4.50, N 12.61.

Gef. » » 75.97, 75.67. » 4.81, 4.83, » 12.72.

Die alkoholische Lösung des Dibenzylisazoxims giebt mit Silbernitratlösung sofort einen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in langen seidenglänzenden, wenig lichtempfindlichen Nadeln krystallisirt, bei  $275^\circ$  unter Zersetzung schmilzt und auf einer Porzellanplatte erhitzt schwach verpufft. Es ist eine Verbindung von Silbernitrat mit Dibenzylisazoxim von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}N_2O \cdot AgNO_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O \cdot AgNO_3$ .

Procente: C 42.85, H 2.55, Ag 27.55.

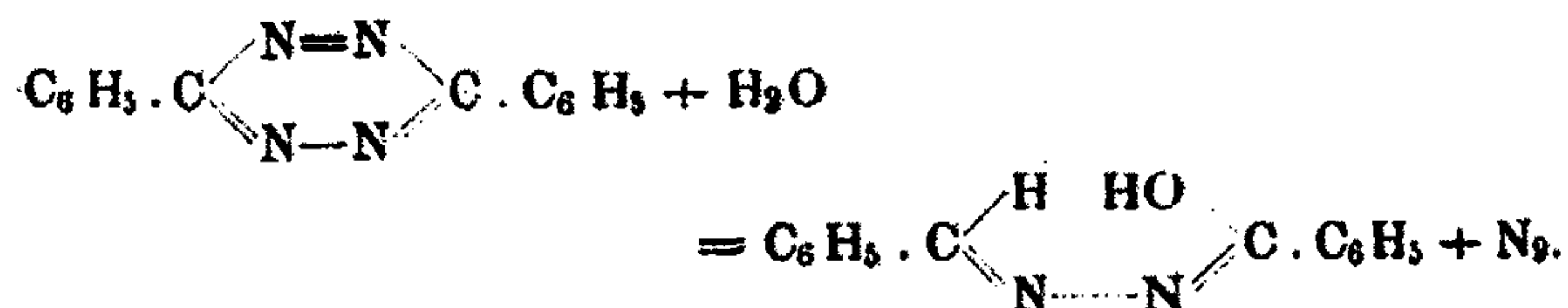
Gef. » » 42.32, » 4.00, » 27.53.

Diese Silbernitrat-Verbindung ist charakteristisch für das Isazoxim.

Durch Natronlauge wird das Diphenyldihydrotetrazin sehr schwer verändert und liefert hierbei in geringer Menge das Diphenylisodihydrotetrazin.

Im Gegensatz hierzu wird sein Oxydationsproduct, das Diphenyltetrazin,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} N=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ N-N \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$ , durch Kochen mit Säuren so gut wie garnicht verändert, wohl aber sehr leicht durch alkoholische Kalilauge. Kocht man das Tetrazin mit alkoholischer Kalilauge, so entweicht Stickstoff, und beim Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Wasser und verdünnter Salzsäure eine farblose Verbindung aus,

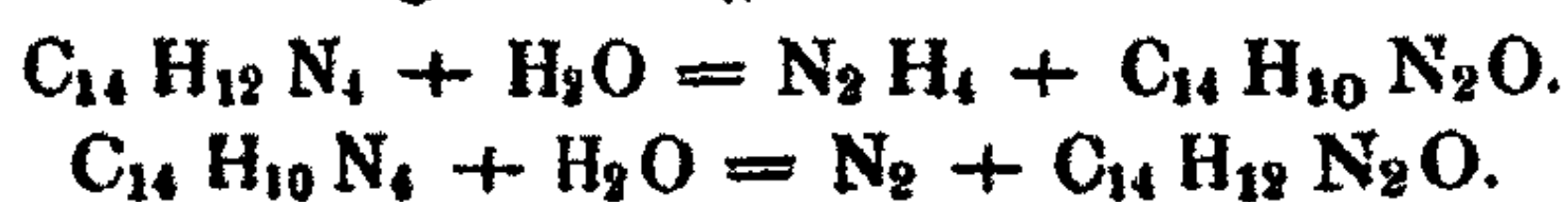
welche aus Spiritus in dicken, stark glänzenden farblosen Prismen krystallisiert, bei 206° schmilzt, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, etwas in Alkalien, nicht in Säuren sich löst. Sie hat die Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}N_2O$ , und muss ihrer Entstehung nach constituirt sein  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : C(OH) \cdot C_6H_5$ :



Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 75.0, H 5.36, N 12.50.  
Gef. » » 75.25, » 6.14, » 12.98.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass bei analoger Reaction die Verbindung  $C_{14}H_{12}N_4$  eine um 2 H ärmere Verbindung liefert, als die Verbindung  $C_{14}H_{10}N_4$ , weil in dem ersten Fall Hydrazin, im zweiten Fall Stickstoff gleichzeitig entstehen:



Endlich ist noch das Dibenzimidin,  $C_{14}H_{12}N_2$ , zu erwähnen. Dasselbe scheint aus dem Benzenylhydrazidin,  $C_7H_9N_3$ , zu entstehen, doch ist seine Bildungsweise nicht völlig sichergestellt. Da es sich in der Tolyreihe leichter zu bilden scheint, wird hoffentlich später Klarheit darüber erlangt werden können. Es ist nur in geringer Menge erhalten worden, deshalb möchte ich auch die folgenden Angaben vorläufig nur mit Vorbehalt machen.

Bei der Acetylierung entsteht aus der Verbindung ein Triacetyl-derivat,  $C_{14}H_{10}N_2(C_2H_3O)_3$ , daneben scheint ein Monacetyl-derivat noch sich zu bilden. Kocht man nämlich das Dibenzimidin mit 10—12 Th. Essigsäureanhydrid und 2—3 Th. essigsauerm Natrium 4—5 Stunden am Rückflussrohr, so erhält man beim Verdünnen des Reactionsproducts mit Wasser und Neutralisiren mit Natronlauge neben einem am Glase haftenden Harze auch Flocken in geringer Menge.

In warmem Petroleumäther löste sich das Harz ziemlich leicht, während die Flocken ungelöst blieben, und beim Erkalten schied sich eine weiche, allmählich zu Prismen erstarrende Masse aus. Dieselbe ist das Triacetyldibenzimidin,  $C_{14}H_{10}N_2 \cdot (C_2H_3O)_3$ , sie schmilzt bei 94°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2(C_2H_3O)_3$ .

Procente: C 69.06, H 5.50, N 12.03.  
Gef. » » 69.43, 68.68, » 5.90, 5.88, » 13.08.



Die Flocken reichten nur zu einer Stickstoffbestimmung und gaben 15.59 pCt. Stickstoff, berechnet für  $C_{14}H_{12}N_3 \cdot C_2H_5O : N = 15.85$  pCt.

Das Dibenzimidin ist in concentrirter Salzsäure und in concentrirter Natronlauge löslich und giebt in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid ein Goldsalz,  $C_{14}H_{12}N_3 \cdot HAuCl_4$ , welches bei  $145^\circ$  schmilzt.

Bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich von Hrn. N. Caro in geschickter und sehr dankenswerther Weise unterstützt worden.

193. A. Schuftan: Ueber Reductions- und Condensationsversuche bei Thiazolen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

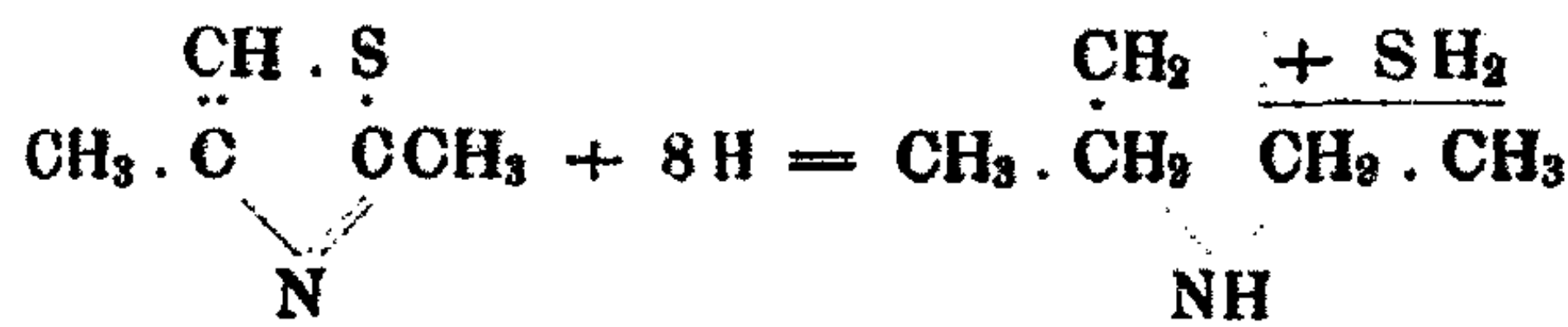
(Eingegangen am 9. April.)

In seiner Abhandlung zur Kenntniss der Thiazole<sup>1)</sup> giebt Schatzmann an, es sei ihm nicht gelungen, Thiazole in alkoholischer Lösung durch Natrium in Thiazoline überzuführen. Seine Versuche ergaben, dass Phenylmethylthiazol bei diesem Prozesse vollständig unverändert bleibt, während Dimethylthiazol in Aethylamin und Propylmercaptan gespalten wird. Die Art und Weise, in welcher der Forscher bei diesen Untersuchungen vorgegangen war, sowie die von ihm hierbei erzielten Resultate, liessen mich darauf schliessen, dass die Spaltung der Thiazolkörper vielleicht eine bei weitem vollständigere sein würde, wenn man behufs Addition von Wasserstoff die Ladenburg'sche Reductionsmethode mit der Modificirung anwende, dass man die erwärmte alkoholische Lösung der Base auf das im Kolben befindliche Natrium giebt. Während Schatzmann erst das Ende der Reaction durch Erwärmen unterstützt, führte ich bei Anwendung der 4 fachen theoretischen Menge von Natrium die ganze Operation von vornherein auf dem Wasserbade aus, und destillirte nach Beendigung der Einwirkung den Alkohol ab. Das Destillat, welches intensiv alkalisch reagirte und den für flüchtige Aminbasen charakteristischen Geruch zeigte, wurde nun mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol abermals abdestillirt. Durch Zusatz von überschüssigem Kali wurde nun die Base als farbloses Oel abgeschieden, durch den Scheidetrichter getrennt, wiederholt über geschmolzenem kohlensauren Kali getrocknet und fractionirt. Hierbei ging constant

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 6; Diese Berichte, 91, Ref. 31.

bei 76° eine klare, farblose Flüssigkeit über, die mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar war. Der Umstand, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure die Nitrosoreaction eintrat, liess sofort auf ein secundäres Amin schliessen; der Siedepunkt sprach dafür, dass Aethylpropylamin entstanden sein müsse; so, dass der Schwefel als Schwefelwasserstoff, nicht aber, wie nach Schatzmann, als Mercaptan abgespalten worden sei. Hierfür sprach auch der Umstand, dass der im Reduktionskolben nach Abdestilliren des Alkohols gebliebene Rückstand auf Zusatz von Salzsäure reinen Schwefelwassergeruch zeigte und eine blanke Silbermünze von der Lösung sofort geschwärzt wurde.

Der Reduktionsprocess war demnach folgendermaassen verlaufen:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HN}$ .

Procente: C 68.96, H 14.93.

Gef. » » 68.55, » 14.98.

Die nach angegebener Methode dargestellte Base erscheint mir um so interessanter, als dieselbe einerseits den Uebergang der Thiazole in secundäre Amine zeigt, andrerseits aber ein neues Glied in der überaus grossen Reihe der Amine bildet.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in schönen, rothgelben Nadelchen, die bei 180° schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HN} \cdot \text{HCl})$

Ber. Procente: C 20.56, H 4.79, Pt 33.33 pCt.

Gef. » » 20.40, » 4.90, » 33.33 »

Aethylpropylnitrosamin entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base als gelbes, in Aether lösliches Oel von charakteristischem Geruche. Dasselbe wurde nach wiederholtem Trocknen über kohlen-saurem Kali im Vacuum destillirt und ging bei 11 mm Druck bei 70° glatt über.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$ .

Procente: 24.14,

Gef. » 24.17.

Aethylpropylphenylthioharnstoff: Fügt man zur reinen Base allmählich die berechnete Menge Phenylsenföl, so erhitzt sich das Gemenge bis zum Kochen. Erwärmt man nach Beendigung der Reaction noch einige Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem rein weissen Krystallkuchen, der in Wasser fast unlöslich, in Aether sehr schwer, in Alkohol schwer löslich ist.



Aus letzteren krystallisiert der Körper in prachtvollen, langen weissen Nadeln, die sich durch besonders starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen und bei 132° ohne Zersetzung schmelzen:

Die Reaction geht in folgender Weise vor sich:



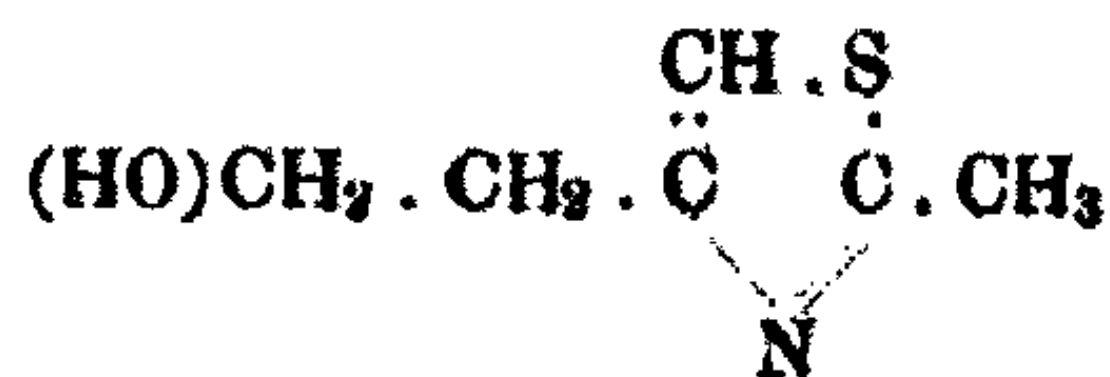
Analyse: Ber. Procente: C 64.86, H 8.42,  
Gef. » » 64.57, » 8.50.

Die verschiedenartigen Beziehungen, welche nun das Thiazol und seine Homologen den Pyridinderivaten nahebringen, veranlassten mich, weitere Analogien zwischen diesen interessanten Körperklassen zu suchen. Die Ladenburg'schen Condensationsversuche von Aldehyden mit in  $\alpha$ -Stellung substituirten Pyridinen veranlassten mich, die Einwirkung derselben Körper auf Thiazolhomologe zu studiren. Zu diesem Zwecke schloss ich  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethylthiazol mit der  $1\frac{3}{4}$ fachen theoretischen Menge einer 40 procentigen Formaldehydlösung im Rohr ein und erhitzte 12 Stunden lang auf 160°.

Das dunkelbraune, grün fluorescirende, syrupdicke Reactionsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die hierbei ausfallenden Schmierer abgesaugt, das Filtrat behufs Entfernung des unverändert gebliebenen Aldehyds wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und alsdann behufs Concentration eingedampft. Die so erhaltene Lösung wurde nun schwach alkalisch gemacht und abdestillirt. Es ging unverändertes Thiazol über; sobald der Geruch von Thiazol aufhörte, wurde die neu entstandene Base mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat, welches alkalisch reagirte und einen eigenthümlich aromatischen Geruch zeigte, trübte sich unter Abscheidung einiger gelber Oeltropfen, ein Zeichen, dass die entstandene Base in Wasser schwerer löslich war als das Thiazol. Nun wurde wiederholt mit Aether, zuletzt mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung über geschmolzenem kohlsauren Kali getrocknet und im Vacuum destillirt. Es ging bei mehrmaligem Fractioniren eine farblose, ölige Flüssigkeit über, die schwach alkalische Reaction zeigte. Indessen gelang es mir bisher nicht, einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Daher musste ich versuchen, die Constitution der Base durch ihre Salze festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe des Oeles in verdünnter Salzsäure gelöst und die durch Zusatz von nur wenig Wasser concentrirte Lösung mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich sofort ein körniger, amorpher, röthlich-gelber Niederschlag aus, der in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter in salzsäurehaltigem Wasser löslich ist. In letzterem wurde derselbe durch Erhitzen gelöst und schied sich dann beim Erkalten in schönen gelben Täfelchen ab, die bei 169° unter Aufschäumen und Zersetzen schmelzen. Die Analyse ergab das Salz einer sauerstoffhaltigen Base, welche ich



analog der Ladenburg'schen Alkine als Dimethylthiazolyalkin bezeichnen möchte. Ihre Constitution ist



Analyse des Platindoppelsalzes: Ber. für  $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_6\text{H}_9\text{NSOHC})$ .

Procente: C 21.70, H 3.00, Pt 27.98.

Gef. » » 21.40, » 2.90, » 27.94.

Das Platinsalz wurde nun durch Schwefelwasserstoff zerlegt und so das salzsaure Salz dargestellt. Dasselbe krystallisirt in langen farblosen, fächerförmig gruppirten Nadeln. Da dieselben stark hygroskopisch sind, waren sie für eine Analyse ungeeignet.

Das Goldsalz des Alkins fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes zunächst ölig aus, erstarrt aber schon nach kurzer Zeit zu schönen, goldgelben Nadeln, die bei  $136^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem salzsäurehaltigen Wasser löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{NSO} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: C 14.93, H 2.07, Au 40.71.

Gef. » » 14.82, » 2.36, » 40.77.

In Kürze hoffe ich auf diesem Gebiete weitere Mittheilungen zu machen, bitte daher mir dasselbe für einige Zeit zu reserviren.

104. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren IV<sup>1)</sup>.  
Anorganische Halogenstickstoffe.

(Eingegangen am 13. März.)

Jodstickstoffe.

In den Lehrbüchern wird meist angegeben, dass bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak sich Jodammonium und Jodstickstoff bilden. In einer unlängst erschienenen Abhandlung bemüht sich Szuhay<sup>2)</sup> zu beweisen, dass diese beiden Körper auch die einzigen Einwirkungsproducte von Jod auf Ammoniak sind. Die Sachlage ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3617; 26, 423 und 985.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1933. Leider erwähnt Szuhay in seiner historischen Einleitung nicht die neuesten und wichtigsten Arbeiten über Jodstickstoff: von Mallet, Raschig, Guyard, Willgerodt. Meine früheren Abhandlungen scheinen dem Autor auch unbekannt geblieben zu sein.

jedoch eine andere. Schon Schönbein<sup>1)</sup> vermuthete, dass in der ersten Phase der Reaction Jodammonium und unterjodigsäures Ammonium entstehen und dass letzteres alsdann Jodstickstoff liefert. Bis in die neueste Zeit war die unterjodige Säure jedoch weder in freiem Zustande noch auch in Form von Derivaten bekannt, und ihre Existenz konnte nur auf Grund verschiedener Ueberlegungen vermuthet werden; nunmehr ist es jedoch möglich geworden, das Verhalten der unterjodigen Säure zu studiren. Wie ich gezeigt habe<sup>2)</sup>, sind das von A. Bunge erhaltene Jodylsuccinimid,  $C_2H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle NJ$ , und das von mir erhaltene Jodylacotamid sehr charakteristische Anhydride der unterjodigen Säure. Es hat sich erwiesen, dass eine neutrale Jodkaliumlösung ein treffliches Reagens auf unterjodige Säure ist, indem aus ersterer, wenn sie im Ueberschuss vorhanden, selbst in Gegenwart von Alkali freies Jod ausgeschieden wird.



Das überschüssige Jodkalium verzögert die Einwirkung des Alkalis auf das Jod (auf dieses Factum hat schon Schönbein hingewiesen).

Dieses Verhalten gegen Jodkalium ermöglichte mir, den Bildungsvorgang beim Jodstickstoff eingehender zu untersuchen.

Bei der Einwirkung einer starken Jodlösung (in Jodkaliumlösung oder in Alkohol) scheidet sich momentan Jodstickstoff aus. Giesst man jedoch eine verdünnte Jodlösung in Ammoniak, so verschwindet die braune Färbung und es resultirt eine durchsichtige Lösung, die Jodammonium und unterjodige Säure enthält. Diese erste Phase der Reaction verläuft nach der Gleichung:

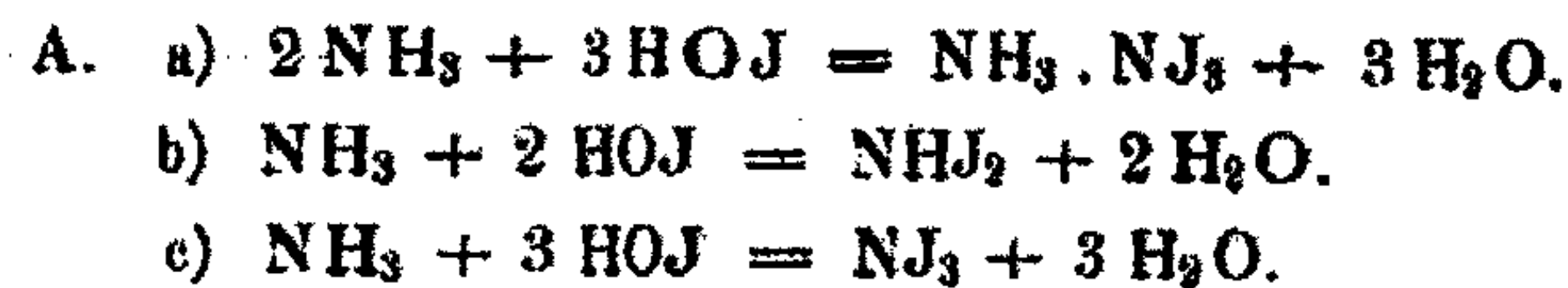


Hat man wenig Jod zugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar, vergrössert man die Menge allmählich, so tritt ein Moment ein, wo die Flüssigkeit nach einigem Stehen sich trübt und Jodstickstoff sich als braunes Pulver ausscheidet. Die Ausscheidung erfolgt um so rascher, je mehr Jod zugesetzt wurde. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Flüssigkeit vor dem Ausscheiden von Jodstickstoff mehr unterjodige Säure enthält, als nach demselben. Die Differenz ist um so grösser, je mehr Jodstickstoff sich ausgeschieden hat; es folgt daraus, dass die Bildung des Jodstickstoffs auf Kosten der unterjodigen Säure vor sich geht. Man kann die Bildung von verschiedenen Jodstickstoffen durch folgende Gleichungen ausdrücken.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 84, 387 und 392.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 985.

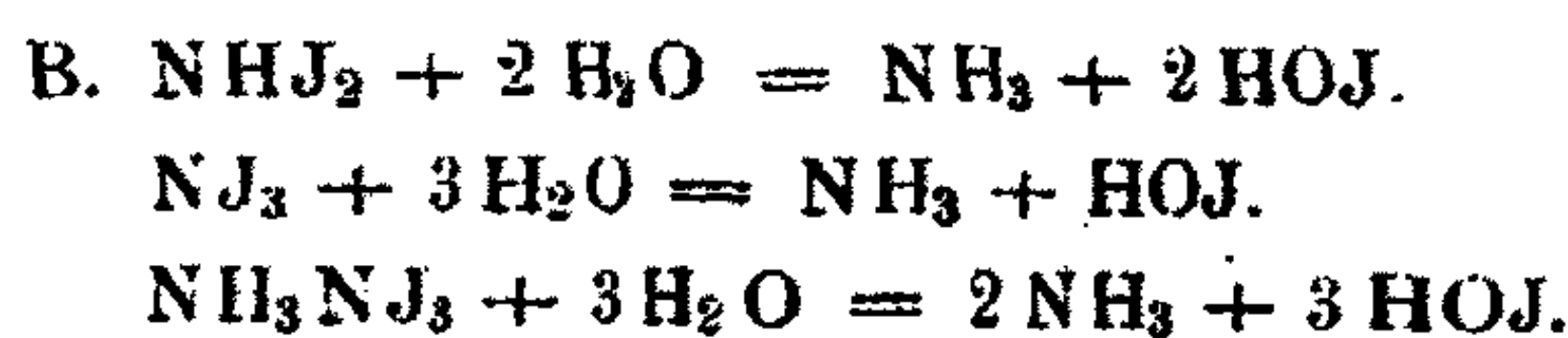




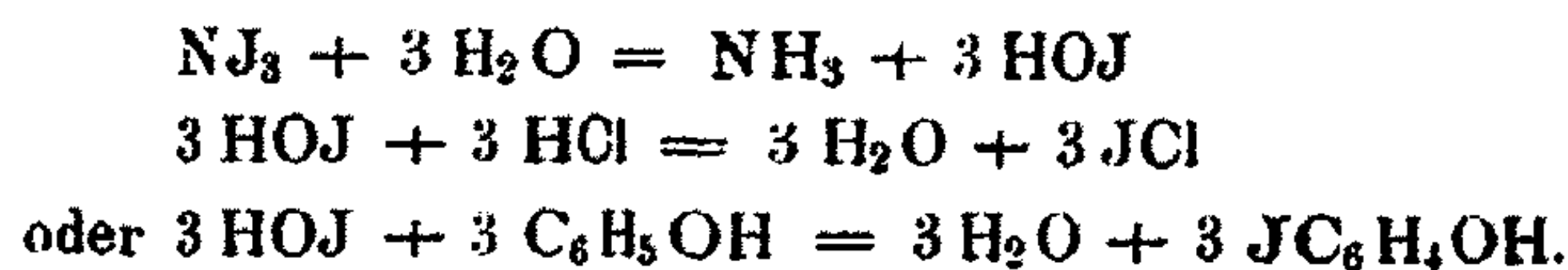
Oben ist gesagt worden, dass die Bildung von Jodstickstoff um so schneller erfolgt, je mehr Jod zur Reaction genommen wurde. Auf die Bildung dieses Körpers wirkt auch die Concentration der Lösung, sowie die Temperatur ein. Wenn die Lösung des Jods in Ammoniak mit Wasser verdünnt wird, so geht die Ausscheidung von Jodstickstoff in geringerem Maasse von statten und bei stärkerer Verdünnung bildet sich überhaupt kein Jodstickstoff mehr. Erwärmung verhindert dabei die Bildung dieses Körpers, während Abkühlung dieselbe beschleunigt. Wenn man ein Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit, in der eine geringe Menge Jodstickstoff enthalten ist, in warmem Wasser vorsichtig erwärmt, so wird der Jodstickstoff allmählich gelöst. Beim Abkühlen der Flüssigkeit in Schnee scheidet sich wieder Jodstickstoff aus. Diese Reaction führt zur Annahme, dass der Jodstickstoff unter Bildung von unterjodiger Säure in Lösung gehen kann.

Diese Voraussetzung erwies sich als vollkommen berechtigt: Jodstickstoff löst sich allmählich in einem grossen Ueberschuss von Ammoniak und die klare Flüssigkeit enthält unterjodige Säure.

Die Reaction A kann also auch in umgekehrter Richtung erfolgen:



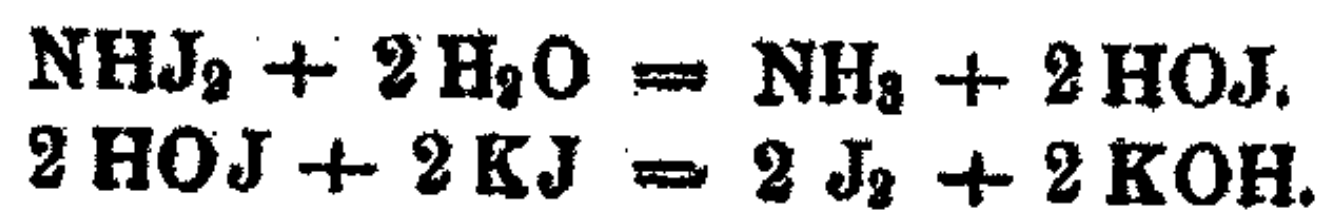
Für das Zerfallen der Jodstickstoffe unter dem Einfluss von Wasser in Ammoniak und unterjodige Säure spricht auch eine ganze Reihe schon längst bekannter Thatsachen. Einerseits ist es bekannt, dass der Jodstickstoff bei vielen Reactionen mit grosser Leichtigkeit in Ammoniak zerfällt, sogar z. B. bei der Einwirkung von Wasser und Alkalien. Andererseits zeigen diese Körper Reactionen, welche man der unterjodigen Säure zuschreiben muss. Zu diesen muss man rechnen ihre oxydirenden Wirkungen, das Ausscheiden von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd, die Bildung von Monochlorjod bei Einwirkung von Salzsäure, die Jodirung von aromatischen Verbindungen (der Phenole, Willgerodt) etc. Die letzten zwei Reactionen, an und für sich schwer erklärbar, werden vollkommen verständlich, wenn man annimmt, dass anfangs aus den Jodstickstoffen unterjodige Säure gebildet wird:





Ich führte noch zwei für die unterjodige Säure besonders charakteristische Reaction aus, und zwar: die Jodkalireaction und die Reaction des Zerfalls der unterjodigen Säure in Jod und Jodsäure.

Wenn die Reaction B richtig ist, so giebt die bei Einwirkung der Jodstickstoffe auf eine neutrale Jodkalilösung beim Zerfall gebildete unterjodige Säure mit Jodkali Jod und Aetzkali. Als Resultat erhält man Ammoniak, Jod und Aetzkali.



Eine solche Voraussetzung erwies sich als richtig. Die verschiedenen Jodstickstoffe lösen sich mehr oder weniger leicht in einer wässrigen neutralen Jodkalilösung unter Bildung von Ammoniak, Jod und Aetzkali.

In meiner früheren Abhandlung habe ich von der Unbeständigkeit der unterjodigen Säure und ihrem Zerfall in Jod und Jodsäure gemäss der Gleichung:



geredet.

Einen ähnlichen Zerfall muss die unterjodige Säure, welche beim Zerfall der Jodstickstoffe erhalten wird, erleiden (Gleichung B.) Wenn der Zerfall in saurer Lösung vor sich geht, so wird das Ammoniak neutralisirt und man erhält in den Reactionsproducten auf 1 Mol. Jodsäure 4 Atome Jod. Dieses gilt für alle Jodstickstoffe.

Die Zersetzungsproducte des Jodstickstoffs in angesäuertem Wasser sind auch noch von Serullas qualitativ untersucht worden. Mir blieb es nur übrig, zu beweisen, dass in saurer Lösung auf 1 Molekül Jodsäure 4 Atome Jod kommen.

Diese Aufgabe erwies sich als eine äusserst schwierige, insofern besonders, als neben der Hydratation auch ein Zerfall des Jodstickstoffs in Jod und Stickstoff erfolgte. Die letztere Reaction lässt sich jedoch bei strenger Einhaltung folgender Bedingungen vermeiden: 1) Die Menge der zur Zersetzung in Anwendung kommenden Säure muss eine möglichst geringe sein; 2) die Menge des Wassers muss so bemessen werden, dass sämtliches freigewordene Jod sich lösen kann, und 3) der Jodstickstoff muss ein möglichst feines Pulver darstellen. Besonders wichtig ist die Beobachtung der letzteren Bedingung. Zur Zersetzung wurde Schwefelsäure genommen, mit Ausnahme von zwei Fällen, in welchen Essigsäure zur Anwendung kam, wobei eine vollkommen analoge Reaction eintrat. Die Menge des Jods und der Jodsäure wurde auf doppeltem Wege bestimmt. Einmal wurde das Jod in Jodkalilösung destillirt und darauf mit Natriumthiosulfat titrirt. Im Rückstande wurde die Jodsäure nach der Menge des aus der angesäuerten Jodkalilösung ausgeschiedenen Jods bestimmt. Im

andern Falle wurde das Jod direct in der Flüssigkeit bestimmt, nach Neutralisation der Schwefel- und Jodsäure durch kohlen-saures Calcium. Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Berücksichtigt man, dass die Arbeit mit einer so unbeständigen Substanz wie Jodstickstoff vorgenommen wurde, und dass auf das Resultat der Bestimmungen viele ungünstige Umstände einwirken, so kann man von den ausgeführten Bestimmungen keine grosse Genauigkeit erwarten. Deshalb habe ich mich mit folgenden Resultaten begnügt.

Auf ein Molekül Jodsäure kommen in den Zersetzungsproducten des Jodstickstoffs:

bei der Bestimmung nach der ersten Methode:

4.15, 4.60, 4.31, 3.60, im Mittel 4.16 Atome Jod;

bei der Bestimmung nach der zweiten Methode:

4.57, 4.12, 3.71, 4.28, 3.80, im Mittel 4.09 Atome Jod.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass bei dieser Zersetzung das Verhältniss des freigewordenen Jods zur gebildeten Jodsäure dasselbe ist, wie bei der Zersetzung der unterjodigen Säure, d. i. auf 1 Molekül Jodsäure 4 Atome Jod.

Es ist also ersichtlich, dass die Jodstickstoffe aus Ammoniak und unterjodiger Säure gebildet werden und dass sie bei der Zersetzung wieder in diese Körper zerfallen. Diese Zersetzung und Bildung ist von Erscheinungen begleitet, welche denjenigen völlig analog sind, die wir bei der Bildung und dem Zerfall der zusammengesetzten Aether und Säureamide beobachten. Wie bei den letzteren, so wird auch bei den Jodylamiden eine gewisse Reactions-grenze beobachtet, die von der Quantität der angewandten Körper, der Concentration der Lösungen, der Temperatur und andern Bedingungen abhängt. Alles dieses weist darauf hin, dass die Jodstickstoffe Amide der unterjodigen Säure sind und dass sie nach der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur folgende Benennungen erhalten sollten:

Sesquijodylamid ( $\text{NH}_3\text{NJ}_3$ ), Dijodylamid ( $\text{NHJ}_2$ ) und Trijodylamid ( $\text{NJ}_3$ ).

Die Mannigfaltigkeit der die Bildung und Zusammensetzung der Jodstickstoffe beeinflussenden Bedingungen macht es verständlich, warum die Untersuchungen verschiedener Forscher bei gleicher Methode in ihren Resultaten nicht übereinstimmen.

#### Chlorstickstoff<sup>1)</sup>.

Die jüngsten Untersuchungen über den Chlorstickstoff sind im Göttinger Laboratorium von meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof.

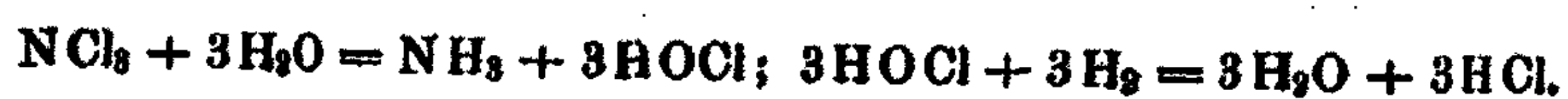
<sup>1)</sup> Die Untersuchung dieses Körpers wurde von mir im Laboratorium für Sprengstoffe vorgenommen. Hrn. Prof. D. J. Mendelejew und Hrn.



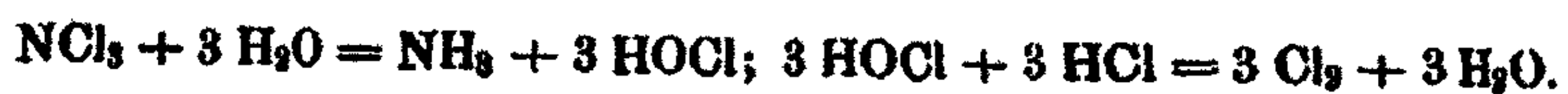
V. Meyer, und sodann von H. Gattermann<sup>1)</sup> angestellt worden. Hr. Gattermann war der erste, welcher gewogene Mengen von Chlorstickstoff zur Analyse benutzte. Seine Untersuchung lieferte das wichtige Ergebniss, dass es Chlorstickstoffe giebt, die einen geringeren Gehalt an Chlor besitzen als  $\text{NCl}_3$ .

Was die chemische Natur des Chlorstickstoffs anlangt, so ist, nach Analogie der Jodstickstoffe und Chlorylamide der organischen Reihe, dieser Körper zu den Amiden der unterchlorigen Säure zu rechnen.

In Uebereinstimmung damit stehen die Reactionen des Chlorstickstoffs: die leichte Reducirbarkeit zu Ammoniak selbst durch so schwache Reductionsmittel, wie arsenige Säure und die Bildung von Ammoniak und Chlor bei Wirkung von Chlorwasserstoffsäure. Aus den Thatsachen, welche Bineau<sup>2)</sup> erhalten hat, ist leicht zu ersehen, dass die Wirkung des Chlorstickstoffs,  $\text{NCl}_3$ , auf die arsenige Säure der Wirkung dreier Moleküle unterchloriger Säure äquivalent ist. Folglich kann man die Reaction sich als in zwei Phasen verlaufend vorstellen:



Die Reaction des Chlorwasserstoffs stellt sich in solchem Falle folgendermaassen dar:



Darauf weist auch die Methode der Gewinnung von Chlorstickstoff durch unterchlorige Säure hin.

Balard<sup>3)</sup> gelang es, den Chlorstickstoff durch directe Einwirkung von unterchloriger Säure auf Ammoniak zu gewinnen. Die Reaction wird jedoch von einer Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff begleitet. Um die Reaction zu verzögern, nimmt man nicht Ammoniak, sondern seine Salze. Wie bekannt, oxydirt die unterchlorige Säure in alkalischer Lösung stärker als in neutraler oder saurer.

Die Bildung des Chlorstickstoffs aus unterchloriger Säure und den Lösungen eines Ammoniumsalzes erreicht einen Grenzwert, welcher von der Quantität der angewandten Körper, ihrer Concentration, der Temperatur etc. abhängig ist. Der Zusatz von Wasser setzt

Tscheljzow, welche mir die Möglichkeit verschafften, in diesem Laboratorium zu arbeiten, sage ich auch bei dieser Gelegenheit meinen verbindlichsten Dank.

<sup>1)</sup> Gerade damals arbeitete ich in Göttingen und wurde Zeuge sowohl der einen wie der andern Untersuchungen.

<sup>2)</sup> Ann. de Chimie et de Phys. [3] 15, 83—87.

<sup>3)</sup> Ann. de Chimie et de Phys. [2] 87, 258—260.



diesen Grenzwert bedeutend herab. Die Existenz des Grenzwertes und seine bedeutende Herabsetzung durch Wasserzusatz weist darauf hin, dass die Reaction der Chlorstickstoffbildung umkehrbar ist, d. h. dass zwei Reactionen Hand in Hand gehen.



Wenn der Chlorstickstoff mit Wasser andere Verbindungen geben würde, so könnte ein Gleichgewicht nicht eintreten. Von ähnlichen Erscheinungen wird auch die Wirkung des Wassers auf Chlorstickstoff begleitet. Dabei zeigt sich ein grosser Unterschied, je nachdem man die Lösung mit Salz- oder mit Schwefelsäure ansäuert. Die Salzsäure wirkt auf die sich bildende unterchlorige Säure ein und treibt, indem sie Chlor bildet, dieselbe aus der Reactionssphäre. In Anbetracht dieses Umstandes vollzieht sich die Reaction bis zu Ende. Das Gleiche zeigt sich auch bei der Einwirkung anderer, die unterchlorige Säure zersetzender Körper. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure geht der Chlorstickstoff nur in sehr geringer Menge in Lösung. Die Lösung reagirt hierbei ebenso, wie die unterchlorige Säure. Die Schwierigkeit der Zersetzung erklärt sich dadurch, dass die unterchlorige Säure, welche bei der Lösung erhalten wird, sich nicht verändert und bald die Reactionsgrenze eintritt. Die Zersetzung schreitet jedoch bis zu Ende fort, wenn sich die unterchlorige Säure beständig mit irgend einem Körper verbindet, der sich in der Reactionsflüssigkeit befindet. Versetzt man den unter mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser befindlichen Chlorstickstoff mit einer concentrirten Succinimidlösung, so tritt eine vollständige Lösung des Chlorstickstoffs ein. Bei dieser Reaction, die man in der Kälte oder selbst unter Abkühlung vornehmen muss, verbindet sich die unterchlorige Säure mit dem Succinimid und bei richtigem Verhältniss der angewandten Körper erhält man das gemischte Anhydrid der unterchlorigen Säure, nämlich Chlorylsuccinimid,  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NCl}^1$ ). Unter anderen Chlorstickstoffreactionen, welche noch nicht beschrieben sind, weise ich auf folgende hin: Jod in fester Form bewirkt eine Explosion des Chlorstickstoffs. Jod in wässriger Lösung oxydirt sich zu Jodsäure.  $\text{NCl}_3$  reagirt mit einer Jodkalilösung sehr energisch unter Bildung von Jod. Die geschilderten Reactionen bestätigen die Richtigkeit der Charakterisirung des Chlorstickstoffs als Amid der unterchlorigen Säure.

Zum Schlusse muss ich bemerken, dass der Bildung von Chlorstickstoff durch Einwirkung von Chlor auf eine Ammoniumsalzlösung

<sup>1)</sup> Dieselbe Umsetzung ist mir auch mit einigen organischen Chlorstickstoffen,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}]$  und  $(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{NCl}$  gelungen.

wahrscheinlich die Bildung von unterchloriger Säure vorangeht. Die Bildung des Chlorstickstoffs im gegebenen Falle ist gleichfalls von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und anderen Bedingungen abhängig.

St. Petersburg, Universitäts-Laboratorium.

105. C. Reichard: Ueber die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze.

[Auszug.]

(Eingegangen am 9. April.)

Salze der arsenigen Säure sind bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts beschrieben worden, und zwar verdankt man ihre nähere Kenntniss hauptsächlich den Untersuchungen, welche Pasteur<sup>1)</sup>, Filhol<sup>2)</sup>, Girard<sup>3)</sup>, Kühn<sup>4)</sup>, Bloxam<sup>5)</sup>, Stein<sup>6)</sup> und Simon<sup>7)</sup> angestellt haben. Diese Angaben sind aber zum grossen Theil lückenhaft und widersprechen sich häufig derart, dass eine systematische Gruppierung der Arsenite, wie sie Bloxam auf Grund des damaligen analytischen Materials versucht hat, nur geringe Beachtung verdient.

Gewöhnlich stellte man die arsenigsauren Salze dar durch Fällung der betreffenden Metallsalze mit wässriger arseniger Säure; wenn dieses Verfahren ohne Erfolg blieb, bediente man sich der doppelten Umsetzung zwischen Metallsalzen und arsenigsauren Alkalien. Pasteur, von dem überhaupt die ersten Angaben über die Arsenite herrühren, machte die Beobachtung, dass bei der Fällung von Silbernitrat mit sogenanntem saurem arsenigsauren Kalium:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + H_2O$  Salpetersäure in freiem Zustande entsteht. Von Bloxam wurde die Bildung von freier Schwefelsäure bei der Darstellung des arsenigsauren Kupfers aus schwefelsaurem Kupfer und saurem arsenigsauren Kalium nachgewiesen.

Diese Thatsachen veranlassten mich, die bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze stattfindenden Zersetzungserscheinungen genauer zu verfolgen, sowie die Zusammensetzung der entstehenden Arsenite festzustellen. — Zur Darstellung

<sup>1)</sup> Pasteur, Journ. pharm. [3] 13, 395.

<sup>2)</sup> Filhol, ibid. 14, 331, 401.

<sup>3)</sup> Girard, Compt. rend. 34, 918; 36, 793.

<sup>4)</sup> Kühn, Arch. Pharm. [2] 69, 267.

<sup>5)</sup> Bloxam, Chem. Soc. Journ. 15, 281.

<sup>6)</sup> Stein, Ann. d. Chem. 74, 218. <sup>7)</sup> Simon, Poggend. Annal. 40, 411.



des sauren arsenigsauren Kaliums wurde in eine siedende concentrirte Lösung von reinem Kaliumcarbonat Arsenigsäureanhydrid in kleinen Mengen eingetragen und dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis Kohlensäure sich nicht mehr entwickelte und der Ueberschuss der arsenigen Säure beim Erkalten auskrystallisirte. Das Filtrat wurde mit absolutem Alkohol überschichtet; nach einigen Tagen krystallisirten reichliche Mengen des Pasteur'schen Kalisalzes:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + H_2O$  aus (saures arsenigsaures Kalium). Die Bildung aus kohlen-saurem Kalium erfolgt nach der Gleichung:  $K_2CO_3 + 2As_2O_3 = K_2O \cdot 2As_2O_3 + CO_2$ .

In der concentrirten Lösung des sauren Kaliumarsenits wird durch Säuren eine schwere weisse Fällung von Arsenitrioxyd erzeugt, während verdünnte Lösungen klar bleiben. Um eine durch etwa auftretende freie Säure verursachte Abscheidung von arseniger Säure möglichst zu verhindern, wurde daher bei fast allen Versuchen nur mit solchen verdünnten Lösungen gearbeitet.

Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Kupfersalze. Wird eine verdünnte Kupfersulfatlösung mit saurem Kaliumarsenit gefällt, so erhält man einen bereits von Bloxam beschriebenen Körper, welcher bei  $120^\circ$  getrocknet die Zusammensetzung:  $2CuO \cdot As_2O_3$  besitzt. Bei näherer Untersuchung erweist sich derselbe als ein Gemenge von Kupferarsenit und arseniger Säure. Zur Reinigung verfährt man am besten so, dass man das Salz in Salzsäure löst, die Lösung stark verdünnt und mit Kalihydrat ausfällt. Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Durch Kalihydrat wurde sämtliches Kupfer (siehe unten) als Oxydul gefällt und im Asbestfilterrohr im Wasserstoffstrom bei  $130^\circ$  zu Metall reducirt.

Im Filtrat wurde das Arsen nach vorausgegangener Reduction der Arsensäure als Sulfit abgeschieden. — Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $2CuO \cdot As_2O_3$ .

Analyse: Ber. für  $2CuO \cdot As_2O_3$ .

Procente: 2 Cu 35.45, 2 As 42.09, 5 O 22.46.

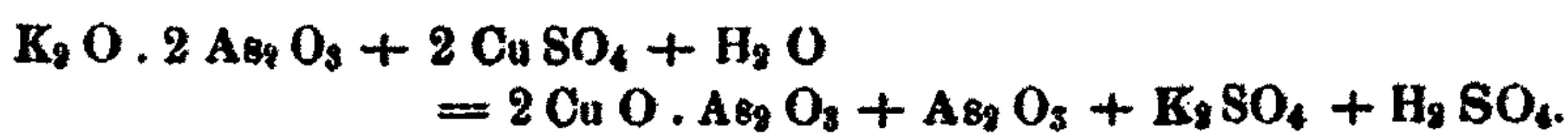
Gef. » » 35.27, » 42.33, » 22.40.

Das Kupferarsenit stellt ein hellgrünes amorphes Pulver dar. In Kalihydrat löst es sich in der Kälte mit intensiv blauer Farbe auf. Die Lösung ist aber sehr unbeständig und zersetzt sich nach einiger Zeit, momentan beim Erwärmen, unter Ausscheidung von Kupferoxydul, das Filtrat enthält Arsensäure. Die Reduction des Kupferoxyduls erfolgt quantitativ und lässt sich vorzüglich zur Gewichtsbestimmung des Kupferarsenits sowohl, als der Kupfersalze überhaupt verwerthen.

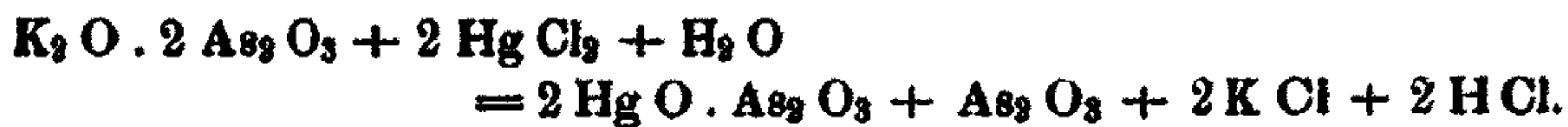
Die quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte führt zu folgender Reaktionsgleichung:  $2[2CuO \cdot As_2O_3] + 6KOH = 2Cu_2O + 2AsO_3K_3 + 3H_2O + As_2O_3$ .



Wesentlich anders als Kalihydrat verhält sich Ammoniak. Es resultirt zwar ebenfalls eine blaue Lösung, die indessen sehr beständig ist und selbst Siedehitze verträgt. Lässt man dieselbe an der Luft verdunsten, so scheidet sich das ursprüngliche Salz unverändert wieder aus. Wird die ammoniakalische Lösung dagegen mit Alkohol überschichtet, so bilden sich im Verlauf weniger Tage kleine blaue, im Wasser unlösliche Krystalle, welche dem rhombischen System angehören. Nach Girard ist die Zusammensetzung derselben:  $3 \text{Cu O} \cdot \text{As}_2 \text{O}_3 + 3 \text{NH}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ . Ammoniaksalze wirken auf das arsenigsaure Kupfer in derselben Weise ein, wie das freie Ammoniak. Das von der ursprünglichen Darstellung des Kupferarsenits herrührende Filtrat zeigt stark saure Reaction und enthält Schwefelsäure in ungebundenem Zustande, durch welche ein Theil des Arsenits in Lösung bleibt. Die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Kupfersulfat lässt sich durch nachstehende Gleichung deuten:



Einwirkung auf Quecksilberoxydsalze. Die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Quecksilberoxydsalze verläuft ebenso wie bei dem Kupfersalze, nämlich nach der Gleichung;



In reinem Zustande besitzt das Mercuriarsenit eine gelblichweisse Farbe, ist in Säuren leicht und unzersetzt löslich. — Zur Gewichtsbestimmung wurde das bei  $125^\circ$  getrocknete, wasserfreie Salz mit Kaliumpolysulfid geschmolzen und die beiden Componenten als Sulfide gewogen.

Analyse: Ber. für  $2 \text{Hg O} \cdot \text{As}_2 \text{O}_3$ .

Procente: 2 Hg 63.49, 2 As 23.31, 5 O 12.70.

Gef. » » 63.61, » 23.54, » 12.85.

Im Licht tritt eine partielle Reduction des Mercuriarsenits ein. Von Wasser wird dasselbe auch bei anhaltendem Kochen nicht zerlegt, dagegen augenblicklich durch Kalihydrat, Ammoniak und kohlen-saures Kalium. Die Zersetzung entspricht der Gleichung:  $2 [2 \text{Hg O} \cdot \text{As}_2 \text{O}_3] + 6 \text{KOH} = 2 \text{Hg}_2 \text{O} + \text{As}_2 \text{O}_3 + 2 \text{As O}_4 \text{K}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ , ist also ganz entsprechend jener des Kupferarsenits. Beim Digeriren des Quecksilberoxydarsenits mit überschüssiger Kaliumarsenitlösung entsteht ein in der Regel ziegelrother, zuweilen brauner oder heller gefärbter Niederschlag, über dessen Constitution sich nichts Sicheres ermitteln liess, da die Einwirkung nur eine theilweise ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt der Körper unter Bildung von Oxydul bezw. Metall und Arsensäure. Dieses letztere Verhalten macht die Annahme wahrscheinlich, dass die Einwirkung auf das Arsenit reductiver Natur ist.

Beim Glühen zerfällt das Mercuriarsenit unter Schwärzung in metallisches Quecksilber und Arsen, während ein Theil der arsenigen Säure sublimirt.

Einwirkung auf Quecksilberoxydulsalze. Versetzt man Mercuronitrat tropfenweise mit einer Lösung von saurem arsenigsaurem Kalium, so entsteht ein gelblicher Niederschlag von Quecksilberoxydularsenit. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2HgNO_3 = 2KNO_3 + Hg_2O \cdot As_2O_3 + As_2O_3$ . Die Methode der Analyse war dieselbe wie bei dem Oxydsalze.

Analyse: Ber. für  $Hg_2O \cdot As_2O_3$ .

Procente: 2 Hg 65.14, 2 As 24.43, 2 O<sub>2</sub> 10.43.

Gef. » » 64.88, » 24.69, » 10.43.

Gegen Kalihydrat und Ammoniak verhält sich das Mercuriarsenit analog dem Oxydsalze. Wird das Quecksilberoxydularsenit mit überschüssigem Kaliumarsenit behandelt, so zersetzt es sich sogleich unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul bezw. Quecksilber. Im Uebrigen gleicht das Oxydularsenit, was seine Zersetzung anbelangt, vollkommen dem Mercuriarsenit.

Einwirkung auf Silbersalze. Aus einer Lösung von Silbernitrat fällt saures arsenigsaures Kalium einen Körper von der Zusammensetzung:  $3Ag_2O \cdot As_2O_3$  und zwar gemäss der Gleichung:



Dasselbe Salz erhielten Pasteur, Filhol, Girard, Bloxam und Kühn auf verschiedenen Wegen. Behufs Analyse wurde das Silberarsenit bei 110° getrocknet, im Chlorstrom aufgeschlossen, das Silber als Chlorid, das Arsen als Sulfid bestimmt.

Analyse: Ber. für  $3Ag_2O \cdot As_2O_3$ .

Procente: 3 Ag<sub>2</sub> 72.48, 2 As 16.77, 3 O<sub>2</sub> 10.75.

Gef. » » 72.42, » 16.69, » 10.89.

Das Silberarsenit erweist sich unter dem Mikroskope aus kleinen Nadelchen bestehend. Im Sonnenlicht zersetzt sich das ursprünglich hellgelbgefärbte Salz sehr schnell unter Grünfärbung, welche später in Schwarzfärbung übergeht.

Letztere ist bedingt durch die Ausscheidung von Silberoxyd beziehentlich metallischem Silber. Von Kalilauge wird das Silberarsenit in der Kälte nur schwach angegriffen, beim Erwärmen wird dagegen ein schwarzes Pulver gefällt. Ein Theil desselben ist in verdünnter Salpetersäure löslich, während der Rest nur von concentrirter Säure unter Stickoxydentwicklung gelöst wird. Aus diesem Verhalten schien hervorzugehen, dass der schwarze Körper als ein Gemenge von metallischem Silber und Silberoxyd aufzufassen ist. Folgender Versuch bestätigte diese Vermuthung in der That. Etwa 3 g des Silberarsenits wurden mit Kalilauge im Wasserbade auf 50° erwärmt, die schwarze



Fällung vorsichtig ausgewaschen und getrocknet und im Wasserstoffstroms reducirt.

Gewicht des Körpers vor der Reduction 2.0100 g  
 „ „ „ nach „ „ 1.9618 „

Gewichtsverlust 0.0482 g.

Diese Differenz entspricht dem vorhandenen Sauerstoff. Auf  $\text{Ag}_2\text{O}$  berechnet ergibt diese Zahl 34.78 pCt. Silberoxyd, entsprechend 32.38 pCt. metallischen Silbers. Das Verhältniss des gebundenen Silbers, des freien Silbers und des Sauerstoffs stellt sich demgemäss wie folgt:

gebundenes Silber : freies Silber : Sauerstoff  
 32.38 : 65.22 : 2.40

oder des gebundenen Silbers zum freien wie 1 : 2. In dem schwarzen Körper ist also die Beziehung des Silberoxyds zum metallischen Silber wie  $\text{Ag}_2\text{O} : 4 \text{Ag}$ .

Nachstehende Gleichung bringt den Zersetzungs Vorgang zum Ausdruck:



Zum speciellen Nachweis der Bildung des Silberoxyds wurde das schwarze Pulver in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und die Menge des in Lösung gegangenen Silbers quantitativ ermittelt.

Analyse: Ber. Procents: Ag 32.53.

Gef. „ „ 32.78.

Wöhler (Ann. d. Chem. 101, 363), welcher gleichfalls die Einwirkung des Kalihydrats auf Silberarsenit untersuchte, vertritt die Ansicht, das nicht Silberoxyd, sondern Silberoxydul gebildet wird. Diese Annahme kann nach den obigen analytischen Daten nicht aufrecht erhalten werden, besonders im Hinblick darauf, dass neuere Arbeiten von Pillitz (Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 496, 1882), Bailey (Chem. News. 1887, 263) und Friedheim (diese Berichte 20, 2554) die Existenz des Silberoxyduls überhaupt in Zweifel gezogen haben.

Gegen Ammoniak verhält sich das Silberarsenit verschieden, je nachdem es in frisch gefälltem Zustande oder als krystallinisches trockenes Salz zur Anwendung gelangt. In ersterem Falle erhält man bei Zusatz von Alkohol zu der ammoniakalischen Lösung prismatische Krystalle von der Zusammensetzung:  $2 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{NH}_3$  (Girard'sches Doppelsalz), im letzteren scheidet sich metallisches Silber und Silberoxyd aus. Beim Glühen zersetzt sich das Silberarsenit unter Schwärzung; ein Theil der arsenigen Säure sublimirt, ein anderer Theil wird reducirt und verbindet sich mit dem gleichfalls desoxydirten Silber.

Einwirkung auf neutrale Bleisalze. Wird zu einer Lösung von neutralem essigsaurem Blei saures arsenigsaures Kalium hinzugefügt,



so bildet sich ein weisser Niederschlag, mit welchem mechanisch arsenige Säure niederfällt. Durch Lösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde derselbe gereinigt. Die Einwirkung auf Bleiacetat wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2PbO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + 2KC_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2$ . Zur Analyse wurde das bei  $130^\circ$  getrocknete Salz mit Kaliumpolysulfid geschmolzen, die Sulfolösung abfiltrirt und mit Salzsäure zersetzt. Das Arsen wurde als Sulfid, das Blei als Sulfat gewogen.

Analyse: Ber. für  $2PbO \cdot As_2O_3$ .

Procente: 2 Pb 64.28, 2 As 23.29, 5 O 12.43.

Gef. » » 64.04, » 23.12, » 12.84.

Nach Filhol entsteht bei der Einwirkung des sauren Kaliumarsenits auf neutrale Bleisalze der Körper:  $PbO \cdot As_2O_3$ . Analytische Daten zur Begründung dieser Formel fehlen. Aus Ammoniaksalzen entwickelt Bleiarsenit bereits in der Kälte Ammoniak und es entstehen basische Bleisalze. Beim Glühen tritt Reduction ein unter Entwicklung von arseniger Säure und Schwärzung der ganzen Masse.

Einwirkung auf basische Bleisalze. Eine Lösung von dreibasischem essigsaurem Bleioxyd wird durch saures arsenigsaures Kalium weiss gefällt. Der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung:  $3PbO \cdot As_2O_3$ . Die Einwirkung entspricht der Gleichung:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2PbO \cdot (C_2H_3O_2)_2 Pb = 2KC_2H_3O_2 + 3PbO \cdot As_2O_3 + As_2O_3$ . Der Gang der Analyse war derselbe, wie bei dem vorhergehenden Salze beschrieben.

Analyse: Ber. für  $3PbO \cdot As_2O_3$ .

Procente: 3 Pb 71.56, 2 As 17.33, 3 O<sub>2</sub> 11.11,

Gef. » » 71.15, » 17.54, » 11.31.

In Natronlauge ist der Körper leicht löslich, dagegen nicht, oder nur äusserst schwierig in Kalihydrat. Beim Trocknen an der Luft geht die ursprünglich weisse Farbe in eine graue bis schwärzliche über; wahrscheinlich rührt diese Erscheinung von der Bildung des Bleisuboxyds her. In der Rothglühhitze schmilzt das dreibasische Bleiarsenit unter Aufblähen zu einer gelbgrünen Masse, welche nach dem Erkalten eine grauschwarze Farbe annimmt; arsenige Säure entweicht dabei aber nur in geringem Grade. Aus Ammoniaksalzen entwickelt das Bleiarsenit bereits in der Kälte lebhaft Ammoniak. Einen mit dem dreibasischen Bleiarsenit identischen Körper erhielt Streng (Ann. d. Chem. 129, 238) durch Fällen einer alkalischen Bleioxydlösung mit einer Lösung von arseniger Säure in Kalihydrat, sowie Kühn (Archiv. Pharm. [2] 69, 267) durch Fällung von Bleiessig mit wässriger arseniger Säure.

Einwirkung auf Zinnoxysalze. Beim Zusatz von saurem arsenigsauren Kalium zu Zinnchloridlösung entsteht ein weisser vo-

luminöser Niederschlag, welcher beim Trocknen gelblich wird und in Säuren unzersetzt löslich ist. Die Methode der Analyse war folgende: Nach der Oxydation der bei 130° getrockneten Substanz mit Königswasser wurde die klare Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium digerirt (Lensesen, Ann. d. Chem. 114, 116), das Arsen als arsen-saure Ammoniakmagnesia gefällt, aus dem angesäuerten Filtrat das Zinn als Sulfid abgeschieden und als Oxyd gewogen.

Analyse: Ber. f.  $5 \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$   
 Procents: 5Sn 51.48, 2As<sub>2</sub> 26.17, 8O<sub>2</sub> 22.35.  
 Gef. » » 51.19, » 25.98, » 22.83.

Bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Zinnchlorid wird freie Salzsäure gebildet; die Reaction verläuft nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 5 \text{SnCl}_4 + 9 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KCl} + 5 \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 18 \text{HCl}$ . Von Kalihydrat wird das Zinnoxidarsenit kaum angegriffen. Beim Glühen sublimirt arsenige Säure, während ein gelblichbrauner, sehr schwer schmelzbarer Körper zurückbleibt, welcher arsenhaltig ist, zum grössten Theile aus Zinndioxyd besteht, vermischt mit Arsensinn, und in Säuren so gut wie unlöslich ist.

Einwirkung auf Zinnoxidulsalze. Man erhält durch Fällen von Zinnchlorürlösung mit saurem arsenigsauren Kalium einen weissen käsigen Niederschlag. Bei dieser Reaction entwickelt sich ein penetranter Geruch nach Arsenwasserstoff, der von der Einwirkung der bei der Arsenitbildung in freiem Zustande auftretenden Salzsäure auf das arsenigsaure Zinnoxidul herrührt (siehe unten). Die Einwirkung auf das Zinnchlorür erfolgt nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KCl} + 3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{HCl}$ . Zur Analyse kam dasselbe Verfahren zur Anwendung, welches zur Bestimmung des Zinnoxidarsenits diente.

Analyse: Ber. für  $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ .  
 Procents: 2As<sub>2</sub> 27.59, 3Sn 44.36, 9O 18.05,  
 Gef. » » 37.48, » 44.25, » 18.27.

Ein ganz auffallendes Verhalten und abweichend von dem aller anderen Arsenite zeigt das Zinnoxidularsenit bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien, sowie bei Glühhitze. In letzterem Falle nimmt es eine intensiv schwarze Farbe an, es sublimirt neben Arsenigsäureanhydrid auch metallisches Arsen. Der Rückstand ist ein Gemenge von metallischem Arsen, Arsensinn und Zinndioxyd. Die Reaction verläuft hauptsächlich im Sinne nachfolgender Gleichung:  $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 = 3 \text{SnO}_2 + 2 \text{As} + \text{As}_2\text{O}_3$ . Wird das Stannoarsenit mit Salzsäure digerirt, so verwandelt es sich bereits in der Kälte in ein braunes Pulver, welches sich beim Kochen schwarz färbt und zum grössten Theil aus metallischem Arsen besteht. Das Filtrat wird von Mercurichlorid nicht gefällt und enthält Zinntetrachlorid neben arseniger Säure. Die Einwirkung der Salzsäure lässt sich durch



folgende Reaktionsgleichung interpretiren:  $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{HCl} = 3 \text{SnCl}_4 + 2 \text{As} + \text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Beim Behandeln des Körpers mit Kalihydrat treten dieselben Producte auf, nur dass an Stelle des Chlorids das Kaliumsalz der Alphazinnsäure:  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  gebildet wird. Der Vorgang lässt sich wie nachstehend deuten:  $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{KOH} = 3 \text{SnO}_3\text{K}_2 + 2 \text{As} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3$ . In allen diesen Fällen wirkt also die arsenige Säure nicht wie gewöhnlich als Reductionsmittel, sondern als Oxydationskörper. Ammoniak lässt das Stannoarsenit bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim Erwärmen findet eine schwache Reduction und Ausscheidung von metallischem Arsen statt.

Einwirkung auf Titanysalze. Die Zugehörigkeit des Titane zu den Metallen der Zinngruppe liess vermuthen, dass auch dieses Element eine Verbindung mit der arsenigen Säure eingehen werde. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt und zwar ist das bei Anwendung von saurem arsenigsaurem Kalium entstehende Titanylarsenit dem Zinnoxidarsenit genau analog. Man erhält den Körper, indem man zu einer möglichst neutralen Lösung von Titanylsulfat saures arsenigsaures Kalium im Ueberschuss hinzufügt. Der Niederschlag ist schleimig bis gallertartig, zeigt viel Aehnlichkeit mit dem Titansäurehydrat und lässt sich gleich diesem nur schwierig filtriren und auswaschen. Die Einwirkung auf Titanylsulfat erfolgt im Sinne der Gleichung:  $5 \text{TiOSO}_4 + \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Zur Analyse wurde die bei  $140^\circ$  getrocknete Substanz einem Chlorstrome ausgesetzt, das Arsen als Sulfid bestimmt und die Titansäure als solche gewogen.

Analyse: Ber. für  $5 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ .

|        |      |        |                   |        |                  |        |
|--------|------|--------|-------------------|--------|------------------|--------|
| Proc.: | 5 Ti | 31.01, | 2 As <sub>2</sub> | 37.22, | 8 O <sub>2</sub> | 31.77, |
| Gef. » | »    | 30.76, | »                 | 37.40, | »                | 31.84. |

Getrocknet stellt das Titanylarsenit ein sandiges krystallinisches Pulver dar, welches sehr beständig ist, von Säuren unzersetzt gelöst und von Kalilauge sowie Ammoniak kaum angegriffen wird. Bei starkem Glühen nimmt es eine hochgelbe Farbe an, welche auch nach dem Erkalten nicht verschwindet; zugleich entwickelt sich arsenige Säure.

Einwirkung auf Goldsalze. Wird zu einer mässig concentrirten Chlorgoldlösung eine solche von saurem arsenigsaurem Kalium tropfenweise hinzugefügt, so entsteht anfangs keine Fällung. Allmählich aber färbt sich die Flüssigkeit roth und es scheidet sich ein ebenso gefärbter Körper aus, welcher jedoch beim Trocknen an der Luft und beim Erwärmen der Lösung, worin er suspendirt ist, schwarz wird. Die Methode der Analyse war folgende: Ueber die in einem Porzellanschiffchen befindliche, bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz



wurde ein Chlorstrom geleitet, das Arsen als Sulfid bestimmt, das zurückbleibende Chlorgold in Wasser gelöst, zu dieser Lösung Aetzkali und Chloralhydrat hinzugefügt und gekocht, bis der Chloroformgeruch verschwunden war. Das pulverförmig abgeschiedene Gold wurde mit Salzsäure ausgewaschen und als Metall bestimmt.

Analyse: Ber. für  $\text{Au}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ .

Procente: 3 Au 82.71, 2 As 10.54, 3 O<sub>2</sub> 6.75,  
Gef. » » 82.50, » 10.37, » 7.13.

Aus dem Filtrate, welches bei der Darstellung des Goldarsenits erhalten wird, lässt sich beim Neutralisiren ein ebenso zusammengesetzter Körper abscheiden. Beim Glühen bleibt ein braunrother Körper zurück, welcher stark arsenhaltig ist und von Salpetersäure kaum angegriffen wird. Die Oxydation des offenbar in metallischem Zustande vorhandenen Arsens erfolgt erst bei Zusatz von Salzsäure.

Einwirkung auf Platinsalze. Setzt man zu einer Lösung von Chlorplatin saures arsenigsaures Kalium hinzu, so wird ein hellgelber schwerer Körper gefällt, welcher auf Grund folgender Gleichung entsteht:  $\text{PtCl}_4 + \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$ .

Nach dem Trocknen bei 110° wurde das Arsenit im Chlorstrom aufgeschlossen, das Arsen als Schwefelarsen bestimmt und das Platin in metallischem Zustande gewogen.

Analyse: Ber. für  $\text{PtO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ .

Procente: Pt 45.71, 2 As 35.34, 5 O 18.95.  
Gef. » » 45.58, » 35.28, » 19.14.

Eine Verbindung der arsenigen Säure mit Platin wurde von Simon (Pogg. Ann. 40, 441) erhalten durch Fällung von Platinchlorid mit einer ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure als gelber, beim Trocknen lauchgrün werdender Niederschlag, den er für ein Doppelsalz von Platinarsenit mit Chlorammonium hält. Von Kalilauge wird das Platinarsenit nicht angegriffen; in Cyankalium ist es löslich, die Lösung ist farblos und zeigt die bekannten Reactionen des Platindoppeleyanürs. Beim Glühen entweicht arsenige Säure; es hinterbleibt unreines schwammiges Platin mit einem bedeutenden Gehalt von metallischem Arsen.

Einwirkung auf Palladiumsalze. Lässt man in eine schwach angesäuerte Chlorpalladiumlösung eine solche von saurem arsenigsaurem Kalium einfließen, so entsteht ein hellgelber flockiger Niederschlag von Palladiumarsenit. Das Filtrat reagirt sauer; man erhält aus demselben beim Neutralisiren einen dem obigen analog zusammengesetzten Körper. Die Einwirkung auf Chlorpalladium erfolgt im Sinne der Gleichung:  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{PdCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + 2\text{HCl} + \text{PdO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ . Zur Analyse wurde über das bei 110° getrocknete Salz Chlor geleitet, das Arsen als Sulfid bestimmt

und zu dem in Wasser gelösten Rückstand (nach der Reduction zu Chlorür) eine Auflösung von Cyanquecksilber hinzugefügt. Dann wurde längere Zeit erwärmt, bis der Blausäuregeruch verschwunden war. Das abgeschiedene Palladiumcyanür glühte man anfangs über dem Gebläse, bis das Cyan sich gänzlich zersetzt hatte; darauf wurde das Glühen im Wasserstoffstrom fortgesetzt und nach Wegnahme der Lampe, um einer Absorption seitens des Palladiums vorzubeugen, das Wasserstoffgas abgesperrt und das erhaltene Metall gewogen.

Analyse: Ber. für  $\text{PdO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ .

Procente: Pd 31.65, 2As 44.57, 5O 23.78.

Gef. » » 31.70, » 44.39, » 23.91.

Das Palladiumarsenit hat in physikalischer wie chemischer Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen arsenigsauren Platin. Mit Cyankalium erhält man eine farblose Lösung, welche durch Säuren gelblich gefärbt wird, ohne dass die Ausscheidung eines Niederschlags erfolgt.

Einwirkung auf Chromsalze. Wird eine verdünnte Lösung von Chromsulfat mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von saurem arsenigsaurem Kalium zusammengebracht, so tritt auch bei anhaltendem Kochen eine sichtbare Veränderung nicht ein. Wendet man dagegen concentrirte Lösungen an, so fällt, wenn dieselben längere Zeit hindurch auf  $100^\circ$  erhalten werden, eine beträchtliche Menge eines dunkelgrünen Körpers nieder, welcher sich als ein Gemenge von Chromarsenit und arseniger Säure erweist. Die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums verläuft im Sinne folgender Gleichung:  

$$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$

Durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde das Arsenit gereinigt. Die Analyse wurde in der Weise vorgenommen, dass in die salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und im Filtrat das Chrom mittels Ammoniaks gefällt wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ .

Procente: 2Cr 29.19, 2As 42.76, 3O<sub>2</sub> 28.05.

Gef. » » 29.45, » 42.31, » 28.24.

In Säuren ist das Chromarsenit unzersetzt löslich, ebenso in Kalilauge und zwar sowohl im frisch gefällten Zustande als bei erhöhter Temperatur getrocknet. Ammoniak bleibt ohne Einwirkung. Beim Glühen entweicht Arsenigsäureanhydrid und im Rückstand hinterbleibt arsenfreies Chromoxyd.

Einwirkung auf Uransalze. Wird saures Kaliumarsenit einer Uranyl-nitratlösung zugesetzt, so fällt ein hellgelber Körper nieder, welcher die Zusammensetzung:  $\text{UO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$  besitzt und bei  $110^\circ$  getrocknet ein staubartiges Pulver von hohem Volumgewichte darstellt. In Ammoniak ist das Uranarsenit unlöslich, selbst in frisch



gefülltem Zustande. Ebenso löst Kalilauge es nur ganz unvollkommen. Bei starkem Erhitzen nimmt das Salz vorübergehend eine dunklere Farbe an. Säuren nehmen es unzersetzt auf. Durch Glühen wird der Körper zersetzt. Es sublimirt arsenige Säure, während ein schwarzer, schwammiger, arsenhaltiger Rückstand bleibt, wahrscheinlich Uranoxyduloxyd. Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz mit gelbem Schwefelammonium wiederholt digerirt und die vereinigten Mengen eine Stunde lang bis nahezu 100° erhitzt unter Ersatz des sich verflüchtigenden Schwefelammoniaks. Durch diese Operation wird das anfänglich gefällte Uranoxydsulfid in ein Gemenge von Oxydul und Schwefel verwandelt. Im Filtrat wurde das Arsen als Sulfid bestimmt, der Filterinhalt an der Luft geröstet und durch Glühen im Wasserstoffstrom in reines Oxydul übergeführt.

Analyse: Ber. für  $UO_2 \cdot As_2O_3$ .

Procente: U 51.06, 2 As 31.91, 5 O 17.03.

Gef. » » 51.12, » 31.87, » 17.01.

Einwirkung auf Aluminiumsalze. Eine kalt gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Aluminium wird von saurem arsenigsaurem Kalium gallertartig gefällt, und zwar verläuft die Reaction gemäss der Gleichung:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O = K_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + 2H_2SO_4$ . Zur quantitativen Bestimmung der Componenten des Aluminiumarsenits wurde das Arsen durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung gefällt und im Filtrat das Aluminium durch Ammoniak niedergeschlagen.

Analyse: Ber. für  $Al_2O_3 \cdot As_2O_3$ .

Procente: 2 Al 17.97, 2 As 49.86, 3 O 32.17.

Gef. » » 17.92, » 49.77, » 32.31.

Beim Glühen zersetzt sich das arsenigsaure Aluminium unter Entwicklung von arseniger Säure. Natronlauge und Säuren nehmen es leicht und unzersetzt auf. Siedendes Wasser löst ebenfalls nicht unbedeutende Mengen desselben. Von Thorey (Russische Zeitschrift Pharm. 10, 321) wurde eine Verbindung des Aluminiums mit arseniger Säure durch Wechselersetzung von schwefelsaurer Thonerde und arsenigsaurem Baryt dargestellt; dieselbe stellte wohlausgebildete Rhombendodekaëder dar. Nach demselben Autor zersetzt sich dieses Salz, wenn seine Lösung bei 70° bis auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volums eingeengt wurde, unter Abspaltung von Arsenigsäureanhydrid, während im Filtrate basisch arsenigsaures Aluminium gelöst blieb.

Einwirkung auf Eisenoxydsalze. Wird Ferrosulfat mit saurem arsenigsaurem Kalium gefällt, so erhält man einen grünlich-weissen Niederschlag, welcher an der Luft oberflächliche Oxydation unter Braunfärbung erleidet. Das Auswaschen ist daher nach Möglichkeit bei Luftabschluss mit ausgekochtem Wasser und das Trocknen in einer indifferenten Gasatmosphäre vorzunehmen. Die Einwirkung



des sauren Kaliarsenits auf Ferrosulfat geht im Sinne nachstehender Gleichung vor sich:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + FeSO_4 = FeO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + K_2SO_4$ . Frisch gefällt löst sich das Ferroarsenit in Ammoniak. Kalihydrat spaltet unreines Eisenoxyhydrat ab; von Säuren wird es nicht zersetzt. Der Gang der Analyse war der, dass aus der salzsauren Lösung des Arsenits durch Schwefelwasserstoff das Arsen ausgefällt und im Filtrate das Eisen als Oxyd bestimmt wurde.

Analyse: Ber. für  $FeO \cdot As_2O_3$ .

Procente: Fe 20.74, 2As 55.56, 2O<sub>2</sub> 23.70.

Gef. » » 20.55, » 56.10, » 23.35.

Von Cyankalium wird das Ferroarsenit auffallenderweise nicht verändert, obwohl sonst gerade das Eisen besondere Neigung zeigt, sich mit Cyan und dessen Alkaliverbindungen zu vereinigen und sogar in metallischem Zustande einer Lösung von Cyankalium Cyan entzieht. Beim Glühen tritt Zersetzung ein, indem sich die ganze Masse schwärzt; es sublimirt Arsenigsäureanhydrid. Uebergiesst man den schwarzen Körper mit Salzsäure, so wird Arsenwasserstoff entwickelt, derselbe besteht demnach lediglich aus Arseneisen.

Einwirkung auf Eisenoxydsalze. Wird eine Lösung von Ferrichlorid mit saurem arsenigsauren Kalium versetzt, so fällt ein gelber Körper nieder, welcher an der Luft in feuchtem Zustand die Farbe des Eisenoxydhydrats annimmt. Die Einwirkung auf Eisenchlorid erfolgt gemäss der Gleichung:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O = 2KCl + Fe_2O_3 \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + 4HCl$ . Zur Analyse wurde die bei 130° getrocknete Substanz (nach wiederholter Reinigung aus Salzsäure) mit Kaliumpolysulfid geschmolzen, das Eisen als Oxyd und das Arsen als Sulfid bestimmt.

Analyse: Ber. für  $Fe_2O_3 \cdot As_2O_3$ .

Procente: 2 Fe 31.28, 2 As 41.90, 3 O<sub>2</sub> 26.82.

Gef. » » 31.20, » 41.93, » 26.87.

Kalilauge und Ammoniak wirken auf das Ferriarsenit in derselben Weise ein, wie auf das Oxydulsalz. Beim Glühen wird ebenfalls ein schwarzer Rückstand erhalten, welcher mit Säuren Arsenwasserstoff entwickelt.

Einwirkung auf Nickelsalze. Lässt man saures arsenigsaures Kalium in eine verdünnte Nickelnitratlösung einfließen, so entsteht ein hellgrüner Niederschlag von basischem Nickelarsenit. Das Filtrat reagirt stark sauer und liefert beim Neutralisiren mit Ammoniak ein Salz von gleicher Zusammensetzung. Die Einwirkung auf Nickelnitrat verläuft in folgender Weise:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3Ni(NO_3)_2 + 2H_2O = 3NiO \cdot 2As_2O_3 + 2KNO_3 + 4HNO_3$ . Zur Analyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz mit Salpetersäure oxydirt, das Arsen

als arsensaure Ammoniakmagnesia abgeschieden und im Filtrat das Nickel als Oxydul bestimmt.

Analyse: Ber. für  $3 \text{NiO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ .

Procente: 2 As<sub>2</sub> 48.40, 3 Ni 28.36, 9 O 23.24.

Gef. » » 48.28, » 28.40, » 23.32.

Das dreibasische Nickelarsenit löst sich in Ammoniak auf, ohne eine Doppelverbindung von bestimmtem Charakter zu bilden. In der Rothglühhitze wird der Körper zerlegt, ein Theil der arsenigen Säure entweicht, ein anderer wird zu Arsen reducirt, wodurch die Masse eine schwarze Farbe annimmt. Erhitzt man weiter, so färbt sich der Rückstand wieder grün unter Bildung von basisch arsensaurem Nickel. Ein Nickelarsenit von obiger Zusammensetzung erhielt Girard (Compt. rend. 84, 918) durch Einwirkung des basischen Kaliumarsenits ( $2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ) auf Nickelsalze bei Gegenwart von Ammoniaksalzen.

Einwirkung auf Kobaltsalze. Bei der Fällung von Kobaltoxydalsalzen mit saurem essigsäurem Kalium erhält man ein dem dreibasischen Nickelarsenit genau entsprechendes Kobaltarsenit. Die Einwirkung auf salpetersaures Kobaltoxydul lässt sich durch die Gleichung interpretiren:  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KNO}_3 + 4 \text{HNO}_3 + 3 \text{CoO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Die Methode der Analyse war folgende: Nach der Oxydation der bei  $110^\circ$  getrockneten Verbindung mit Salpetersäure wurde ein grosser Ueberschuss von Kalihydrat hinzugefügt und in die gelinde erwärmte Flüssigkeit Chlor eingeleitet, bis der Niederschlag vollkommen schwarz geworden war. Das Kobalt-sesquioxyd wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt und im Filtrat das Arsen als arsensaure Magnesia bestimmt.

Analyse: Ber. für  $3 \text{CoO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ .

Procente: 3 Co 28.36, 2 As<sub>2</sub> 48.40, 9 O 23.24.

Gef. » » 28.14, » 48.03, » 23.33.

Derselbe Körper wurde von Girard (Compt. rend. 84, 918) aus Kobaltnitrat durch Einwirkung von basisch arsenigsaurem Kalium in Anwesenheit von Ammonsalzen dargestellt. In concentrirter Kalilauge ist er mit blauer Farbe zu kobaltsaurem Kalium löslich. Ammoniak nimmt ihn mit braunrother Farbe auf; Cyankalium bildet eine gelbrothe Lösung.

Einwirkung auf Manganoxydalsalze. Aus einer verdünnten Mangansulfatlösung fällt bei Zusatz von saurem arsenigsaurem Kalium ein schneeweisser käsiger Körper nieder, dessen Entstehung folgende Gleichung versinnlicht:  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{MnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Der Luft ausgesetzt, wird der Niederschlag schnell rosenroth und bei längerer Einwirkung braun. Das Auswaschen und Trocknen des Manganarsenits muss daher unter denselben Cautelen, wie bei dem Ferroarsenit geschehen. Zur Analyse



wurde die Substanz bei 130° getrocknet, mit Kaliumpolysulfid geschmolzen und beide Componenten als Sulfide bestimmt.

Analyse: Ber. für 3 MnO. 2 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: 3 Mn 27.04, 2 As<sub>2</sub> 49.34, 9 O 23.62.

Gef. » » 26.93, » 49.51, » 23.56.

Denselben Körper erhielt J. Stein (Ann. d. Chem. 74, 218) durch Fällen von Manganoxydullösung mittels einer ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure. Von Kalilauge, Ammoniak und Cyankalium wird das Manganarsenit nicht verändert. Beim Glühen erhält man ein Sublimat von arseniger Säure; der Rückstand ist anfangs schwarz, wird bei fortgesetztem Erhitzen aber gelb und besteht nun zum Theil aus arsensaurem Manganoxydul.

Einwirkung auf Magnesiumsalze. Lässt man in eine concentrirte Magnesiumsulfatlösung tropfenweise saures arsenigsaures Kalium einfließen, so entsteht der Körper: 3 MgO. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Grund der Reaktionsgleichung:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3MgSO_4 + 2H_2O = 3MgO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ . Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass aus der salzsauren Lösung Arsensulfid durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, das Filtrat ausgekocht und darin das Magnesium als phosphorsaure Ammoniummagnesia gefällt wurde.

Analyse: Ber. für 3 MgO. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: 3 Mg 22.64, 2 As 47.16, 3 O<sub>2</sub> 30.20.

Gef. » » 22.86, » 46.94, » 30.20.

Ein Magnesiumarsenit von obiger Zusammensetzung erhielt Stein (Ann. d. Chem. 74, 218) durch Fällung von Magnesiumammoniumdoppelsalzen in ammoniakalischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von arseniger Säure, im Gegensatz zu Bloxam (Journ. of the Chem. Soc. 15, 281), welcher unter denselben Versuchsbedingungen den Körper: 2 MgO. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O erhalten haben will. — In siedendem Wasser ist das Magnesiumarsenit reichlich löslich. Beim Glühen sublimirt arsenige Säure, während gleichzeitig arsensaures Salz entsteht. Kalilauge und Ammoniak wirken nur unvollkommen ein, ebenso wird Magnesiumarsenit von Säuren unzersetzt gelöst.

Einwirkung auf Zinksalze. Wird Zinksulfat mit saurem arsenigsaurem Kalium behandelt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag auf Grund der Gleichung:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3ZnSO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + 3ZnO \cdot As_2O_3 + As_2O_3$ . Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Arsenit in Kalilauge gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Sulfatlösung abfiltrirt, das Arsen mittels Salzsäure daraus gefällt und das Zink als Oxyd gewogen.

Analyse: Ber. für 3 ZnO. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: 3 Zn 44.21, 2 As 34.01, 3 O<sub>2</sub> 21.78.

Gef. » » 44.17, » 34.24, » 21.59.



Von Ammoniak wird das Zinkarsenit leicht gelöst, ebenso von dessen Salzen unter Ammoniakentwicklung. Lässt man die ammoniakalische Lösung langsam verdunsten, so erhält man es in gut ausgebildeten nadelförmigen Krystallen. Ein Zinkarsenit von gleicher Zusammensetzung stellte Bloxam (loc. cit.) dar, indem er eine ammoniakalische Lösung von Zinksulfat in Chlorammonium mit gesättigter wässriger arseniger Säure fällte. In Säuren ist das Zinkarsenit unzersetzlich. Aus dem bei der doppelten Umsetzung zwischen Zinksulfat und saurem arsenigsaurem Kalium erhaltenen Filtrate lässt sich bei der Neutralisation der infolge der Reaction gebildeten freien Schwefelsäure dasselbe dreibasische Arsenit abscheiden.

Einwirkung auf Cadmiumsalze. Setzt man zu Cadmiumsulfatlösung saures arsenigsaures Kalium hinzu, so wird ein schleimiger weisser Körper gefällt. Bei 120° getrocknet stellt er ein schweres Pulver dar, welches aus einem Gemenge von arsenigsaurem Cadmium und arseniger Säure besteht. Zur Reinigung wurde das Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder ausgefällt. Die Einwirkung auf schwefelsaures Cadmium erfolgt gemäss der Gleichung:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2CdSO_4 + H_2O = 2CdO \cdot As_2O_3 + As_2O_3 + K_2SO_4 + H_2SO_4$ , ist also der auf Kupfersalze ganz entsprechend. Der Gang der Analyse war der, dass aus der oxydirten Lösung des Arsenits das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt, im Filtrat das Cadmium als Sulfid abgeschieden wurde.

Analyse: Ber. für  $2CdO \cdot As_2O_3$ .

Procente: 2Cd 49.33, 2As 38.03, 5O 17.64.  
Gef.       "       " 49.06,       " 32.88,       " 18.06.

Das Cadmiumarsenit wird von Alkalien nicht angegriffen; Säuren lösen es unzersetzt auf. Beim Glühen entweicht Arsenigsäureanhydrid, während arsenhaltiges Cadmiumoxyd zurückbleibt.

Einwirkung auf Baryumsalze. Bei der Einwirkung von saurem Kaliumarsenit auf Baryumnitratlösung entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Erst bei überschüssigem Kalisalze und concentrirter Baryumsalzlösung ist die Fällung eine bleibende. Das Baryumarsenit entsteht auf Grund der Gleichung  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + Ba(NO_3)_2 = 2KNO_3 + BaO \cdot 2As_2O_3$ . In Wasser ist die Verbindung in hohem Grade löslich; man bedient sich zum Auswaschen daher zweckmässig des verdünnten Alkohols. Zur Analyse wurde aus der salzsauren Lösung des Salzes das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt, im Filtrat das Baryum durch Schwefelsäure niedergeschlagen.

Analyse: Ber. für  $BaO \cdot 2As_2O_3$ .

Procente: Ba 24.95, 2As<sub>2</sub> 54.64, 7O 20.41.  
Gef.       "       " 24.73,       " 54.28,       " 20.99.

## Darstellung der bei der Einwirkung des sauren arsenig-

| Zusammensetzung                                         | Darstellungsweise                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$    | aus $\text{HgNO}_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$                                                                                                                                                                                                                                  |
| 2. $2 \text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$           | aus $\text{CuSO}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } Auftreten freier Schwefelsäure<br>aus $\text{CdSO}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . }<br>aus $\text{HgCl}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } Bildung freier Salzsäure  |
| 3. $2 \text{CdO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 4. $2 \text{HgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 5. $2 \text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$           | aus $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Bildung freier Essigsäure                                                                                                                                                                        |
| 6. $3 \text{Au}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$  | aus $\text{AuCl}_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Bildung freier Salzsäure                                                                                                                                                                                                       |
| 7. $3 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$  | aus $\text{AgNO}_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Bildung freier Salpetersäure                                                                                                                                                                                                   |
| 8. $3 \text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$           | aus $2 \text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$                                                                                                                                                                                 |
| 9. $3 \text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$           | aus $\text{MgSO}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . }<br>aus $\text{ZnSO}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } Bildung freier Schwefelsäure                                                                                                               |
| 10. $3 \text{ZnO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 11. $5 \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$      | aus $\text{SnCl}_4 + \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Bildung freier Salzsäure                                                                                                                                                                                                           |
| 12. $5 \text{TiO}_2 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$      | aus $\text{TiO} \cdot \text{SO}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Bildung freier Schwefelsäure                                                                                                                                                                                    |
| 13. $\text{PtO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$          | aus $\text{PtCl}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . }<br>aus $\text{PdCl}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } Bildung freier Salzsäure<br>aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ .                      |
| 14. $\text{PdO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 15. $\text{UO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 16. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ | aus $\text{FeCl}_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . }<br>aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } Auftreten freier Schwefelsäure<br>aus $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } |
| 17. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 18. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 19. $\text{FeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$            | aus $\text{FeSO}_4$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$                                                                                                                                                                                                                                  |
| 20. $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$            | aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$                                                                                                                                                                                                                       |
| 21. $3 \text{CoO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$        | aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . }<br>aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } Bildung freier Salpetersäure                                                                                         |
| 22. $3 \text{NiO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 23. $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$        | aus $\text{CaCl}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Bildung freier Salzsäure                                                                                                                                                                                                       |
| 24. $3 \text{SrO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$        | aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . Bildung freier Salpetersäure                                                                                                                                                                                        |
| 25. $3 \text{MnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$        | aus $\text{MnCl}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . }<br>aus $\text{SnCl}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$ . } Bildung freier Salzsäure                                                                                                                   |
| 26. $3 \text{SnO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3$        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

## sauren Kaliums auf Metallsalze erhaltenen Resultate.

|                                                                                                                                                                                                                                           | Erhalten                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| gelbliche, am Licht sich zersetzende Masse                                                                                                                                                                                                | von Berzelius ohne Analyse angedeutet.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| grünes Pulver<br>weisses unkrystallin. Pulver<br>gelblichweisse am Licht zersetzliche Masse<br>weisser Körper                                                                                                                             | von Bloxam auf demselben Wege erhalten.<br>von Berzelius ohne Analyse angedeutet.<br>nach Filhol entsteht das Salz: $PbO \cdot As_2O_3$ (ohne Analyse).                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| purpurrothes Pulver, am Licht und beim Erwärmen sich schwärzend<br>gelbe mikroskopische Nadeln, am Licht zersetzt<br>weisser Körper<br><br>weisses Pulver<br>krystallin. weisse Masse                                                     | von Filhol, Bloxam, Pasteur, Kühn etc. auf verschiedenen Wegen erhalten.<br>von Streng aus alkalischer Bleioxydlösung mit Kaliumarsenit erhalten, von Kühn aus basisch essigsaurem Bleioxyd und wässriger arseniger Säure.<br>von Stein aus ammoniak. Lösung von $MgSO_4$ in $NH_4Cl$ mit arsenigsaurem Ammoniak dargestellt.<br>von Bloxam aus ammoniak. Lösung von $ZnSO_4$ in $NH_4Cl$ mit wässriger arseniger Säure erhalten. |
| gelbweisse Masse<br>weisser krystallin. Körper                                                                                                                                                                                            | von Berzelius wird ein Zinnarsenit ohne Analyse erwähnt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| } hellgelbe Masse                                                                                                                                                                                                                         | von Simon ohne Analyse erwähnt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| rostgelbes Pulver<br>weisser Körper<br><br>dunkelgrüne in KOH lösliche Masse                                                                                                                                                              | von Thorey wird ein Aluminiumarsenit ohne Analyse erwähnt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| grünlichweisser Körper, an der Luft braun werdend                                                                                                                                                                                         | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| weisser Körper, in viel Wasser löslich                                                                                                                                                                                                    | —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| amethystfarbenes Pulver<br>hellgrüner Körper<br>} weisses Pulver, in viel Wasser löslich<br>weiss, an der Luft rosa bis braun werdend<br>gelblichweisse Masse, wird von Säuren und Alkalien unter Ausscheidung von metall. Arsen zersetzt | } von Girard aus den Oxydulsalzen mit basischem Kaliumarsenit erhalten bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen.<br>—<br>von Stein aus Manganoxydulsalzen mittels ammoniak. Lösung von arseniger Säure erhalten.<br>von Berzelius wird ein Zinnoxidularsenit ohne Analyse angedeutet                                                                                                                                                    |



Beim Glühen und bei der Einwirkung von Alkalien verhält das Baryumarsenit sich analog dem Magnesiumsalze.

**Einwirkung auf Strontiumsalze.** Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Strontiumnitrat und saurem arsenigsauren Kalium erhält man einen flockigen Niederschlag, dessen Entstehung aus nachstehender Gleichung hervorgeht:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + 3Sr(NO_3)_2 + 2H_2O = 3SrO \cdot 2As_2O_3 + 2KNO_3 + 4HNO_3$ .

Neutralisirt man das Filtrat, so scheidet sich ein ebenso zusammengesetztes Arsenit aus. Der Körper ist wie das Baryumsalz in Wasser erheblich löslich, man bewerkstelligt daher auch hier das Auswaschen am besten durch Alkohol. Die Analyse wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei dem Baryumsalz.

Analyse: Ber. für  $3SrO \cdot 2As_2O_3$ .

Procente: 3Sr 37.10,  $2As_2$  42.49, 9O 20.41.

Gef. » » 37.15, » 42.31, » 20.54.

In physikalischer und chemischer Hinsicht gleicht das bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf salpetersaures Strontium erhaltene Strontiumarsenit völlig dem Baryumsalze.

**Einwirkung auf Calciumsalze.** Beim Füllen von Kalkwasser mit wässriger arseniger Säure erhält man nach Stein (Ann. d. Chem. 74, 218) wahrscheinlich zwei Salze:  $2CaO \cdot As_2O_3$  und  $3CaO \cdot 2As_2O_3$ . Wird eine concentrirte Chloreciumlösung mit saurem arsenigsauren Kalium behandelt, so scheidet sich ein dem eben beschriebenen Strontiumsalze ganz entsprechend zusammengesetztes arsenigsaures Calcium aus nach folgender Reactionsgleichung:  $3CaCl_2 + K_2O \cdot 2As_2O_3 + 2H_2O = 3CaO \cdot 2As_2O_3 + 2KCl + 4HCl$ . Zur Analyse wurde das Arsenit in Salzsäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, das neutralisirte Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und das Oxalat in das Oxyd übergeführt.

Analyse: Ber. für  $3CaO \cdot 2As_2O_3$ .

Procente: 3Ca 21.27,  $2As_2$  53.18, 9O 25.55.

Gef. » » 21.13, » 53.22, » 25.65.

Hinsichtlich des Verhaltens gegen chemische und physikalische Einflüsse ist dasselbe wie bei dem Baryum- und Strontiumarsenit zu bemerken.

196. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss der  
fetten Amidoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen am 19. März.)

(Eingegangen am 12. April.)

I. Amidopropylmethylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \text{C}_2\text{H}_5$ .

Die Darstellung der Base aus Isonitrosoäthylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \text{C}_2\text{H}_5$ , sowie ihr Verhalten ist bereits früher<sup>1)</sup> von S. Gabriel und G. Pinkus beschrieben worden. An dieser Stelle sei noch Folgendes nachgetragen.

1. Verhalten der freien Base.

Zur Berichtigung der früheren Angabe sei zunächst angeführt, dass salzsaures Amidopropylmethylketon nicht erst beim Erwärmen, sondern schon nach kurzem Stehenlassen auch in der Kälte Fehling'sche Lösung reducirt. —

Wenn man eine Lösung von salzsaurem Amidoaceton mit Alkali übersättigt und dann mit Dampf destillirt, so lassen sich, wie früher gezeigt worden ist, im Destillat nur Spuren von Amidoaceton und keine nennenswerthen Mengen von Dimethylpyrazin, dem Oxydationsproduct jener Base, nachweisen.

Anders liegen die Verhältnisse beim Amidopropylmethylketon: wird eine mit Alkali übersättigte Lösung seines Chlorhydrates mit Dampf abgeblasen, so findet sich im Destillat sowohl die ursprüngliche Base als auch ihr Oxydationsproduct, das Dimethyldiäthylpyrazin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$  vor. Man isolirt sie wie folgt: Das alkalisch reagirende Destillat wird mit Salzsäure stark übersättigt, wobei es eine gelbe Farbe annimmt, die beim Erhitzen verschwindet; destillirt man jetzt im Vacuum ab, so bleibt, wie bereits früher erwähnt, salzsaures Amidopropylmethylketon zurück, während im Destillat Dimethyldiäthylpyrazin enthalten ist; es krystallisirt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, beim Einstellen des Destillates in Eiswasser als Hydrat aus, lässt sich mit Aether ausziehen, siedet nach dem Trocknen mit Kali bei  $210\text{--}212^\circ$  unter 750 mm Druck (Treadwell giebt  $215\text{--}217^\circ$  an), liefert in concentrirter wässriger Lösung mit Silbernitrat sowie mit Bromwasser krystallinische Fällungen und zeigt auch im Uebrigen die früher von Treadwell angegebenen Eigenschaften. Die Lösung der reinen Pyrazinbase ist neutral gegen Lakmus.

Auch ohne Wasserdampfdestillation gewinnt man direct aus dem salzsauren Amidopropylmethylketon das Dimethyldiäthylpyrazin, wenn die concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit festem Kali versetzt, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2208.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2202.



aufschwimmende Oel mit Aether ausgezogen und fractionirt wird; der bei 208—212° übergehende Antheil enthält das genannte Pyrazin, ist aber nicht rein, da er Lakmus stark bläut; zur Reinigung wird das gelbliche Oel mit etwa 8 Th. Wasser durchgeschüttelt, wobei es zu einem Brei des Hydrates erstarrt, den man absaugt und 1—2 Stunden an der Luft auf Thon trocknet und dann durch Erwärmen mit starker Kalilauge in die wasserfreie Base verwandelt.

Am bequemsten und vortheilhaftesten bereitet man das Dimethyldiäthylpyrazin auf demselben Wege, der früher für die Darstellung des Dimethylpyrazins angegeben worden ist; man übersättigt die bei der Behandlung von Isonitrosopropylmethylketon mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erhaltene Flüssigkeit unter Kühlung stark mit Alkali, fügt Quecksilberchlorid oder Kupfersulfatlösung hinzu und destillirt.

2. *Salzsaures Amidopropylmethylketon und Benzolsulfchlorid* geben, wenn man sie unter Zusatz verdünnter Kalilauge schüttelt, allmählich eine klare Lösung, aus welcher durch Säure ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 121° gefällt wird. Der Schwefelgehalt desselben stimmt auf das erwartete Benzolsulfamidopropylmethylketon,  $C_6H_5SO_2NHCH(C_2H_5)COCH_3$ :

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}NSO_2$ .

Procente: S 13.3.

Gef. » » 13.4

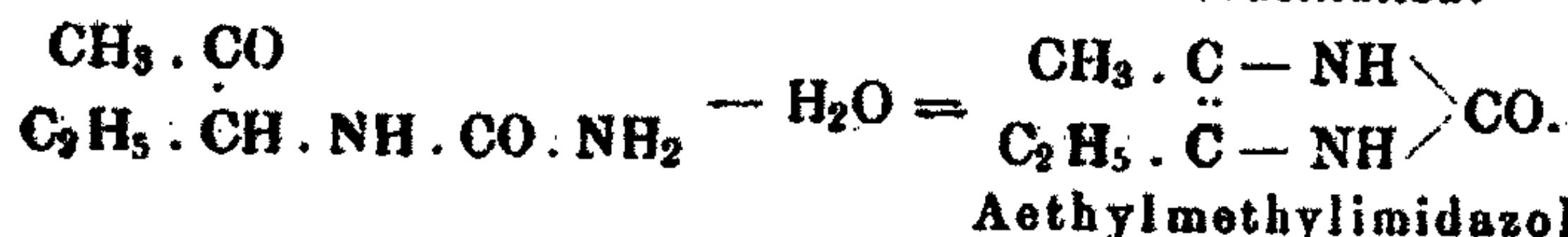
3. *Salzsaures Amidopropylmethylketon und Kaliumcyanat* werden im Gewichtsverhältniss 5 : 3 in Wasser gelöst und aufs Wasserbad gestellt; die Flüssigkeit schäumt bald auf und geseht zu einem gelblichen Krystallbrei, der nach dem Auswaschen aus siedendem Wasser in farblosen Blättchen anschießt. Sie färben sich bei 150° hell bräunlichgelb und schmelzen bei 270° unter Zersetzung. Ihre Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2O$ .

Procente: C 57.1, H 7.9.

Gef. » » 75.0, » 8.0.

Der Körper ist also um 1 Molekül Wasser ärmer, als der erwartete Harnstoff und besitzt daher voraussichtlich die Constitution:



Aethylmethylimidazon.

Ueber analoge Versuche mit  $\omega$ -Amidoacetophenon vgl. H. Rupe, diese Berichte 27, 582.

4. *Salzsaures Amidopropylmethylketon und Rhodankalium* lassen, wenn man ihre wässrige Lösung auf dem Wasserbade völlig eintrocknet und die entstandene Kruste mit kaltem Wasser verreibt, einen Rückstand, der nach dem Auswaschen aus siedendem Wasser in

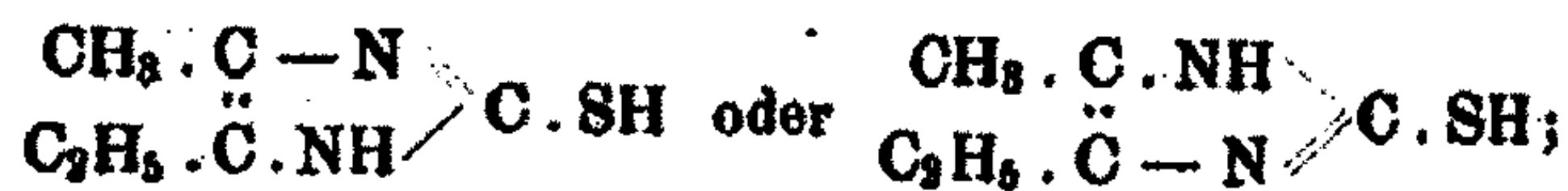


gelblichen Blättchen krystallisirt, welche bei 275° dunkler werden, bei 320° noch nicht schmelzen, intensiv bitter schmecken und sich in fixen Alkalien lösen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2S$ .

Procente: S 22.5.  
Gef. » » 22.4.

Der Körper ist im Hinblick auf die analogen Umsetzungen des Amidoacetons als



d. h. als  $\alpha\beta$ - oder  $\beta\alpha$ -Aethylmethylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan zu bezeichnen.

Die Base lässt sich ähnlich der aus Amidoaceton erhältlichen Verbindung durch Salpetersäure sehr leicht oxydiren, doch werden im vorliegenden Falle nur geringe Mengen eines definirten Productes gewonnen. Zweckmässiger dient als Oxydationsmittel eine alkoholische Lösung von Aethylnitrit, mit welcher die Base sehr lebhaft unter Entwicklung von Stickstoffoxyd reagirt; man setzt das Aethylnitrit so lange allmählich unter Erwärmen hinzu, bis der bittere Geschmack des Schwefelkörpers verschwunden ist, verjagt den Alkohol, löst den hinterbliebenen Syrup mit Wasser, kocht mit Baryumcarbonat, filtrirt vom ausgeschiedenen Harz ab, entfärbt die bräunliche Lösung durch Thierkohle, fällt den gelösten Baryt durch die eben nöthige Schwefelsäuremenge aus und dampft das Filtrat mit Salzsäure ein, wobei ein Syrup zurückbleibt; aus der Lösung des letzteren lassen sich durch fractionirte Fällung mit Pikrinsäure resp. Goldchlorid wohlcharakterisirte Salze niederschlagen, wenn man die zuerst ausfallenden, schmierigen Producte entfernt. Das auf diesem Wege gewonnene Pikrat,  $C_6H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , schießt aus 50 proc. Alkohol in schönen, gelben Nadeln an und schmilzt bei 155—158°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N_5O_7$ .

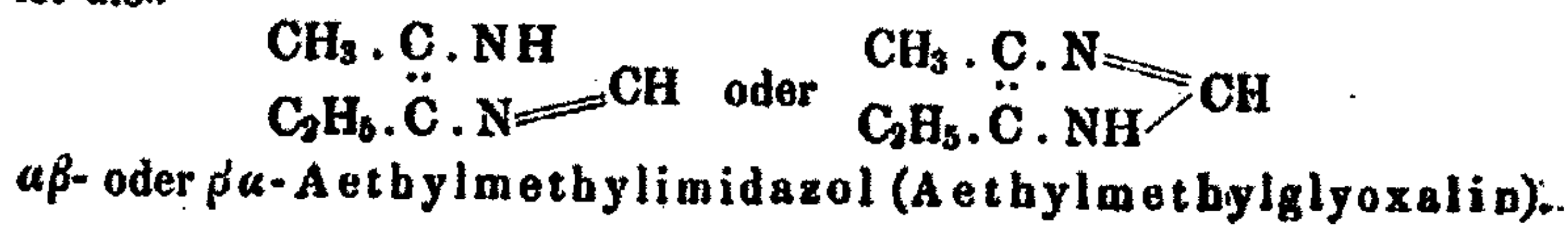
Procente: C 42.5, H 3.8.  
Gef. » » 42.5, » 4.0.

Das Goldsalz,  $C_6H_{10}N_2 \cdot HAuCl_4$ , tritt in ziemlich schwer löslichen Schuppen auf, sintert bei 162° und ist bei 167° völlig geschmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_2AuCl_4$ .

Procente: Au 43.8.  
Gef. » » 43.3.

Die bei der Oxydation der Mercaptoverbindung entstandene Base ist also



Das Ausgangsmaterial für die vorstehend beschriebenen Verbindungen hat das Amidopropylmethylketon  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$  gebildet, welches, wie in der früheren Arbeit erwähnt worden ist, durch Reduction des aus Aethylacetessigester erhältlichen Isonitrosopropylmethylketons  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{C}_2\text{H}_5$  gewonnen wird.

Nun bildet sich nach den Angaben von Claisen und Manasse<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Methylpropylketon ein Isonitrosoketon, welches nach Ansicht der genannten Autoren mit dem vorher erwähnten Isonitrosoketon nicht identisch ist, sondern sehr wahrscheinlich die Constitution  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NOH}$  besitzt, da, wie anderweitige Versuche gezeigt haben, die Methylgruppe sehr viel reactionsfähiger ist und ihren Wasserstoff leichter austauscht als die Methylengruppe. Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Isomeren ergeben sich aus folgender Tabelle:

|                                                                               | Schmp. | Osazon          | Glyoxim     |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------|-------------|
| $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NOH}$                 | 48—51° | Schmp. 162—163° | Schmp. 168° |
| $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ | 53—55° | » 166—168°      | » 170°      |

Wir haben Hrn. stud. G. Kalischer veranlasst, das nach Claisen und Manasse bereitete Isonitrosoketon zur Amidverbindung zu reduciren und mit letzterer dieselben Umsetzungen vorzunehmen, die wir im Vorangehenden mit dem Amidopropylmethylketon durchgeführt haben. Dabei hat sich ergeben, dass die aus den beiden verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Producte im Aussehen und Schmelzpunkt durchaus übereinstimmen. Endgültig wird sich die Frage nach der Identität der beiden Isonitrosoketone durch die Untersuchung der aus den Amidoketonen erhältlichen Pyrazine entscheiden lassen: denn das aus dem Amidopropylmethylketon,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ , darstellbare Diäthylmethylpyrazin wird voraussichtlich Pyrazintetracarbonsäure ergeben, während das Propylamidomethylketon,  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ , zu einem Dipropylpyrazin und schliesslich zu einer Pyrazindicarbonsäure führen muss. Hr. stud. G. Kalischer ist mit diesen Versuchen bereits beschäftigt.

## II. Derivate des Amidoacetons.

### 1. Verhalten des Methylimidazolylmercaptans.

Die genannte Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_4\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{matrix} \text{C}\cdot\text{SH}$ , welche sich, wie früher<sup>2)</sup> berichtet, sehr leicht aus salzsaurem Amidoaceton und Rhodankalium bereiten lässt, wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 220° allmählich völlig zerlegt; es tritt in reichlichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 526.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2203.



Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak neben Spuren einer pyridin-ähnlich riechenden flüchtigen Base auf. —

Während durch Salpetersäure die Mercaptanverbindung ziemlich glatt entschweifelt wird (l. c.), führt ihre Oxydation mit Bromwasser eine tiefgehende Spaltung herbei. Fügt man nämlich zu einer Lösung von 3 g Mercaptoverbindung in ca. 250 ccm siedendem Wasser allmählich Brom, so entsteht eine milchige Trübung, die beim Umschütteln verschwindet; die Bromfärbung bleibt erst bestehen, wenn etwa 27 g Brom zugesetzt sind. Dampft man die Lösung nun ein, so entweicht eine äusserst stechend riechende, zu Thränen reizende Substanz (Brom-aceton?). Der auf dem Wasserbade verbliebene Syrup wird durch aufgeschlämmtes Silberoxyd entbromt und das Filtrat vom Bromsilber durch Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft, wobei ein allmählich krystallinisch erstarrender Rückstand (0.7 g) verbleibt. In letzterem sind reichliche Mengen von Harnstoff enthalten, welcher durch Ueberführung in das schwer lösliche Oxalat  $2 \text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  Ber. C 22.9; H 4.8; Gef. C 23.0; H 4.9) nachgewiesen wurde.

## 2. Verhalten des Acetonylphthalimids<sup>1)</sup>.

In der Erwartung, aus dem Amidoaceton ein Mercaptol zu gewinnen, brachten wir eine Lösung des salzsauren Amidoacetons in stärkster Salzsäure mit Aethylmercaptan zusammen; allein es war weder nach längerem Stehenlassen des Gemisches in der Kälte noch nach 1 stündigem Erhitzen auf 100° eine schwefelhaltige Base nachzuweisen.

Dagegen erhält man ein Derivat des gewünschten Mercaptols auf folgendem Wege:

2 g Acetonylphthalimid in 10 ccm 90 procentiger Essigsäure werden mit Aethylmercaptan versetzt und unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt; das Gemisch trennt sich dabei in zwei Schichten und liefert, wenn das überschüssige Mercaptan verdunstet ist, einen Krystallbrei. Aus Alkohol schiesst die neue Substanz in farblosen, briefcouvertähnlichen Tafeln vom Schmelzpunkt 71—72° an, welche nach einer Schwefelbestimmung:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}_2\text{O}_2$ .

Procente: S 20.71.

Gef. » » 21.10.

Phthalimidoacetonäthylmercaptol  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{:N}\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CH}_3$  darstellen.

Bei dem Versuch, aus der Phthalylverbindung das Amidoacetonäthylmercaptol durch Kochen mit starker Salzsäure zu gewinnen,

<sup>1)</sup> Acetonylphthalimid  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$  ist bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung, im Vacuum unzersetzt destillirbar. Vgl. im Uebrigen diese Berichte 21, 2684 und 26, 2198.



wurde gleichzeitig mit der Phtalsäure Aethylmercaptan abgespalten und Amidoacetonchlorhydrat erhalten.

### III. Derivate des Diamidoacetons.

Das Diamidoaceton  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  ist von Rügheimer<sup>1)</sup> entdeckt worden, welcher es aus complicirten Condensationsproducten des Hippursäureesters, dem Dibenzamidodioxytetrol resp. dem Benzamidodioxypyrrrolin durch Spaltung gewonnen hat.

Wir haben einen anderen Weg zur Darstellung dieses Diamidoacetons eingeschlagen, auf welchem zunächst ein wohlcharakterisirtes Derivat der Base erhalten worden ist.

10 g Oxytrimethyldiphtalimid<sup>2)</sup>  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$  werden in 120 ccm Eisessig gelöst, auf das Wasserbad gestellt und allmählich mit einer Lösung von 4–5 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit wird sehr schnell grün und scheidet schon in der Hitze ein Krystallmehl ab; man lässt die Flüssigkeit sehr langsam erkalten, damit der Rest der Substanz sich ebenfalls als Krystallpulver abscheidet, während beim schnellen Erkalten ein schwer filtrirbarer Brei entsteht. Die neue Substanz besteht aus spitzrhombschen, wasserklaren Kryställchen vom Schmelzpunkt 264–268°; das Ausgangsmaterial schmilzt dagegen bei 205°.

Der Körper hat die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_5$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_5$ .

Procente: C 65.5, H 3.5.

Gef. » » 65.5, » 3.6.

ist also durch Austritt von  $\text{H}_2$  aus dem Oxytrimethyldiphtalimid entstanden und besteht aus

Diphtalimidoaceton  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ .

Er löst sich sehr schwer in den üblichen Lösungsmitteln.

In Folge seiner sehr geringen Löslichkeit lässt sich der Körper durch Salzsäure nur sehr schwierig in Phtalsäure und Diamidoaceton spalten: wir benutzten daher ein Gemisch von Eisessig und Salzsäure, welches jedoch nach 1½ stündigem Erhitzen auf 175° den Körper grösstentheils unverändert liess und ihn bei stärkerer Hitze (210°) tiefgehend unter Schwärzung und Bildung von Salmiak zerlegte.

Da sich nach älteren Erfahrungen die Phtalaminsäuren besser als die substituirten Phtalimide spalten lassen, haben wir das Diphtalimidoaceton in die zugehörige Säure übergeführt, indem wir es sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3328; Rügheimer und Mischel, ebenda 22, 1955; vergl. auch ebenda 25, 1563.

<sup>2)</sup> Goedeckemeyer, diese Berichte 21, 2689; Gabriel, ebenda 22, 224.

fein pulverisirten und durch Digestion mit 10 procentiger Kalilauge auf dem Wasserbade unter Umschwenken möglichst schnell lösten; aus der gelben, abgekühlten Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure zunächst ein zähes, sich zusammenballendes Harz aus. Die davon abgossene, farblose Flüssigkeit liess allmählich ein weisses Krystallpulver ausfallen, welches bei 105—107° schmolz, sich leicht in Ammoniak löste und offenbar die gewünschte Aminsäure,  $\text{CO} \cdot (\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$ , darstellt: denn ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab auf Zusatz von Silbernitrat eine körnige, hellgraue Fällung, welche 35 pCt. Silber, d. h. annähernd den auf ein Silbersalz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_7$ , berechneten Silbergehalt (34.4 pCt.) zeigte.

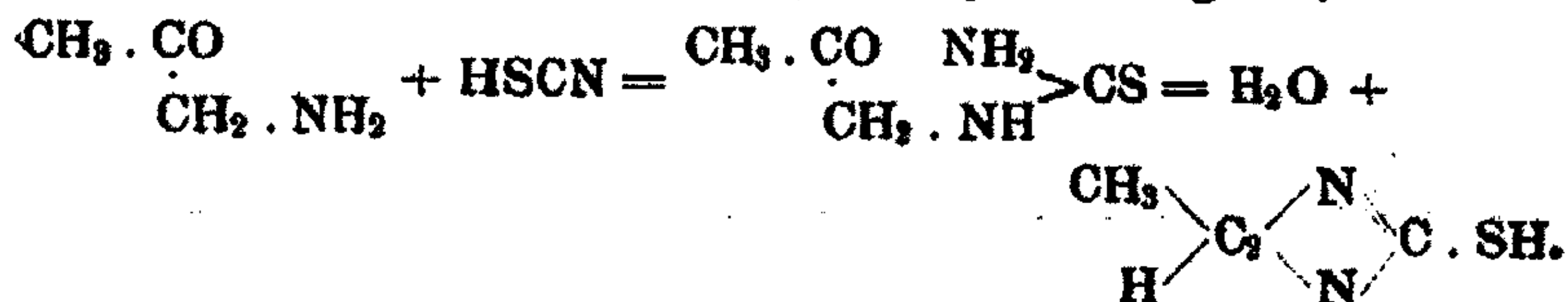
Die bei 105—107° schmelzende Aminsäure wird von starker Salzsäure leicht aufgenommen; aus dieser Lösung scheidet sich nach 2stündigem Kochen und darauffolgendem Erkalten eine krystallinische Masse ab, die grossentheils aus Phtalsäure besteht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert, selbst wenn man sie im Vacuum eindunstet, einen stark dunkel gefärbten krystallinischen Rückstand; er enthält zweifellos salzsaures Diamidoacetone, welches wir jedoch bei der geringen Menge des verfügbaren Materials nicht in reinen Zustand überzuführen vermochten; die erhaltene Lösung des Diamidoacetons zeigt starkes Reductionsvermögen: sie giebt mit Fehling'scher Flüssigkeit eine Anfangs rothgelbe, dann tief schwarze Fällung.

Da unser Zweck, eine bequemere Darstellung des Diamidoacetons aufzufinden, auf dem angegebenen Wege nicht erreicht worden ist, haben wir die Untersuchung abgebrochen.

Das Diamidoacetone lässt sich aber sehr vortheilhaft durch Reduction des Diisonitrosoacetons  $\text{NOH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  mit salzsaurer Zinnchlorürlösung herstellen: über diese Reaction wird Hr. stud. G. Kalischer in dieser Zeitschrift demnächst berichten.

#### IV. Derivate des Diacetoneamins.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die aus  $\alpha$ -Amidoketonen entstehenden Thioharnstoffe im Momente ihrer Bildung die Elemente des Wassers verlieren und in Imidazolylmercaptane übergehen, z. B.



Es lag daher nahe, zu prüfen, ob auch andere Amidoketone, z. B. die  $\beta$ -Amidoketone wie das Diacetoneamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$  zu ähnlichen Reactionen befähigt wären.

Mit Untersuchungen in der genannten Richtung beschäftigt, erfahren wir von Hrn. W. Traube, dass er Versuche gleicher Art



anstellt; sie sind inzwischen in diesen Berichten <sup>1)</sup> veröffentlicht worden und zeigen, dass die vom Diacetonamin derivirenden Harnstoffe entweder im Moment ihrer Bildung freiwillig oder durch die Einwirkung von verdünnter Salzsäure in Anhydrokörper übergehen.

Um in das Arbeitsgebiet des Hrn. W. Traube nicht einzugreifen, haben wir unsere Versuche über die Harnstoffe aufgegeben und uns auf das Thiosemicarbazid des Diacetonamins beschränkt, welches wir in üblicher Weise wie folgt bereiteten.

Oxalsaures Diacetonamin wird mit Kalilauge erwärmt, die oben schwimmende Oelschicht der Base mit Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt; sie trübt sich und scheidet ein Oel ab, welches allmählich zu einer Krystallkruste erstarrt, während sich die überstehende Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt. Die abgesogene und mit eiskaltem Alkohol gewaschene farblose Krystallmasse besteht aus

Diacetondithiocarbaminsäure  $C_6H_{11}ONH_2 \cdot CS_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{13}NS_2O$ .

Procente: C 44.0, H 6.8, S 34.5.

Gef. » » 44.1, 43.9, » 6.9, 7.1, » 33.5.

Der Körper schmilzt bei 119—120° unter Schäumen, wird gelb und verharzt schliesslich durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade und löst sich leicht in warmem Alkohol.

Uebergiesst man den Schwefelkörper (10 g) mit 150 ccm kochendem Wasser, fügt eine Lösung von 9 g Sublimat hinzu und leitet nun Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht ein farbloses, widerlich riechendes Oel über, welches man dem Destillat mit Aether entzieht (ca. 4 g). Das Oel zerfällt bei der Destillation für sich in niedrig siedende Producte und einen schwarzen Rückstand und wurde daher für die Analyse nur durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure getrocknet. Es erwies sich als das erwartete

Diacetonsenföl,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NCS$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}NOS$ .

Procente: S 20.4.

Gef. » » 20.4.

Das Senföl verbindet sich mit Ammoniak zu einer krystallinischen Verbindung, welche offenbar mit Traube's Anhydrodiacetonulfocarbamid identisch ist.

Uebergiesst man das Senföl mit wässriger Hydrazinlösung, so löst es sich zunächst unter freiwilliger Erwärmung, worauf das Ganze zu einer farblosen Krystallmasse gesteht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 277.



Das Product wird von heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Essigester aufgenommen, schießt in derben, kalkspathähnlichen Krystallen an und schmilzt bei 148—151°. Es ist das erwartete

Diacetonthiosemicarbazid,  $C_6H_{11}O.NH.CS.N_2H_3$ :

Analyse: Ber. f.  $C_7H_{13}N_3SO$ :

Procente: C 44.5, H 7.9 C 22.2 pCt.

Gef. » » 44.4, 44.5, » 8.7, 8.2, » 22.8 »

Versetzt man eine Lösung von 2 g des Semicarbazids in 50 ccm heissem Wasser mit etwa 5 Tropfen 25procentiger Schwefelsäure und stellt die Flüssigkeit auf das Wasserbad, so senkt sich sehr bald ein schneeweisses Krystallpulver zu Boden; es wird nach einer Stunde abfiltrirt, löst sich wenig oder gar nicht in Alkohol und Nitrobenzol, sehr schwer in siedendem Eisessig, etwas besser in Xylol und schmilzt bei 211—214° zu einer trüben Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_7H_{13}N_3S$ .

Procente: C 49.1, H 7.6, N 24.6, S 18.8.

Gef. » » 48.6, » 7.8, » 24.6, » 19.0.

Die Verbindung möge, da sie um  $H_2O$  ärmer ist als das Ausgangsmaterial, als Anhydriacetonthiosemicarbazid,  $C_7H_{13}N_3S$ , bezeichnet werden. Für den Verlauf der Anhydrisirung des Semicarbazids,  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2NH.CS.NH.NH_2$ , ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, zwischen denen weitere Versuche entscheiden müssen.

#### 197. G. Darier: Ueber Dinitrochrysin.

(Eingegangen am 27. März.)

Hr. Prof. Piccard war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, dass ich <sup>1)</sup> das von ihm erhaltene und als Nitrochrysin beschriebene Derivat irrthümlich als Mononitrochrysin angesehen habe. Ich bin dazu durch die Ueberschrift, Nitrochrysin, veranlasst worden und hatte übersehen, dass die von Piccard mitgetheilte Analyse auf Dinitrochrysin stimmt. Vermuthlich aus demselben Grund ist dasselbe auch in Beilstein's Handbuch als Mononitrochrysin aufgenommen. Obwohl Piccard den Schmelzpunkt nicht angiebt, glaube ich doch auf Grund der Bildung und der übrigen Eigenschaften annehmen zu dürfen, dass das von Piccard zuerst erhaltene Nitrochrysin mit dem von mir genauer untersuchten Dinitrochrysin identisch ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 21.

## Berichtigungen:

- Jahrgang 26, III, S. 2793, Z. 17 v. u. lies: »überschüssigere« statt »überflüssigere«.
- » » R, S. 1066, l. Sp., Z. 11 v. u. ist einzuschalten: »Erdmann, E.«
- » » » S. 1066, r. Sp., Z. 7 v. o. ist einzuschalten: »Erdmann, H.«
- » » » S. 1066, r. Sp., Z. 18 v. u. lies: »Erdmann, H.« statt »Erdmann, E. O.«
- » » » S. 1149, r. Sp., Z. 18—19 v. u. lies: »Hydrazinhydrat« statt: »Oxallessigester«.
- » » » S. 1151, l. Sp., Z. 10 v. u. lies: »1-Phenylpyrazolon« statt »1-Phenylpyrazol«.
- » » » S. 1283, l. Sp., Z. 22 v. u. lies: »Hydrazid« statt »Methylester«.
- » » » S. 1283, l. Sp., Z. 6 v. u. lies: »Oxallessigester« statt »Oxallessigester«.
- » » » S. 1337, r. Sp., Z. 4 v. u. lies: »Hydrazin« statt »Acetylendicarbonester«.
- » » » S. 1372, r. Sp., Z. 19 v. o. lies: »3-Methyl-5-pyrazolon« statt »Pyrazolon«.
- Jahrgang 27, Heft 6, S. 785, Z. 3 v. o. lies: »C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>« statt »C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>«.
- » » » 6, S. 785, Z. 20 v. o. lies: »C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>« statt »C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>«.
- » » » 6, S. 788, Z. 18 v. u. lies: »74.0« statt »79.0«.
- » » » 6, S. 788, Z. 17 v. u. lies: »73.6« statt »76.6«.
- » » » 6, S. 788, Z. 10 v. u. lies: »concentrirter« statt »reducirter«.
- » » » 6, S. 788, Z. 2 v. u. lies: »Th. Curtius« statt »R. Curtius«.
- » » » 6, S. 789, Z. 11 v. u. lies: »2[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>HCl]PtCl<sub>4</sub>, 2aq« statt »2[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>HCl]PtCl<sub>4</sub>«.
- » » » 6, S. 789, Z. 7—8 v. u. lies: »31.9 resp. 31.8« statt »32.8 resp. 32.9«.
- » » » 6, S. 790, Z. 2 v. u. lies: »diese Berichte 26, 403« statt: »diese Berichte 25, 340«.
- » » » 6, S. 791, Z. 4 v. u. lies: »A. v. Baeyer« statt »A. v. Bayers«.

## Inhaltsangabe zu No. 8.

|                                          | Seite |                                     | Seite |
|------------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| Sitzung vom 23. April 1894 . . .         | 1047  | und Aethoxylamin auf Oxal-          |       |
| Mittheilungen:                           |       | äther . . . . .                     | 1105  |
| 198. Poleck, Th., Ueber Natrium-         | 1051  | 212. Auwers, K., und Jacob, A.,     |       |
| superoxyd . . . . .                      |       | Ueber stereoisomere Butan-          |       |
| 199. Pinner, A., Ueber Nicotin           | 1053  | tetracarbonsäuren . . . . .         | 1114  |
| (Metanicotin) . . . . .                  |       | 213. —, und Clos, A., Ueber die     |       |
| 200. Cross, C. F., Bevan, E. J.,         |       | Carbonsäuren der Benzil-            |       |
| und Beadle, C., Die natür-               |       | hydraxone . . . . .                 | 1133  |
| lichen Oxycellulosen . . . . .           | 1061  | 214. Gabriel, S. u. Posner, Th.,    |       |
| 201. Brühl, J. W., Neue Beiträge         |       | Reduction des Isonitrosoessig-      |       |
| zur Frage nach der Consti-               |       | esters . . . . .                    | 1141  |
| tution des Benzols . . . . .             | 1065  | 215. Knorr, Ludwig, Zur Kennt-      |       |
| 202. Paal, C. und Sonniger, H.,          |       | niss des Morphins . . . . .         | 1144  |
| Ueber einige Derivate des                |       | 216. —, u. Haber, Fritz, Ueber      |       |
| o-Amidobenzylalkohols . . . . .          | 1084  | die Constitution des Diacet-        |       |
| 203. Apel, M. und Tollens, B.,           |       | bernsteinsäureesters . . . . .      | 1151  |
| Ueber mittels Formaldehyd                |       | 217. —, und Scheidt, M., Notiz      |       |
| aus Aldehyden und Ketonen                |       | über das Verhalten des Dibenz-      |       |
| synthetisch gewonnene mehr-              |       | zoylbernsteinsäureesters beim       |       |
| werthige Alkohole . . . . .              | 1087  | Erhitzen . . . . .                  | 1167  |
| 204. Ruhemann, S. und Morrell,           |       | 218. —, u. Renter B., Zur Kennt-    |       |
| R. S., Zur Constitution der              |       | niss des Acetessiganilids . . . . . | 1169  |
| Phenylpyrazolone . . . . .               | 1090  | 219. Hjelt, Edv., Ueber die         |       |
| 205. Wislicenus, Wilhelm, Ueber          |       | Kohlendioxidabspaltung bei          |       |
| den Phenyloxaloesigester und             |       | den alkylsubstituirten Malon-       |       |
| die Phenylmalonsäure . . . . .           | 1091  | säuren . . . . .                    | 1177  |
| 206. Rothenburg, R. v., Cyan-            |       | 220. Bamberger, Eugen, Be-          |       |
| acetophenon und Hydroxyl-                |       | ziehungen zwischen Nitros-          |       |
| amin . . . . .                           | 1095  | aminen, Diazosäuren und             |       |
| 207. —, (3.5)-Dimethylpyrazol . . . . .  | 1097  | Isodiazokörpern . . . . .           | 1179  |
| 208. —, Pyrazolon aus $\beta$ -Aldoxim-  |       | 221. —, Notiz über eine neue        |       |
| essigsäure . . . . .                     | 1098  | Bildungsweise des Nitroso-          |       |
| 209. —, Bemerkung zur Abhand-            |       | benzols . . . . .                   | 1182  |
| lung: Ueber isomere ( $n$ )-             |       | 222. Hesse, O., Zur Kenntniss       |       |
| Phenylpyrazolone . . . . .               | 1099  | der in der echten Cotorinde         |       |
| 210. Küster, F. W., Ueber die            |       | enthaltenen krystallisirbaren       |       |
| acidimetrische Bestimmung                |       | Stoffe . . . . .                    | 1182  |
| von Naphtalin, Acenaphten,               |       | 223. Miller, W. v. und Rohde,       |       |
| $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtol und ähn- |       | Zur Constitution des Cin-           |       |
| lichen Substanzen, welche                |       | chonins . . . . .                   | 1187  |
| moleculare Pikrinsäurever-               |       |                                     |       |
| bindungen liefern . . . . .              | 1101  |                                     |       |
| 211. Lossen, W., Ueber die Ein-          |       |                                     |       |
| wirkung von Hydroxylamin                 |       |                                     |       |

Referate: Siehe nachstehend.

Bericht über Patente von Ulrich  
Sachse: Siehe nachstehend.

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                           |                    |                       |
|---------------------------|--------------------|-----------------------|
| Apel, M. 1087.            | Brühl, J. W. 1065. | Hesse, O. 1182.       |
| Auwers, K. 1114. 1133.    | Clos, A. 1133.     | Hjelt, Edv. 1177.     |
| Bamberger, E. 1179. 1182. | Cross, C. F. 1061. | Jacob, A. 1114.       |
| Beadle, C. 1061.          | Gabriel, S. 1141.  | Knorr, L. 1144. 1151. |
| Bevan, E. J. 1061.        | Haber, F. 1151.    | 1167. 1169.           |



Küster, F. W. 1101.  
 Lossen, W. 1105.  
 Miller, W. v. 1187.  
 Morrell, R. S. 1090.  
 Paal, C. 1084.

Poleck, Th. 1051.  
 Posner, Th. 1141.  
 Rohde, 1187.  
 Rothenburg, R. v. 1095.  
 1097. 1098. 1099.

Ruhemann, S. 1090.  
 Scheidt, M. 1167.  
 Senninger, H. 1084.  
 Tollens, B. 1087.  
 Wislicenus, W. 1091.

## Referate.

|                                                                                                                                        | Seite | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| <b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>                                                                              |       |       |
| Moissan, H., Untersuchung des Acetylenbaryums und -strontiums                                                                          | 297   |       |
| Joannis, A., Einwirkung des Stickoxyduls und Stickoxyds auf Alkalimetallammoniumverbindungen                                           | 298   |       |
| Joly, A. und Sorel, E., Einwirkung des Wassers auf Bicalciumphosphat                                                                   | 298   |       |
| Schöne, E., Zur Frage über das Vorkommen von Wasserstoffperoxyd in der atmosphärischen Luft und in atmosphärischen Niederschlägen      | 299   |       |
| Erdmann, H., Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie                                                              | 299   |       |
| Miyers, J., Ueber die Affinitätsgrösse einiger unlöslicher Metalloxyde                                                                 | 299   |       |
| <b>Organische Chemie.</b>                                                                                                              |       |       |
| Haller, A. und Minguin, Ueber zwei isomere Methylcyanampher                                                                            | 300   |       |
| Rosenstiehl, A., Die Blaufärbung des Leukoauramins durch Sturen                                                                        | 300   |       |
| Rouvier, E. G., Bindung des Jodes durch Stärke                                                                                         | 301   |       |
| Herzig, J. und Smoluchowski, Th. v., Zur Kenntniss des Aurins                                                                          | 301   |       |
| Mauthner, J. und Suida, W., Beitrag zur Kenntniss des Cholesterins. [I. Abhandlg.]                                                     | 301   |       |
| Lippmann, Ed., Ueber ein isomeres Jodmethyl-Brucin                                                                                     | 303   |       |
| Niemitowicz, L., Ueber $\alpha$ -Epichlorhydrinpiperidin-Verbindungen                                                                  | 303   |       |
| Herzig, J., Ueber Brasilin und Hämatoxylin                                                                                             | 304   |       |
| Rosenstiehl, A., Ueber die Constitution der Fuchsin. Prioritätsanspruch                                                                | 304   |       |
| —, Vergleichung der gefärbten und der ungefärbten Verbindungen, welche Abkömmlinge des zweimal oder dreimal substituirten Methans sind | 304   |       |
| Ackroyd, W., Ueber die Entstehung gefärbter Verbindungen                                                                               | 305   |       |
| Adam, P., Ueber borsaicylsaures Natrium                                                                                                | 305   |       |
| Jackson, C. L. und Hermann, H. M., Trianilidodinitrobenzol und einige verwandte Verbindungen                                           | 305   |       |
| Orndorff, W. R. und White, J., Die polymeren Modificationen des Acetaldehydes, Paraldehyd und Metaldehyd                               | 306   |       |
| Lengfeld, F. und Stiegler, J., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Urethane                                                        | 307   |       |
| Ssolonina, W., Ueber die Einwirkung von metallischem Natrium auf $\gamma$ -Brompropylphenyläther                                       | 308   |       |
| Kondakow, J., Ueber das Verhalten der Sturechloranhydride zu Olefinen in Gegenwart von Zinkchlorid                                     | 309   |       |
| Tschitschibabin, A., Ueber die Hydrogenisation von normalem Propylbenzol und über Pentabrompropylbenzol                                | 310   |       |
| Hartwich, C., Tragantähnliches Gummi aus Ostafrika                                                                                     | 311   |       |
| Leichsenring, M., Ueber Flores Koso                                                                                                    | 311   |       |
| Böttinger, C., Zur Darstellung der Glyoxylsäure                                                                                        | 312   |       |
| Tschirch, A., Untersuchungen über die Secrete                                                                                          | 312   |       |
| Trog, H., 7. Studien über den Pernbalsam und seine Entstehung                                                                          | 312   |       |

Ktister, F. W. 1101.  
 Lossen, W. 1105.  
 Miller, W. v. 1187.  
 Morrell, R. S. 1090.  
 Paal, C. 1084.

Poleck, Th. 1051.  
 Posner, Th. 1141.  
 Rohde, 1187.  
 Rothenburg, R. v. 1095.  
 1097. 1098. 1099.

Ruhemann, S. 1090.  
 Scheidt, M. 1167.  
 Senninger, H. 1084.  
 Tollens, B. 1087.  
 Wislicenus, W. 1091.

## Referate.

|                                                                                                                                               | Seite | Seite                                                                                                                                            |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.</b>                                                                                     |       |                                                                                                                                                  |     |
| Moissan, H., Untersuchung des Acetylenbaryums und -strontiums                                                                                 | 297   | Rosenstiehl, A., Ueber die Constitution der Fuchsin. Prioritätsanspruch . . . . .                                                                | 304 |
| Joannis, A., Einwirkung des Stickoxyduls und Stickoxyds auf Alkalimetallammoniumverbindungen . . . . .                                        | 298   | —, Vergleichung der gefärbten und der ungefärbten Verbindungen, welche Abkömmlinge des zweimal oder dreimal substituirten Methans sind . . . . . | 304 |
| Joly, A. und Sorel, E., Einwirkung des Wassers auf Bicalciumphosphat . . . . .                                                                | 298   | Ackroyd, W., Ueber die Entstehung gefärbter Verbindungen                                                                                         | 305 |
| Schöne, E., Zur Frage über das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft und in atmosphärischen Niederschlägen . . . . . | 299   | Adam, P., Ueber borsaicylsaures Natrium . . . . .                                                                                                | 305 |
| Erdmann, H., Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie . . . . .                                                           | 299   | Jackson, C. L. und Hermann, H. M., Trianilidodinitrobenzol und einige verwandte Verbindungen .                                                   | 305 |
| Miyers, J., Ueber die Affinitätsgrösse einiger unlöslicher Metalloxyde . . . . .                                                              | 299   | Orndorff, W. R. und White, J., Die polymeren Modificationen des Acetaldehydes, Paraldehyd und Metaldehyd . . . . .                               | 306 |
| <b>Organische Chemie.</b>                                                                                                                     |       |                                                                                                                                                  |     |
| Haller, A. und Minguin, Ueber zwei isomere Methyleycampher                                                                                    | 300   | Lengfeld, F. und Stiegler, J., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Urethane . . . . .                                                        | 307 |
| Rosenstiehl, A., Die Blaufärbung des Leukoauramins durch Säuren                                                                               | 300   | Ssolonina, W., Ueber die Einwirkung von metallischem Natrium auf $\gamma$ -Brompropylphenyläther .                                               | 308 |
| Rouvier, E. G., Bindung des Jodes durch Stärke . . . . .                                                                                      | 301   | Kondakow, J., Ueber das Verhalten der Säurechloranhydride zu Olefinen in Gegenwart von Zinkchlorid . . . . .                                     | 309 |
| Herzig, J. und Smoluchowski, Th. v., Zur Kenntniss des Aurins                                                                                 | 301   | Tschitschibabin, A., Ueber die Hydrogenisation von normalem Propylbenzol und über Pentabrompropylbenzol . . . . .                                | 310 |
| Mauthner, J. und Suida, W., Beitrag zur Kenntniss des Cholesterins. [I. Abhandlg.] . . . .                                                    | 301   | Hartwich, C., Tragantähnliches Gummi aus Ostafrika . . . . .                                                                                     | 311 |
| Lippmann, Ed., Ueber ein isomeres Jodmethyl-Brucin . . . .                                                                                    | 303   | Leichsenring, M., Ueber Flores Koso . . . . .                                                                                                    | 311 |
| Niemitowicz, L., Ueber $\alpha$ -Epicchlorhydrinpiperidin-Verbindungen                                                                        | 303   | Böttinger, C., Zur Darstellung der Glyoxylsäure . . . . .                                                                                        | 312 |
| Herzig, J., Ueber Brasilin und Hämatoxylin . . . . .                                                                                          | 304   | Tschirch, A., Untersuchungen über die Secrete . . . . .                                                                                          | 312 |
|                                                                                                                                               |       | Trog, H., 7. Studien über den Perubalsam und seine Entstehung                                                                                    | 312 |

| Seite                                                                                                                                                                                      | Seite |                                                                                               |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Conrady, A., 8. Ueber das Galbanumharz . . . . .                                                                                                                                           | 812   | Holleman, A. F., Synthese des Dioxims des Oxanilids . . . . .                                 | 818 |
| Schwanert, H., Oel der Samen von Bilsenkraut . . . . .                                                                                                                                     | 812   | Franchimont, A. P. N. u. van Erp, H., Ueber die Dinitroalkylsäuren von Frankland . . . . .    | 818 |
| Schmidt, E., Ueber das Canadin, ein drittes Alkaloid des Rhizoms von Hydrastis canadensis . . . . .                                                                                        | 812   | <b>Analytische Chemie.</b>                                                                    |     |
| Boeseken, J., Ueber ein saures Kupfersalz der Chinolinsäure . . . . .                                                                                                                      | 818   | Zawatkiewicz, Z., Ueber eine neue pyknometrische Dichtebestimmung der weichen Fette . . . . . | 814 |
| Elion, H., Ueber eine partielle, durch Kochen bewirkte Zersetzung des Bieres, der Würze und des Hopfens und ihre Beziehung zur Wägung der Kohlensäure und Auffindung der schwefligen Säure | 818   | Otto, M., Apparat zu fractionirten Destillationen . . . . .                                   | 814 |
| Lobry de Bruyn, C. A. und Franchimont, A. P. N., Krystallisirte Ammoniakderivate der Kohlenhydrate . . . . .                                                                               | 818   | Kurbatow, A., Extractionsapparat für Flüssigkeiten . . . . .                                  | 814 |
|                                                                                                                                                                                            |       | Böttinger, C., Zum Nachweise der Glyoxylsäure . . . . .                                       | 814 |
|                                                                                                                                                                                            |       | Lobry de Bruyn, C. A., Analyse von Phosphorzinn mittels flüssigen Broms . . . . .             | 816 |

### Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

|                            |                                 |                           |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Ackroyd, W. 305.           | Joly, A. 298.                   | Rouvier, E. G. 301.       |
| Adam, P. 306.              | Kondakow, J. 309.               | Schmidt, E. 812.          |
| Boeseken, J. 818.          | Kurbatow, A. 814.               | Schöne, E. 299.           |
| Böttinger, C. 812. 314.    | Leichsenring, M. 311.           | Schwanert, H. 312.        |
| Conrady, A. 812.           | Lengfeld, F. 307.               | Smoluchowski, Th. v. 301. |
| Elion, H. 813.             | Lippmann, Ed. 303.              | Sorel, E. 298.            |
| Erdmann, H. 299.           | Lobry de Bruyn, C. A. 818. 815. | Ssolonina, W. 303.        |
| Erp, H. van, 813.          | Mauthner, J. 301.               | Stiegler, J. 307.         |
| Franchimont, A. P. N. 818. | Minguin, 300.                   | Suida, W. 301.            |
| Haller, A. 300.            | Miyers, J. 299.                 | Trog, H. 312.             |
| Hartwich, C. 311.          | Moissan, H. 297.                | Tschirsch, A. 312.        |
| Hermann, H. M. 305.        | Niemtowicz, L. 303.             | Tschitschibabin, A. 310.  |
| Herzig, J. 301. 304.       | Orndorff, W. R. 306.            | White, J. 306.            |
| Holleman, A. F. 818.       | Otto, M. 314.                   | Zawatkiewicz, Z. 814.     |
| Jackson, C. L. 305.        | Rosenstiehl, A. 300. 304.       |                           |
| Joannie, A. 298.           |                                 |                           |

### Bericht über Patente.

| Seite                                                                                                                                                                           | Seite |                                                                                                                                                                              |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Lagrange, E., und Hoho, P., in Brüssel. Verfahren zur technischen Verwerthung der bei der galvanischen Polarisation auftretenden Wärmeentwicklung. (D. P. 72802/1892) . . . . . | 315   | Kraus, Fr., und Zappert, E., in Wien. Filter. (D. P. 72754/1892)                                                                                                             | 316 |
| Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Vertilgung schädlicher Pilzarten. (D. P. 72991/1892) . . . . .                                                | 316   | Stoppani, E. de, in Paris. Verfahren zur Erzeugung grosser Eis tafeln mit periodischer Umkehrung der Strömungsrichtung für die Kälteflüssigkeit (D. P. 72929/1892) . . . . . | 316 |
|                                                                                                                                                                                 |       | Sternberg & Deutsch, in Grünau (Mark). Herstellung von Molybdän-                                                                                                             |     |



| Seite                                                                                                                                                                                                                             | Seite                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| kohleisen und Molybdänkupfer. (D. P. 72901/1892) . . . . .                                                                                                                                                                        | Beizenfarbstoffen durch Reduction des Tetranitroanthrachrysons. (D. P. 72552/1893) . . . . .                                                                                                                       |
| 317                                                                                                                                                                                                                               | 321                                                                                                                                                                                                                |
| Langbein, G., in Leipzig-Sellerhausen. Elektrolytisches Kupferbad. (D. P. 72979/1893) . . . . .                                                                                                                                   | Badische Anilin- und Soda-fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung tetraalkylierter Bernsteinäurerhodamine in höher alkylirte Farbstoffe. (D. P. 72576/1892) . . . . .                            |
| 317                                                                                                                                                                                                                               | 321                                                                                                                                                                                                                |
| Duke, J. Fr., u. Redmann, Fr., in London. Verfahren und Vorrichtung zum Entzinnen von Weissblech. (D. P. 72749/1893) . . . . .                                                                                                    | Cassella, L., & Co., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamindisulfosäure. (D. P. 72584/1893) . . . . .                                                              |
| 317                                                                                                                                                                                                                               | 321                                                                                                                                                                                                                |
| Bauer, A., u. Schmidlechner, X., in München. Verfahren zum Löthen von Aluminium. (D. P. 72684/1892) . . . . .                                                                                                                     | Kalle & Co., in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Naphtylendiamin- $\alpha_1\alpha_2$ -disulfosäure (D. P. 72665/1893) . . . . .                                                                     |
| 317                                                                                                                                                                                                                               | 322                                                                                                                                                                                                                |
| Dannstedt, M., in Berlin. Verfahren zum Ueberziehen von Aluminium mit anderen Metallen. (D. P. 72778/1893) . . . . .                                                                                                              | Badische Anilin- und Soda-fabrik, in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. (D. P. 72685/1892) . . . . .                                         |
| 318                                                                                                                                                                                                                               | 322                                                                                                                                                                                                                |
| Sack, E., in Frankfurt a. M. Trennung des Kobalts und Nickels von Eisen, Mangan und Thonerde (D. P. 72579/1892) . . . . .                                                                                                         | Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 72898/1892) . . . . .                                                                         |
| 318                                                                                                                                                                                                                               | 323                                                                                                                                                                                                                |
| Claus, C. Fr., in London (Hammersmith, Grafscb. Middlesex). Verfahren zur Herstellung von Sulfaten, Aluminaten und Carbonaten des Kaliums und Natriums und zur Gewinnung von Salzsäure und Schwefel. (D. P. 72642/1891) . . . . . | Gesellschaft für chemische Industrie, in Basel. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus Dichlorbenzaldehyd. (D. P. 72990/1893) . . . . .                                |
| 318                                                                                                                                                                                                                               | 323                                                                                                                                                                                                                |
| Riedel, J. D., in Berlin. Verfahren zur Darstellung von <i>p</i> -Phenetolcarbamid. (D. P. 73083/1892) . . . . .                                                                                                                  | Magdolf, A., in Pyritz. Verfahren zur Herstellung einer formbaren Masse. (D. P. 72798/1893) . . . . .                                                                                                              |
| 319                                                                                                                                                                                                                               | 323                                                                                                                                                                                                                |
| Haarmann & Reimer, in Holz-minden. Verfahren zur Darstellung eines neuen Riechstoffes aus Citral, genannt Jonon. (D. P. 73089/1893) . . . . .                                                                                     | Munk, L., in Hamburg. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Fischbein aus Leder. (D. P. 72923/1892) . . . . .                                                                                               |
| 319                                                                                                                                                                                                                               | 324                                                                                                                                                                                                                |
| Lembach & Schleicher, in Biebrich a. Rhein. Verfahren zur Herstellung eines Conservirungs- und Desinfectionsmittels aus Oxychinolin, Schwefelsäure und Phenol. (D. P. 73117/1892) . . . . .                                       | Neitzel, E., in Altfelde (Kreis Marienburg). Quantitativ-colorimetrische Untersuchungsmethode auf Kohlehydrate. (D. P. 72982/1892) . . . . .                                                                       |
| 320                                                                                                                                                                                                                               | 324                                                                                                                                                                                                                |
| Lembcke, W. J., in Rostock. Apparat zur Trennung von Flüssigkeitschichten von verschiedenem specifischen Gewichte. (D. P. 72580/1893) . . . . .                                                                                   | Hering, O., in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines säurebeständigen Gewebes für Filtrirzwecke. (D. P. 72969/1892) . . . . .                                                                                    |
| 320                                                                                                                                                                                                                               | 324                                                                                                                                                                                                                |
| Ostrauer Mineralöl-Raffinerie, M. Böhm & Co., in Pflowitz und Wien. Verfahren, Benzin für Beleuchtungszwecke untauglich zu machen. (D. P. 72959/1893) . . . . .                                                                   | Grünwald, Fr., in Berlin. Herstellung der wirksamen Masse für Sammelbatterien. (D. P. 73042/1893) . . . . .                                                                                                        |
| 320                                                                                                                                                                                                                               | 325                                                                                                                                                                                                                |
| Trabert, J., in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Natronseife. (D. P. 72921/1893) . . . . .                                                                                                                                  | Hensel, R. Th. E., in Dresden. Verfahren zur Behandlung von Elektrodenplatten, um dieselben gegen Auseinanderfallen oder mechanische Verletzungen während der Handhabung zu schützen. (D. P. 73055/1892) . . . . . |
| 321                                                                                                                                                                                                                               | 325                                                                                                                                                                                                                |
| Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                    |

| Seite                                                                                                                                                                                              | Seite                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Linde, H. von der, und Hess, Ch., in Crefeld. Verfahren, Wasser mittels Zinnoxid zu reinigen. (D. P. 78078/1898) . . . . .                                                                         | Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung eines rothen, gemischten Disazofarbstoffes aus Mono- <i>o</i> -nitrobenzidin. (D. P. 72867/1892) . . . . .                                           |
| Wild, H., in Peine. Verfahren zur Bestimmung einer zweckmässigen Nachblasezeit beim Entphosphorn des Eisens nach Patent 12700. (D. P. 72875/1898) . . . . .                                        | Cassella, L., & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$ -Amidooxyphthaldisulfosäure. (D. P. 78048/1898) . . . . .                                                                             |
| Hoffmann, Gebr., in Dortmund. Verfahren zur Herstellung von becherartig geöffneten Hohlgläsern. (D. P. 78114/1898) . . . . .                                                                       | Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1\beta_2$ -Naphtylendiamin. (D. P. 78076/1898) . . . . .                                                                       |
| Lennard, Fr., in Ordnance (England). Verfahren und Apparat zur Destillation insbesondere von Theer nach Patent 50152. (D. P. 78116/1891) . . . . .                                                 | Geigy, J. R., & Co., in Basel. Verfahren zur Darstellung einer Trisulfosäure des Triphenylparosanilins. (D. P. 78092/1892) . . . . .                                                                                          |
| Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. (D. P. 78125/1898) . . . . .                                                                  | —, Verfahren zur Darstellung eines blauen wasserlöslichen Triphenylmethanfarbstoffs. (D. P. 78178/1892) . . . . .                                                                                                             |
| Claus, Ad., in Freiburg (Baden). Verfahren zur Darstellung von <i>m</i> -Chlor- und <i>m</i> -Brom- <i>o</i> -oxychinolin- <i>ana</i> -sulfosäure. (D. P. 78145/1898) . . . . .                    | Dahl & Co., in Barmen. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline. (D. P. 78115/1891) . . . . .                                                                                                                       |
| Böhringer, C. F., & Söhne, in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur Darstellung eines neuen Derivates des Amidocrotonsäureanilids. (D. P. 78155/1892) . . . . .                                       | Durand, L., Huguenin & Co., in Hünningen i. E. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Benzidin, Tolidin und Dianisidin. (D. P. 78128/1898) . . . . . |
| Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gemischter Schwefelsäureester mit je einem Alkylrest der fetten und aromatischen Reihe. (D. P. 78165/1892) . . . . . | Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication, in Berlin. Verfahren zur Darstellung violetter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe. (D. P. 78126/1898) . . . . .                                                              |
| Richard, C., in Weiasstein. Theeranstrich für Dächer. (D. P. 78122/1898) . . . . .                                                                                                                 | Wöhler, Fr., in Hoieradorf b. Schöningen. Saturations-Kohlensäure-Injector. (D. P. 72238/1898) . . . . .                                                                                                                      |
| Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung benzylierter Ketone aus Tetramethyl- bzw. Tetraäthylamidobenzophenon. (D. P. 72808/1892) . . . . .               | Prangey, L. E. A., in Paris. Verfahren und Vorrichtung zum Raffinieren von Zucker. (D. P. 72565/1893) . . . . .                                                                                                               |
| Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung der $\alpha_1\beta_1$ -Naphtylaminosulfosäure. (D. P. 72888/1898) . . . . .                                           | Nicol, G. und Wochele, Fr., in Berlin. Misch- und Durchlüftungsapparat für Bierwürze. (D. P. 72728/1892) . . . . .                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                    | Francke, G., in Berlin. Verfahren zur Lüftung gährender Würzen und Maischen. (D. P. 78167/1898) . . . . .                                                                                                                     |

**Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.**

|                                                 |                                |                                                      |
|-------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication 331.  | Bauer, A. 317.                 | Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) 327. |
| Badische Anilin- und Soda-fabrik 321. 322. 328. | Böhringer, C. F., & Söhne 327. | Claus, Ad. 327.                                      |
|                                                 | Cassella, L. & Co. 321. 329.   |                                                      |

Claus, C. Fr. 318.  
Dahl & Co. 330.  
Dennstedt, M. 318.  
Duke, J. Fr. 317.  
Durand, L., Huguenin &  
Co. 331.  
Farbenfabriken vorm. Fr.  
Bayer & Co. 316. 323.  
327. 328.  
Farbwerke vorm. Meister,  
Lucius & Brüning 321.  
329.  
Francke, G. 333.  
Geigy, J. R., & Co. 329.  
330.  
Gesellschaft für chemische  
Industrie 323. 329.  
Grünwald, Fr. 325.  
Haarmann & Reimer 319.  
Hensel, R. Th. E. 325.  
Hering, O. 324.  
Hess, Ch. 325.  
Hofmann, Gebr. 326.  
Hohc, P. 315.  
Kalle & Co. 322.  
Kraus, Fr. 316.  
Lagrange, E. 315.  
Langbein, G. 317.  
Lembach & Schleicher 320.  
Lembcke, W. J. 320.  
Lennard, Fr. 326.  
Linde, H. von der 325.  
Magdolf, A. 323.  
Munk, L. 324.  
Neitzel, E. 324.  
Nicol, G. 332.  
Ostauer Mineralöl-Raffi-  
nerie, M. Böhm & Co.  
320.  
Prangey, L. E. A. 332.  
Redmann, Fr. 317.  
Richard, C. 323.  
Riedel, J. D. 318.  
Sack, E. 318.  
Schmidlechner, X. 317.  
Sternberg & Deutsch 317.  
Stoppani, E. de 316.  
Trabert, J. 321.  
Wild, H. 326.  
Wockele, Fr. 332.  
Wöhler, Fr. 331.  
Zappert, E. 316.

---



## Sitzung vom 23. April 1894.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Der Vorsitzende erfüllt bei Eröffnung der Sitzung die traurige Pflicht, der Versammlung den schmerzlichen Verlust anzuzeigen, welchen die Gesellschaft durch den am 15. April erfolgten Tod ihres berühmten Ehrenmitgliedes

### JEAN CHARLES GALLISSARD DE MARIGNAC

erlitten hat.

Derselbe war am 24. April 1817 zu Genf geboren, als Sprössling einer Hugenotten-Familie, welche Ende des 17. Jahrhunderts Frankreich verlassen und in der Stadt Calvin's ein Asyl gefunden hatte. Nach Absolvierung der allgemeinen Studien zu Genf erhielt er wie so mancher andere hervorragende Naturforscher seine wissenschaftliche Ausbildung von 1835 ab in der École polytechnique zu Paris. Hier zeichnete er sich durch Eifer und Begabung derart aus, dass er nach 2 Jahren als der Erste seiner Klasse in die École des mines übertreten konnte.

Im Winter 1840 führte ihn die Anziehungskraft, welche damals das Liebig'sche Laboratorium auf die jungen Chemiker aller Nationen ausübte, nach Giessen, wo er seine einzige Untersuchung aus der organischen Chemie über die von Laurent entdeckte Phtalsäure begann.

Inzwischen hatte man sich in Paris, als die Stellung eines Chemikers in der bekannten Porcellanmanufactur zu Sèvres zu besetzen war, des talentvollen Schülers der Ecole polytechnique erinnert, und so erging an den 23 jährigen Studenten durch Vermittlung von Brongniart das ehrenvolle Anerbieten, in diesen vielversprechenden Wirkungskreis einzutreten. Aber gleichzeitig traf ihn der Ruf seiner Vaterstadt, die Professur der Chemie und Mineralogie an der dortigen Akademie zu übernehmen und seine Vorliebe für die wissenschaftliche Forschung war schon damals so stark, dass er nicht zögerte, nach Genf zurückzukehren.

Hier entfaltete er während eines Zeitraumes von 37 Jahren eine sehr glückliche Lehrthätigkeit, welche ihm die aufrichtige Dankbarkeit zahlreicher Schüler eintrug. Allgemein rühmte man die Klarheit seines Vortrags sowie die überzeugende Einfachheit und Sicherheit der begleitenden Experimente. Als im Jahre 1878 die Genfer Akademie sich in eine Universität verwandelte und in Folge dessen ihre Organisation änderte, nahm er seinen Abschied, um von nun an allein der wissenschaftlichen Forschung zu leben. Es war ihm vergönnt, die experimentellen Arbeiten, welche er 1840 mit der Analyse eines Kobaltminerals begonnen hatte, in dem Privatlaboratorium seiner Wohnung noch bis zum Jahre 1887 fortzusetzen. Für den Rest seiner Tage wurde er durch ein schmerzhaftes, aber mit grosser Standhaftigkeit ertragenes Herzleiden zur Masse gezwungen.

Marignac's Untersuchungen erstrecken sich über alle Theile der anorganischen Chemie mit Einschluss vieler seltenen Elemente. Am bekanntesten sind seine ausgedehnten stöchiometrischen Studien. Für nicht weniger als 18 Grundstoffe hat er die Verbindungsgewichte festgestellt, mit einer Genauigkeit, wie sie von wenig anderen Forschern erreicht wurde.

Schon die ersten Abhandlungen über die Atomgewichte von Silber, Kalium, Chlor, Brom, Jod und Stickstoff, welche 1842—43 erschienen, fanden die volle Anerkennung des berühmtesten Kritikers, des Altmeisters Berzelius; sein Lob steigerte sich zu dem Ausspruch, er wünsche und hoffe, dass die Revision der von ihm mit unzulänglichen Mitteln nur annähernd festgestellten Werthe von Chemikern ausgeführt würden, welche, wie Marignac, Genauigkeit, Geduld in der Wiederholung der Versuche und Gewissenhaftigkeit in der Angabe der Resultate vereinigten.

Für die Ableitung des Atomgewichts aus dem Verbindungsgewicht wurde damals die Isomorphie vielfach benutzt. Es ist deshalb nicht zu verwundern, dass auch Marignac, welcher mit der Krystallographie und Mineralogie ebenso vertraut war, wie mit den chemischen Methoden, der grossen Entdeckung Mitscherlich's das lebhafteste Interesse schenkte. Er sah darin die beste Grundlage für alle Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution und wurde nicht müde, für die Aus-



Bildung dieser Lehre immer neue Thatsachen zu sammeln. So entstanden seine umfassenden krystallographisch-chemischen Untersuchungen, welche gleichfalls den Stempel der Meisterschaft tragen.

Nicht minder eingehend hat sich endlich Marignac mit der chemischen Erforschung der seltenen Elemente, insbesondere der seltenen Erden beschäftigt und die gleiche peinliche Sorgfalt, welche die Atomgewichtsbestimmungen zur Schau tragen, bekundet sich auch in jenen überaus mühsamen und langwierigen Versuchen, für diese Stoffe brauchbare Scheidungsmethoden zu finden.

Rechnet man dazu noch eine Reihe von Mineralanalysen, dann die ausgedehnten Studien über die Fluoride, über die Zusammensetzung des Ozons und die werthvollen Beobachtungen über Diffusion, specifische Wärme und Ausdehnung der Salzlösungen, so lässt sich wohl begreifen, dass eine solche Summe experimentaler Arbeit auch das lange Leben eines so hochbegabten und unermüdlichen Forschers gänzlich ausfüllen musste.

In Folge dessen ist Marignac ausser durch seinen Lehrberuf und die wissenschaftlichen Abhandlungen, welche zum grössten Theil in der Bibliothèque universelle de Genève erschienen sind, in der Oeffentlichkeit nicht hervortreten.

Nichts destoweniger hat es ihm auch an äusseren Ehren nicht gefehlt. Er war Mitglied der meisten Akademien oder gelehrten Gesellschaften der Welt und Inhaber der Davy-Medaille, sowie des preussischen Civilverdienstordens »pour le mérite«.

Auch unter seinen Mitbürgern genoss er trotz seiner persönlichen Zurückhaltung allezeit ein hohes Ansehen, denn sie zählten Marignac mit wohlberechtigtem Stolze zu der stattlichen Schaar von grossen Gelehrten, welchen Genf seinen hohen wissenschaftlichen Ruhm verdankt.

Der Vorsitzende schliesst die flüchtige Skizze mit der Bemerkung, dass die rechte Würdigung der hohen Verdienste des Verstorbenen einem ausführlichen Nekrolog vorbehalten bleiben müsse; er freue sich schon heute mittheilen zu können, dass ein solcher von Genfer Fachgenossen für die »Berichte« in Aussicht gestellt sei.

Die Anwesenden erheben sich von den Sitzen.



Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Ludwig Mond aus London, und als Gast Hrn. Robert Mond.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

|                          |   |                 |
|--------------------------|---|-----------------|
| Stelzner, Dr. Rob.,      | } | Berlin;         |
| Schumacher, Dr. Peter,   |   |                 |
| Niederhofheim, Dr. Rob., |   | Frankfurt a/M.; |
| Coblitz, Franz,          | } | München;        |
| Oehler, Eugen,           |   |                 |
| Clemm, Hans,             |   | Berlin.         |

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

|                                                                                                   |   |                             |   |                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------------------|---|-------------------------------------------------|
| Ekker, E. H., Schule für Handel,<br>Nyverheid Enschede                                            | } | Poly-<br>technicum<br>Delft | } | (durch A. C. Oudemans und S. Hoogewerff);       |
| Bauke, H.,                                                                                        |   |                             |   |                                                 |
| Boot, J.,                                                                                         |   |                             |   |                                                 |
| Linge, A. R. van,<br>Lorn, J. A. A. van,                                                          |   |                             |   |                                                 |
| Natan, Charles, 327 Amburst Road, London N. (durch S. Bein und K. Michaelis);                     |   |                             |   |                                                 |
| Barralet, Edgar S., Thisthelwaite Road 61, London N. E. (durch G. Pulvermacher und J. T. Hewitt); |   |                             |   |                                                 |
| Guggenheimer, S.,                                                                                 | } | Chem. Institut, Genf        | } | (durch C. Ullmann, F., Graebe und A. Philipps); |
| Ullmann, F.,                                                                                      |   |                             |   |                                                 |
| Lüdy, Dr. Fritz, Chem. Fabrik, Basel (durch A. Lindemann und J. Mohler);                          |   |                             |   |                                                 |
| Altschul, Dr. Michael, Usedomstr. 28, Berlin (durch W. Marckwald und A. Pinner).                  |   |                             |   |                                                 |

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
i. V.:  
W. Will.

## Mittheilungen.

### 198. Th. Poleck: Ueber Natriumsuperoxyd.

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

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

Ich hatte meine beiden Assistenten, HHrn. Höhnel und Kassner, veranlasst, die Einwirkung des Natriumsuperoxyds und ihre analytische Verwerthung für eine Anzahl Verbindungen zu studiren, und theile die bisher erhaltenen Resultate mit.

Fassend auf die früher von Prof. Kassner<sup>1)</sup> in Münster und Kwasnik<sup>2)</sup> im pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau ausgeführten Arbeiten über die Einwirkung vom Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd wurde, wie vorauszusehen war, bei dem Natriumsuperoxyd ein ganz analoges Verhalten beobachtet, nur vollzogen sich die Prozesse mit ungleich grösserer Energie.

Quecksilber-, Silber- und Goldsalze werden unter Entwicklung von Sauerstoff reducirt, Platinchlorid erst, wenn seine Verbindung  $PtCl_6H_2$  durch ein Silbersalz zerlegt wird, dann aber findet sowohl die Reduction des Platinchlorids wie des Chlorsilbers zu Metall statt. Ebenso verhalten sich die Platindoppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden, Platin wird erst nach Zusatz eines Silbersalzes reducirt.

Aus Ferro- und Ferrisalzen wird durch Natriumsuperoxyd Ferrihydroxyd gefällt, dagegen aus Mangan- und Cobaltsalzen sofort Mangansuperoxyd und Cobaltoxyd, Uebermangansäure wird zu Mangansuperoxyd reducirt, Chromoxyd wird zu Chromsäure oxydirt, Uransalze geben Natriumperuranat,  $U_2O_8Na_4 + 8H_2O$ . Dieses Salz wird durch Alkohol ausgefällt und durch Salzsäure unter Chlorentwicklung zerlegt. Wird die gelbe Lösung dieses Uransalzes längere Zeit gekocht, so wird sie weinroth, dann entwickelt sie beim längeren Kochen Sauerstoff und es scheidet sich das in Wasser unlösliche Natriumuranat,  $U_2O_7Na_2$ , ab. Wismuthhydroxyd und seine Salze werden rasch zu Wismuthsäure oxydirt.

Gegen Ferridcyanalkalium verhält sich Natriumsuperoxyd wie die entsprechende Wasserstoff- und Baryumverbindung, sie reducirt es energisch zu Ferrocyanalkalium und stellt sich dies Verhalten damit der von Prof. Kassner<sup>3)</sup> zuerst publicirten Methode der maass-

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 228, 182 und 432.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 67.

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. 228, 182 und 432.

analytischen Bestimmung dieses Körpers zur Seite. So wurden in dem zu dieser Untersuchung verwandten Natriumsuperoxyd 83.62 pCt. der reinen Verbindung gefunden.

Die Trennung und quantitative Bestimmung von Eisen und Chrom einerseits und Mangan und Chrom andererseits vollzieht sich leicht und glatt auf nassem Wege und giebt gute Resultate. Eisen wird als Ferrihydroxyd, Mangan als Superoxyd gefällt, Chrom geht als Chromsäure in Lösung, diese wird dann durch Alkohol reducirt und das Chrom als Chromoxyd gewogen. So wurden in einem Versuche in einer Mischung von Ammonferrosulfat und Chromalaun 99.81 pCt. des ersteren und 99.93 pCt. des letzteren Salzes, und bei einer Mischung von Mangansulfat und Chromalaun wurden 99.96 pCt. der ersteren und 99.67 pCt. der letzteren Verbindung wiedergefunden.

Die Analyse und Trennung von Zinn, Antimon und Arsen vollzieht sich auf nassem Wege sehr leicht in den durch Schwefelwasserstoff gefällten und dann in Schwefelammonium gelösten Schwefelverbindungen. Die letztere Lösung wird entweder verdampft, um das überschüssige Schwefelammonium zu entfernen, oder es werden die Schwefelmetalle noch einmal ausgefällt. Diese werden dann in einem hohen Becherglas mit Wasser übergossen und Natriumsuperoxyd in kleinen Mengen so lange zugesetzt, bis die Farbe der Schwefelmetalle verschwunden ist, was nach Verlauf weniger Minuten der Fall ist. Die Oxydation der Metalle und des Schwefels ist eine vollständige. Die Sauerstoffverbindungen der Metalle werden nach bekannten Methoden getrennt.

So wurden in zwei Versuchen mit ihrem Gehalt nach bekannten Mischungen von Brechweinstein, Zinn und arseniger Säure

|            |     |            |                             |
|------------|-----|------------|-----------------------------|
| 99.67 pCt. | und | 99.86 pCt. | Brechweinstein,             |
| 99.64      | >   | >          | 99.91 > Zinn und            |
| 99.83      | >   | >          | 99.75 > der arsenigen Säure |

wiedergefunden.

Diese Methode der Oxydation der Schwefelmetalle hat in dem gegebenen Falle vor jener durch Salpetersäure auch den Vorzug, dass sie bei toxikologischen Untersuchungen sofort die Anwendung des Marsh'schen Apparats gestattet.

Die Aufschliessung von Kiesen und Blenden zum Zweck ihrer Analyse ist schon von verschiedenen Seiten versucht und ihr Verlauf beschrieben worden. Die Oxydation geht bei Anwendung von gleichen Theilen Natriumsuperoxyd und Natriumcarbonat vollständig und glatt vor sich und würde eine vortreffliche analytische Methode abgeben, wenn die Wahl der Gefässe nicht Schwierigkeiten machte. Ganz abgesehen von Porcellan, werden Silber-, Platin- und Nickeltiegel dabei stark angegriffen. Ein Platintiegel verlor bei jeder Operation 0.05—0.1 g an Gewicht.



Durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Bleioxyd bei Gegenwart von Wasser entsteht nicht das Natriumorthoplumbat, sondern das Metaplumbat,  $PbO_2Na_2 + 4H_2O$ , wie durch die Analyse festgestellt wurde. Die Darstellung des Orthoplumbats,  $Pb(O Na)_4$ , entsprechend den von Prof. Kassner entdeckten Orthoplumbaten der alkalischen Erden gelang bis jetzt nicht.

Jod wird beim Erhitzen mit Natriumsuperoxyd sehr leicht und rasch in das in Wasser schwer lösliche saure Natriumperjodat  $J_6O_8H_2Na_2$  übergeführt. Seine Identität wurde durch seine Schwerlöslichkeit, sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, gegen Blei-, Baryum- und Silbersalze festgestellt. Durch Behandeln des normalen Silberperjodats mit Brom, Eindampfen der Lösung zunächst bei ca.  $60^\circ$  und dann im Vacuum wurde die freie Ueberjodsäure,  $HJO_4 + 2H_2O$ , in schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Nach dieser Methode entstanden ca. 65 pCt. der theoretischen Ausbeute an Natriumperjodat.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Oxydation von Kohlenstoffverbindungen in alkoholischer Lösung gute Resultate zu versprechen scheint, da Alkohol von Natriumsuperoxyd nicht angegriffen wird, während Aether sich sofort entzündet.

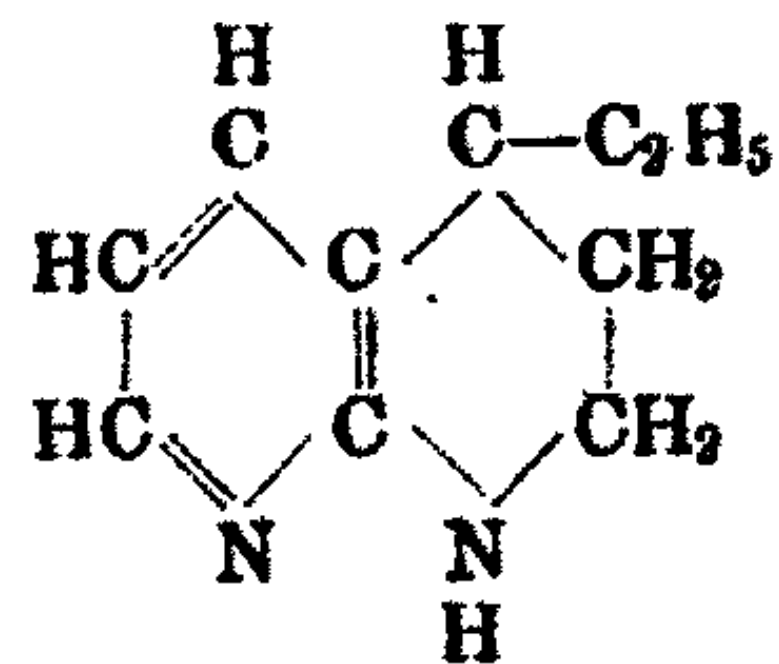
Die Untersuchung der weiteren Verwendung des Natriumsuperoxyds in der Analyse wird fortgesetzt.

#### 199. A. Pinner: Ueber Nicotin (Metanicotin).

[7. Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 9. April.)

Vor einiger Zeit hatte Hr. Étard in den Compt. rend. zwei Abhandlungen veröffentlicht, in denen er neue Beweise für die Zulässigkeit der von ihm früher aufgestellten Constitutionsformel des Nicotins zu erbringen sich bestrebt. Nach ihm soll nämlich das Nicotin



constituirt sein, d. h. es soll, wenn wir von allen übrigen Eigenthümlichkeiten dieser Formel absehen, das Alkaloid eine NH-Gruppe enthalten, also eine Imidbase sein, während aus allen sonst bekannten

Eigenschaften des Nicotins dasselbe als Nitrilbase aufgefasst werden muss. Um nun die Imidnatur des Nicotins zu erweisen, hat Hr. Étard Acidylderivate desselben darzustellen gesucht. In der ersten dieser Abhandlungen (Bd. 117, S. 170) beschreibt er eine sog. Acetylverbindung, von welcher er ein amorphes Platinsalz analysirt hat, das die für eine einheitliche Verbindung kaum mögliche Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_4H_5O_2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$  besitzen sollte. Ueber diese Verbindung habe ich bereits in einer kurzen Notiz (Ber. 26, 2135) mich ausgesprochen. In der zweiten Abhandlung jedoch (Bd. 117, 278) beschreibt Hr. Étard eine Benzoylverbindung des Nicotins, welche er durch Erhitzen von Nicotin mit Benzoylchlorid bis zum Kochpunkte des Letzteren erhalten und von welcher er ein krystallinisches Platinsalz analysirt hat, das die Zusammensetzung  $(C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O)_2 \cdot H_2PtCl_6$  besass. Wenn nun thatsächlich ein Benzoylnicotin von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$  existirte, so war ein sehr erheblicher Beweis für die Imidnatur des Nicotins geliefert, denn Nitrilbasen geben keine Benzoylverbindungen. Freilich habe ich bereits vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Wolfenstein eine Verbindung von Nicotin mit Benzoylchlorid  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl$ , wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, erhalten. Diese war jedoch nicht etwa als salzsaures Benzoylnicotin  $(C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O) \cdot HCl$  aufzufassen, da sie durch verdünnte Alkalien in der Kälte nicht zersetzt wird (vergl. Ber. 24, 1376). Um nun Klarheit über die etwaige Imidnatur des Nicotins zu erlangen, habe ich das »Benzoylnicotin« von Étard dargestellt, habe auch thatsächlich eine Verbindung  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$  erhalten, aber bei eingehender Untersuchung gefunden, dass dieselbe nicht Benzoylnicotin ist, sondern die Benzoylverbindung einer mit dem Nicotin isomeren, secundären Base  $C_{10}H_{14}N_2$ . Diese verhältnissmässig leicht aus dem Nicotin entstehende neue Base möchte ich als »Metanicotin« (verändertes Nicotin) bezeichnen, da leider der Name Isonicotin für Verbindungen, welche zum Nicotin in gar keiner Beziehung stehen, bereits verbraucht ist.

Es wurde die Benzoylirung des Nicotins im Allgemeinen nach den etwas ungenauen Angaben von Étard bewirkt, das Product nach der Reinigung als Pikrat analysirt und nachdem constatirt worden war, dass es die von Étard ihm zugeschriebene Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$  besitzt, durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$  wieder zersetzt. Bei dieser Temperatur ist die Salzsäure ohne jegliche Einwirkung auf Nicotin. Dadurch wurde neben Benzoësäure das Chlorhydrat der neuen Base erhalten. Aus dem Chlorhydrat wurde die Base, nachdem sie durch Lauge in Freiheit gesetzt war, entweder mit Wasserdämpfen übergetrieben oder mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt und dann destillirt. Die erhaltene Base zeigte



sich nun in jeder Beziehung völlig verschieden von dem Nicotin, wie aus folgender kleinen Tabelle hervorgeht:

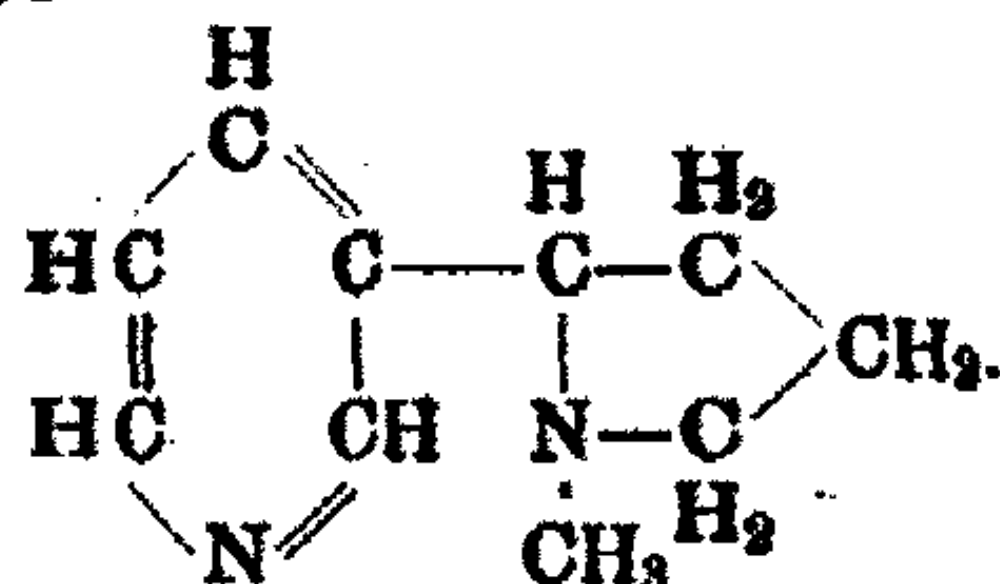
|                                                             | Nicotin                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Metanicotin                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Freie Base,<br>$C_{10}H_{14}N_2$ .                       | Bei 245° siedendes Oel, in reinem Wasser sehr leicht löslich, durch starke Lauge aus wässriger Lösung abscheidbar, eigenthümlich riechend, aus stark alkalischer Flüssigkeit mit Aether leicht ausschüttelbar, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, sehr stark linksdrehend, liefert nach der Schotten-Baumann'schen Methode keine Benzoylverbindung. | Bei 275–278° siedendes Oel, in reinem Wasser sehr leicht löslich, durch starke Laugen aus wässriger Lösung abscheidbar, riecht schwächer als Nicotin, aus stark alkalischer Flüssigkeit mit Aether sehr schwer ausschüttelbar, mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig, optisch inactiv, lässt sich nach der Methode von Schotten-Baumann sehr leicht benzoyliren. |
| 2. Chlorhydrat,<br>$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ .           | Zerfliessliche Krystallmasse, die beim Eindampfen ihrer Lösung unter Zerfall in die Componenten sich zum Theil verflüchtigt.                                                                                                                                                                                                                                 | Zerfliessliche Krystallmasse, die beim Abdampfen ihrer Lösung sich nicht zu verflüchtigen scheint.                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 3. Platindoppelsalz,<br>$C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . | Gelbe Prismen, die bei 250° sich dunkler zu färben beginnen und bei ca. 275° unter Schmelzung sich zersetzen.                                                                                                                                                                                                                                                | Gelbrothe flache Prismen von ganz anderem Habitus, färben sich schon bei ca. 235° dunkler und blähen sich bei ca. 255° unter theilweiser Schmelzung stark auf.                                                                                                                                                                                                    |
| 4. Golddoppelsalz,<br>$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ .    | Kaum krystallinischer, hellgelber Niederschlag, beginnt bei ca. 165° sich dunkler zu färben und zersetzt sich unter theilweiser Schmelzung bei ca. 190°.                                                                                                                                                                                                     | Kurze dicke Prismen, tiefer gelb gefärbt, schmilzt glatt bei 160° zu einer gelbrothen Flüssigkeit und zersetzt sich bei ca. 185° unter Aufschäumen.                                                                                                                                                                                                               |
| 5. Pikrat,<br>$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ .       | Gelbe, stark glänzende kurze Prismen, wasserfrei, schmilzt glatt bei 218°. Scheidet sich sofort auch aus heissen Lösungen krystallinisch ab.                                                                                                                                                                                                                 | Lange, fadenartig gekrümmte Nadeln, enthält $1H_2O$ , schmilzt wasserhaltig bei 114°, wasserfrei bei 163°, scheidet sich aus heisser Lösung zunächst ölig ab.                                                                                                                                                                                                     |

Wie man sieht, unterscheidet sich das Metanicotin vom Nicotin hauptsächlich durch seinen weit höhern Siedepunkt, durch seine weit geringere Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und seine geringere Löslichkeit in Aether. Zumeist aber dadurch, dass es eine secundäre Base ist, denn es lässt sich, im Gegensatz zum Nicotin, in alkalischen Flüssigkeiten mittels Benzoylchlorid äusserst leicht in die Benzoylverbindung überführen. Dann ist sein Pikrat sehr leicht von dem des Nicotins zu unterscheiden. Dasselbe kann bequem zur Charakterisirung der Base benutzt werden. Auch das Golddoppelsalz ist recht verschieden von dem des Nicotins.

Fragt man sich, wie der Uebergang des tertiären Nicotins in das secundäre Metanicotin zu erklären ist, so sind zwei Möglichkeiten

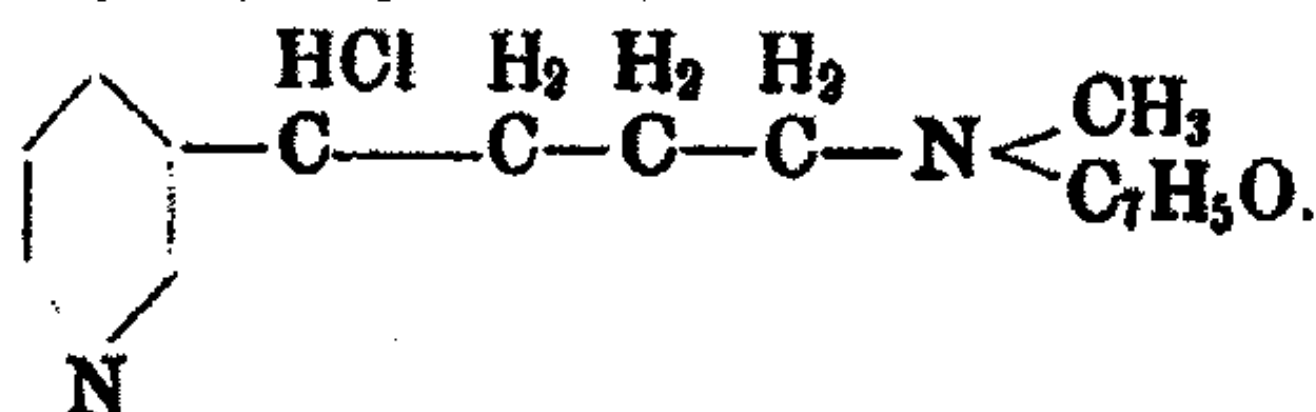


vorhanden. Wie ich in einer früheren Mittheilung auseinander gesetzt habe, ist durch alle bisher bekannt gewordenen Thatsachen es mehr als wahrscheinlich geworden, dass das Nicotin ein am Stickstoff methylirtes  $\beta$ -Pyridylpyrrolidin ist:

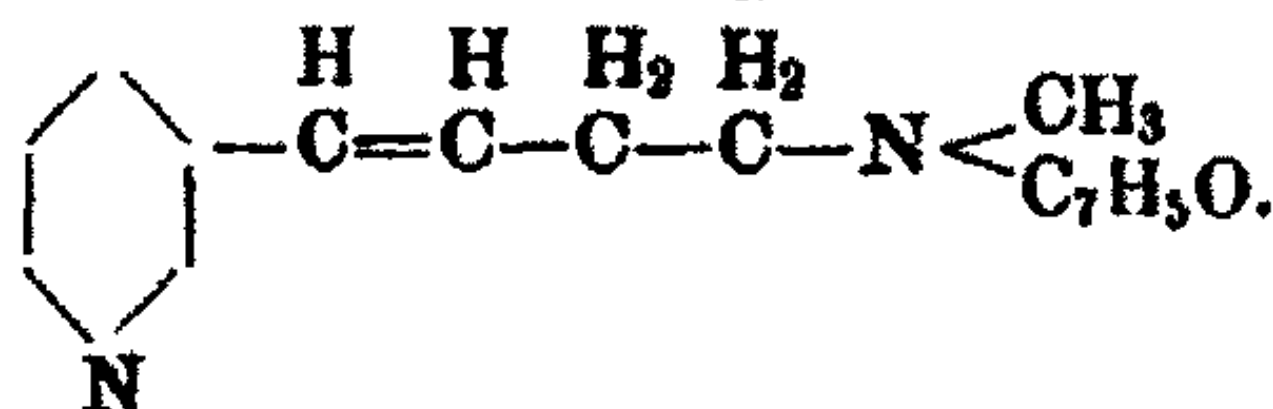


Man kann nun annehmen, dass das methylirte Pyrrolidin beim Kochen mit Benzoylchlorid in Piperidin übergeführt würde, etwa so wie Pyrrol in Pyridin umgewandelt werden konnte. Alsdann würde das Metanicotin diejenige Constitution besitzen, welche man früher dem Nicotin selbst fälschlicher Weise zugeschrieben hat. Man würde den Beweis dafür auch erbringen können, indem man das Metanicotin mit Natrium und Alkohol reducirt, wobei es in ein Dipiperidyl übergehen müsste.

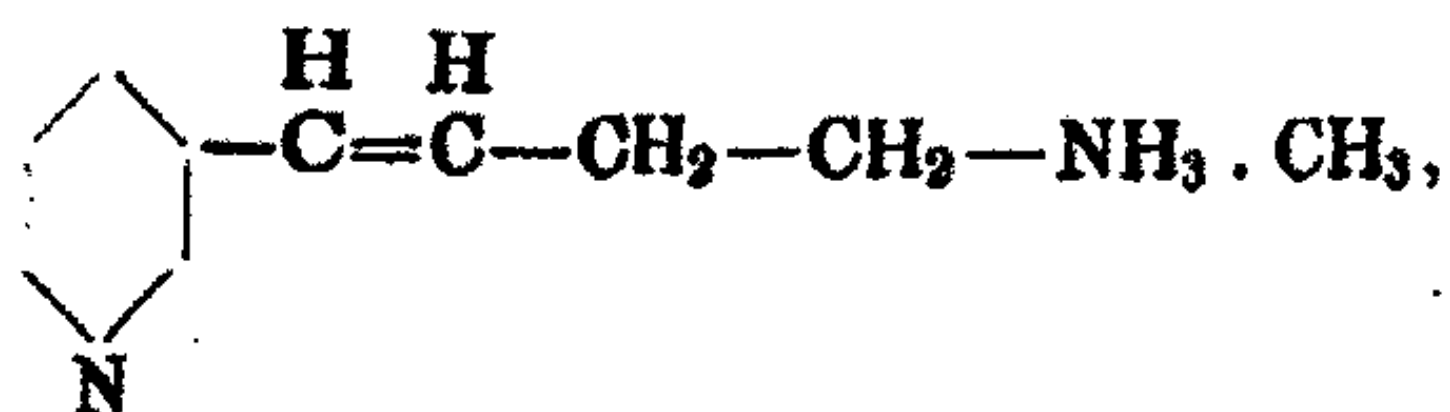
Allein wahrscheinlicher ist die zweite Möglichkeit. Da nämlich wie oben erwähnt Benzoylchlorid schon bei wenig erhöhter Temperatur sich mit Nicotin zu einer durch verdünnte Alkalien in der Kälte nicht zersetzbaren Verbindung vereinigt, da ferner der Pyrrolidinring sehr leicht aufgespalten wird, wie die von Blau isolirten Reductionsproducte beweisen (vergl. diese Berichte 26, 628), so kann man annehmen, dass durch die Vereinigung des Nicotins mit dem Benzoylchlorid eine Aufspaltung des Pyrrolidinringes eintritt und das Additionsproduct  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl$  die Constitution besitzt:



Durch Erhitzen dieses Products auf nahezu  $200^{\circ}$  (dem Kochpunkt des Benzoylchlorids), wird dasselbe unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt, sodass die Verbindung entsteht:



Wird endlich diese Benzoylverbindung durch Salzsäure zerlegt, so erhält man die secundäre Base:



d. h. Methyl- $\beta$ -Pyridyl- $\delta$ -butylenamin. Eine Unterstützung dieser Annahme hat das optische Verhalten des Metanicotins gebracht. Denn beim Nicotin selbst ist das mit dem Pyridin verbundene Kohlenstoffatom der Träger der optischen Activität, da es das einzige asymmetrische Kohlenstoffatom des Moleküls ist. Durch die Umwandlung des Nicotins in Metanicotin geht aber die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verloren. Es musste demnach das Metanicotin optisch inactiv sein. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das optische Verhalten des Metanicotins (neben dem des Nicotins) untersucht worden.

Thatsächlich erwies sich eine ca. zehnpromcentige Lösung des Metanicotins völlig indifferent gegen das polarisirte Licht.

Bei dem Interesse, welches die Umwandlung des Nicotins in Metanicotin besitzt, soll nicht nur die neue Base einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden, sondern auch das Additionsproduct des Benzoylchlorids mit dem Nicotin nochmals und eingehend studirt werden.

#### Experimenteller Theil.

Um das Nicotin in das Benzoylmetanicotin überzuführen, ist ein grösserer Ueberschuss von Benzoylchlorid erforderlich, sonst erhält man nichts als schwarzes Pech. Man fügt zu in einem langhalsigen, geräumigen Kolben befindlichem Nicotin die doppelte Gewichtsmenge Benzoylchlorid und erhitzt die Masse über freiem Feuer. Bei etwa dem Kochpunkte des Benzoylchlorids tritt in der inzwischen tief-schwarz gewordenen Flüssigkeit unter Entweichen von Salzsäuredämpfen ein Aufschäumen ein. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man noch etwa 15 Minuten, so dass die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt, lässt dann erkalten, übergiesst das Product zur Entfernung von Benzoylchlorid mit Aether und fügt zu der dicken, schwarzen, theerähnlichen Masse etwa 15proc. Salzsäure. In dieser ziemlich concentrirten Salzsäure löst sich das Benzoylmetanicotin ziemlich leicht, während das Benzoylchlorid und seine etwa schon entstandenen Zersetzungsproducte (Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid) in dem Aether gelöst bleiben. Nach Entfernung des Aethers schüttelt man noch einmal die saure Flüssigkeit mit Aether aus.

Die so von den nicht basischen Stoffen befreite Lösung ist tief schwarz gefärbt, kann aber sehr leicht gereinigt werden, weil bei der Verdünnung und bei fractionirter Neutralisation zuerst die pechartigen Verunreinigungen niederfallen und durch Filtration der Lösung völlig entfernt werden können.

Man erspart so die von Étard benutzte unzweckmässige Reinigung der stark sauren Flüssigkeit mit Thierkohle. Man verdünnt deshalb die saure, vom Aether getrennte Lösung mit etwa dem doppelten Volum Wasser, filtrirt vom abgeschiedenen Pech und fügt



zum Filtrat vorsichtig und in kleinen Antheilen Natronlauge so lange hinzu, als noch schwarze, pechartige Fällungen dadurch hervorgebracht werden. Sobald die Fällungen hellbraun werden, filtrirt man wieder und setzt nun so lange Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt oder neutral ist. Dadurch fällt das schwach basische Benzoylmetanicotin als honiggelbes dickes Oel nieder und kann leicht im Scheidetrichter, in welchem zweckmässig diese Fällung vorgenommen wird, von der darüber stehenden dünnen Salzlösung getrennt werden. Es ist ein honiggelbes, dickes Oel, schwerer als Wasser und kaum löslich darin, schwer löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich deshalb nur in etwas stärkerer Salzsäure und wird daraus so gut wie vollständig durch Alkalien gefällt, während die Flüssigkeit noch sauer bleibt.

Um ein gut krystallisirendes Salz daraus zu gewinnen, habe ich nicht wie Étard das Platinsalz gewählt, sondern das Pikrat, weil die Platinsalze für Nicotin und dessen nächste Derivate weniger charakteristisch sind als die Pikrate.

Setzt man zur salzsauren Lösung des Benzoylmetanicotins eine kalte Pikrinsäurelösung, so fällt ein gelbes, allmählich erstarrendes Oel nieder. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet das Benzoylmetanicotinpikrat  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O \cdot C_3H_3N_3O_7$  zu Warzen vereinigte, dünne flache Prismen, die bei  $128^\circ$  schmelzen und kaum in kaltem, sehr schwer unter Schmelzung in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{31}N_5O_8$ .

Procente: C 55.75, H 4.24, N 14.14.  
Gef. » » 55.00, » 4.52, » 14.38.

Zur Zerlegung der Benzoylverbindung wurde dieselbe mit der 4—5 fachen Menge concentrirter (25 proc.) Salzsäure in geschlossenem Rohr 12—24 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit etwas Wasser verdünnt von der abgeschiedenen Benzoësäure abgesaugt, verdampft und der dunkel gefärbte syrupöse Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen die freie Base übergetrieben. Da jedoch die Base nur äusserst langsam überging (zum Uebertreiben von einigen Gramm musste man mehrere Tage destilliren), wurde die Base mit Aether auszuschütteln gesucht. Hierbei zeigte sich, dass zunächst der Aether so gut wie nichts von der Base löste, aber als sie eine Zeit lang in der alkalischen Flüssigkeit erhitzt worden war und nun weitere Mengen Alkali zugefügt wurden, schied sich die Base ölig ab und konnte durch grosse Mengen Aether aufgenommen werden. Ob in dem ursprünglichen aus dem salzsauren Salz freigemachten Product etwa das Additionsproduct des Metanico-



tins und Salzsäure  $C_{10}H_{15}ClN_2$  vorliegt, was nach den obigen Ausführungen wohl möglich erscheint, sollen weitere Versuche lehren.

Die mit Wasserdämpfen übertriebene Base wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und zur Darstellung der verschiedenen Salze benutzt. Die in Aether aufgenommene freie Base schied beim Stehen einige dunkelgefärbte Verunreinigungen ab und konnte, nachdem der Aether abdestillirt worden war, direct bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden.

Das Metanicotin,  $C_{10}H_{14}N_2$ , ist ein bei  $275-278^{\circ}$  (uncorr.) siedendes Oel von schwachem, an Nicotin erinnerndem, aber doch davon verschiedenem Geruch; seine Dämpfe reizen stark zum Husten. Es besitzt stärker basische Eigenschaften als das Nicotin. In reinem Wasser in allen Verhältnissen löslich, wird es durch concentrirte Laugen gerade so wie das Nicotin ölig aus seiner wässrigen Lösung abgeschieden. Es ist schwer in Aether löslich. Es ist optisch inactiv.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2$ .

Procente: C 74.07, H 8.70, N 17.28.

Gef. » » 73.53, » 9.30, » 17.38.

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ , wurde durch Auflösen des eingedampften und im Trockenraum allmählich erstarrten Rückstandes der Lösung in wenig kaltem absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Es ist eine weisse, hygroskopische, äusserst leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösliche Krystallmasse.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ .

Procente: Cl 30.21.

Gef. » » 30.06.

Platindoppelsalz,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Setzt man zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats Platinechlorid, so entsteht eine Trübung, welche beim Umrühren sich löst und nach kurzer Zeit schöne, stark glänzende, dicke, flache, gelbrothe Prismen auskrystallisiren lässt. Das Salz ist wenig in Wasser löslich, beginnt oberhalb  $230^{\circ}$  sich dunkler zu färben und zersetzt sich bei ca.  $255^{\circ}$  unter starkem Aufblähen und unter theilweiser Schmelzung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: C 21.00, H 2.80, Pt 34.21.

Gef. » » 21.09, » 3.16, » 34.12, 34.07.

Das Golddoppelsalz,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ , scheidet sich zunächst ölig, allmählich zu gelben kurzen, breiten, flachen Prismen erstarrend auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats aus. Es ist schwer in Wasser löslich, leichter in heissem Wasser und scheidet sich aus heissem Wasser ebenfalls zunächst ölig

ab. Es schmilzt glatt bei  $160^{\circ}$  und zersetzt sich je nach schnellerem oder langsamerem Erhitzen bei  $175-185^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ .

Procente: Au 46.79.

Gef. » » 46.38.

Da das Golddoppelsalz des Nicotins noch nicht beschrieben ist, so sei hier beiläufig erwähnt, dass dasselbe nicht ölig fällt, sondern einen hellgelben, kaum krystallinischen Niederschlag darstellt, der in heissem Wasser sich löst und daraus in kleinen unansehnlichen Warzen krystallisirt (nicht zuerst ölig sich abscheidet). Es färbt sich beim Erhitzen oberhalb  $150^{\circ}$  dunkler, wird allmählich ganz schwarz, und zersetzt sich oberhalb  $180^{\circ}$  unter theilweiser Schmelzung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ .

Procente: Au 46.79.

Gef. » » 47.63.

Das Pikrat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7 + H_2O$ , scheidet sich auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zur salzsauren Lösung der Base zunächst ölig aus. Allmählich erstarrt es zu grossen Warzen, während zugleich aus der Mutterlauge lange, sehr dünne fadenförmige, in einander verschlungene Nadeln, die wie Algenfäden aussehen, auskrystallisiren. In heissem Wasser, noch mehr in heissem Alkohol leicht löslich, zeigt es beim Erkalten namentlich der wässrigen Lösung dieselbe Erscheinung der erst öligen Abscheidung und nachherigen fadenförmigen Krystallisation. Es enthält 1 Mol. Wasser, welches es bei  $80-90^{\circ}$  verliert. Beim Erhitzen schmilzt das wasserhaltige Salz bei  $114^{\circ}$ , erstarrt allmählich, wenn man die Temperatur nicht schnell steigert, weil es Wasser verliert, und schmilzt dann erst bei  $163^{\circ}$ . Die eigenthümliche Krystallform und das Verhalten beim Erhitzen sind sehr charakteristisch für das Metanicotin.

Analysen: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7 + H_2O$ .

Procente: C 41.38, H 3.45, N 17.55,

Gef. » » 41.70, 41.70, » 3.87, 3.60, » 17.36, 17.56.

Ber. Procente:  $H_2O$  2.82.

Gef. » » 2.90.

Wird das Metanicotin in Natronlauge gelöst und Benzoylchlorid hinzugefügt, so scheidet sich beim tüchtigen Durchschütteln unter beträchtlicher Erwärmung das Benzoylmetanicotin,  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$ , als dickes Oel ab. Zur Reinigung wurde es von der Lauge getrennt, mit Salzsäure versetzt und mit Aether geschüttelt, um beigemengtes Benzoësäureanhydrid zu entfernen, alsdann die saure Flüssigkeit alkalisch gemacht, das abgeschiedene Oel in vielem Aether, in welchem es schwer löslich ist, aufgenommen und nach Verjagung des Aethers in Salzsäure wieder gelöst und in das Pikrat übergeführt. Es ist identisch mit dem aus dem Nicotin bereiteten, oben



beschriebenen Benzoylkörper. Denn das Pikrat zeigte alle Eigenschaften, welche die oben beschriebene Verbindung besitzt. Es fiel zunächst ölig, erstarrte sehr langsam zu den charakteristischen Warzen, schmolz bei  $128^{\circ}$ , verhielt sich genau wie jenes in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol und lieferte bei der Analyse recht gut stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N_3 \cdot C_7H_5O \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 55.75, H 4.24, N 14.14.

Gef. » » 55.70, » 4.56, » 14.36.

Die Entstehung der beschriebenen Benzoylverbindung auf dem hier angegebenen Wege ist ein vollgültiger Beweis nicht nur für die Imidnatur des Metanicotins gegenüber dem Nicotin, aus welchem bei gewöhnlicher Temperatur eine Benzoylverbindung in keiner Weise zu erhalten ist, sondern auch dafür, dass die bei  $200^{\circ}$  aus Nicotin und Benzoylchlorid entstehende Verbindung nicht etwa Benzoylnicotin ist, welches bei der Zersetzung mit Salzsäure eine Veränderung erleidet, sondern Benzoylmetanicotin. Es erübrigt noch, die Constitution des Metanicotins mit mehr Sicherheit festzustellen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die hier beschriebenen Verbindungen zu gleicher Zeit aus dem Nicotin und aus dem Metanicotin dargestellt und in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit, Schmelztemperatur etc. direct mit einander verglichen wurden.

## 200. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle: Die natürlichen Oxycellulosen.

(Eingegangen am 19. April.)

### I. Die »Cellulosen« der Gräser.

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir uns mit der Constitution der Lignocellulosen beschäftigt und gezeigt, dass in der Jutefaser die charakteristischen Keto-*R*-Hexengruppen mit einem Complex verbunden sind, welcher Pentosegruppen in geringem Verhältniss enthält<sup>2)</sup>, hauptsächlich aber aus Oxycellulosen und condensirten Derivaten derselben besteht. Die Furfurol liefernden Gruppen sind hauptsächlich in den letzteren localisirt, welche bei den gewöhnlichen Processen zur Isolirung der Cellulose hydrolysirt und gelöst werden, sich jedoch in der faserigen Gestalt erhalten lassen, wenn man zur Elimination der ungesättigten oder *R*-Hexengruppen die Me-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26.

<sup>2)</sup> Xylose ist aus der Jutefaser isolirt worden, aber die Ausbeute ist gering (1–2 pCt.) (Tollens).



thode einer geregelten Oxydation durch Chromsäure anwendet. Das Product einer solchen Oxydation ist eine Oxycellulose oder eine Mischung von Oxycellulosen, welche auch Pentosegruppen oder Pentosane enthält und bei der Destillation mit Salzsäure 8—9 pCt. Furfurol liefert, d. h. annähernd dieselbe Ausbeute wie die ursprüngliche Faser-substanz.

Nach der Elementar-Analyse vieler »Cellulosen«, welche sowohl aus vegetabilischen Faser- als auch aus Zellsubstanzen isolirt wurden, scheinen dieselben die empirische Zusammensetzung von Oxycellulosen zu besitzen. Da es durch unsere neuerlichen Untersuchungen (loc. cit.) bewiesen worden ist, dass typische Oxycellulosen, welche keine Pentosegruppen enthalten, beim Kochen mit Salzsäure Furfurol liefern und dass die Ausbeute an diesem Aldehyd im Allgemeinen proportional ist dem Sauerstoffgehalt, welchen die Molekel über den für die normale Formel ( $C_6 H_{10} O_5$ ) berechneten hinaus besitzt, so liegt die Nothwendigkeit vor, die Gruppe der »Cellulosen« von Neuem zu untersuchen, um diejenigen Glieder besonders zu charakterisiren, welche die folgenden charakteristischen Eigenschaften aufweisen:

1. Sie enthalten mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff, als die normale Baumwollcellulose ( $n-C_6 H_{10} O_5$ ). 2. Sie liefern beim Kochen mit Salzsäure Furfurol, geben jedoch 3. keine von den Reactionen der Pentosen oder Pentosane und sind ferner von diesen unterschieden durch ihre verhältnissmässige Beständigkeit bei der alkalischen Hydrolyse.

Die weitere Ausdehnung unserer Untersuchungen in dieser Richtung wird von Hrn. C. Smith von King's College, London, verfolgt und wir gehen nun dazu über, einen kurzen Bericht über die Resultate, welche derselbe erhalten hat, zu geben.

Die nächste Gruppe, welche für die Untersuchung ausgewählt wurde, waren die Cellulosen der Gräser und diese Auswahl wird gerechtfertigt durch den Befund, dass dieselben gemäss der oben gegebenen Definition wohlcharakterisirte Oxycellulosen darstellen.

Als typische Glieder dieser Gruppe wählten wir die Cellulosen von Stroh (Hafer) und Spartgras ( $\alpha$ ) (*Stipa tenacissima*).

Dieselben werden in grossem Maassstab hergestellt durch die wohlbekanntten Prozesse der Papierfabrication, welche in einer energischen alkalischen Hydrolyse bestehen, nämlich Digestion mit Natronhydratlösungen (2—3 pCt.  $Na_2 O$ ) bei hoher Temperatur (2—4 Atm. Dampfdruck) und darauffolgendes Bleichen durch Behandlung mit Hypochlorit (Chlorkalklösung). Wir nahmen Proben von hervorragender Qualität, welche durch Digestion mit wässriger Fluorwasserstoffsäure und darauffolgendes häufiges Auswaschen noch weiter gereinigt wurden.

a) Nach dem Trocknen bei 100° wurden die Proben mit folgendem Resultat analysirt:

|   | Stroh-Cellulose |      | α-Cellulose |           |
|---|-----------------|------|-------------|-----------|
| C | 42.4            | 42.4 | 41.8        | 41.0 pCt. |
| H | 5.8             | 5.8  | 5.4         | 5.8 »     |

b) Furfurolbestimmung. Vor der Destillation mit Salzsäure wurden die »Cellulosen« in Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.5 gelöst, welche mit Salzsäuregas gesättigt war. Im Uebrigen wurde die Methode von Tollens<sup>1)</sup> in allen Einzelheiten befolgt.

Es wurden folgende Werthe erhalten:

|          | Stroh-Cellulose | α-Cellulose |
|----------|-----------------|-------------|
| Furfurol | 12.5            | 12.2 pCt.   |

Durch diese Resultate werden die in Rede stehenden »Cellulosen« vollständig von der normalen Gruppe getrennt und müssen demgemäss als Oxycellulosen classificirt werden.

c) Die unterscheidenden Merkmale dieser Oxycellulosen zeigen sich ferner in ihren Reactionen, welche in Kürze die folgenden sind:

1. Sie reagiren mit Phenylhydrazinsalzen in kalter Lösung unter Bildung einer gelben Färbung, welche beim Erwärmen auf 70° intensiver wird.

2. Sie werden durch fuchsinschweflige Säure magentaroth gefärbt.

3. Sie reduciren Kupferoxyd in siedender alkalischer Lösung; die Stroh-Oxycellulosen reagiren dabei mit bemerkenswerther Intensität.

4. Beim Kochen mit »neutralen« Anilinsalzlösungen geben sie eine leuchtende rosenrothe Färbung.

5. Ausser diesen positiven Merkmalen und den schon beschriebenen reichlichen Ausbeuten an Furfurol geben sie negative Reactionen mit den specifischen Reagentien für Pentosen und Pentosane.

Wir sind mithin in der Lage, die Gruppe der natürlichen Oxycellulosen durch diese gut definirte Untergruppe zu bereichern und gleichzeitig specifische constitutionelle Unterschiede anzugeben, wie dieselben von den oben beschriebenen typischen Gliedern aufgewiesen werden.

Der auffallendste Unterschied in den obigen Fällen tritt bei der Reaction mit Kupferoxyd (Fehling'sche Lösung) hervor; die Stroh-Oxycellulose bewirkt eine starke Reduction, die α-Cellulose andererseits ruft nur eine geringe Reaction hervor. Die typischen Carbonylgruppen befinden sich mithin offenbar in den beiden Substanzen in sehr verschiedenen Stellungen im Molekül, dabei aber ist die Differenz keine derartige, dass dadurch die Ausbeute an Furfurol be-

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 381.



einflusst wird, noch auch zeigt sich irgend welcher wesentliche Unterschied in der empirischen Zusammensetzung.

Die constitutionelle Verschiedenheit macht sich auch noch in anderen Beziehungen bemerklich, besonders in der grösseren Widerstandsfähigkeit der  $\alpha$ -Oxycellulose gegen alkalische Hydrolyse. Die Oxycellulose des Strohs andererseits unterliegt leicht der weiteren Einwirkung siedender Alkalilösungen, und ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien zeugt für die Verschiedenheiten zwischen ihrem »Cellulose«-Gehalt, wie er durch Laboratoriumsmethoden bestimmt worden ist (48—55 pCt.) und den Ausbeuten an gebleichtem Ganzzeug, wie es bei der Papierfabrication erhalten wird (34 bis 42 pCt.).

Es ist ferner bekannt, dass gebleichtes Strohganzzzeug, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, einen vorzüglichen Nährboden für Schimmelpilze und andere schwammartige Organismen bildet, und die hydrolytische Verdauung des Strohes im thierischen Organismus steht ohne Zweifel gleichfalls im Zusammenhang mit der oben erwähnten constitutionellen Beschaffenheit.

Diese Resultate eröffnen einen neuen Gesichtspunkt, von dem aus man die Physiologie des Aufbaus dieser Oxycellulosen in der Pflanze betrachten kann.

Man nimmt allgemein an, dass die Cellulosen in der Pflanzenzelle aus den Kohlehydraten von normaler Zusammensetzung, d. h. aus Stärke, Rohrzucker etc. hergestellt werden, die vorliegenden Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass oxydirte Abkömmlinge der Kohlehydrate in derselben Weise in die analogen Oxycellulosen umgewandelt werden können. Da wir im Stande sind, diesem Problem auf experimentellem Wege näher zu treten, und eine Grundlage für die Untersuchung durch die obigen Resultate hergestellt ist, so ist es unnöthig, die Frage a priori zu discutiren.

Wir haben in der That bereits ein Studium der Lebensgeschichte der Gerstenpflanze mit Beziehung auf die Zusammensetzung und Constitution ihres fundamentalen Gewebes begonnen.

Beobachtungen des Keimens in seiner Beziehung zu den Furfurol liefernden Bestandtheilen haben bereits gezeigt, dass beim Keimungsprocess und darauffolgenden Wachsthum bei Abschluss des Lichts so lange, bis die Reservesubstanz des Endospermas nahezu erschöpft ist, die Ausbeute an Furfurol (unter den gewöhnlichen Bedingungen) aus dem Product wesentlich erhöht wird (50—60 pCt.)<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zur Beleuchtung dieser Thatsache mögen die folgenden Resultate angeführt werden:

a) Eine Probe von Gerste (welche 5.3 pCt. Furfurol lieferte) gab nach dem Keimen und Wachsen (wobei ein Totalverlust an Gewicht von 20 pCt.



Die etiolirten Sprösslinge zeigten auch eine 5 procentige Ausbeute an Furfurol (auf die trockne Substanz berechnet) und gaben gleichzeitig keine von den Reactionen der Pentosen.

Diese Resultate sind immerhin nur vorläufige. Es sind systematische Beobachtungen in Angriff genommen, nicht nur über die Keimungsphase, sondern auch über den Verlauf der Bildung der Gewebe beim Wachsthum der Pflanze unter gewöhnlichen Bedingungen. Wir bemerken, dass wir nicht den Wunsch haben, ein so weites Feld der Untersuchung für uns speciell zu reserviren, und wir theilen diese Resultate als einen Beitrag zu den allgemeinen Methoden pflanzenphysiologischer Untersuchung mit.

201. J. W. Brühl: Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols.

[Aus Journ. prakt. Chem. [2] 49, 201; im Auszuge.]

(Eingegangen am 27. März.)

Ad. v. Baeyer's Forschungen über die Constitution des Benzols haben ihn bekanntlich zuletzt zu der Annahme geführt, dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt<sup>1)</sup>. Das Phloroglucin betrachtet er als einen Abkömmling des Kekulé'schen Benzolkerns mit drei doppelten Bindungen, die Phtalsäure dagegen und die Benzoësäure als Derivate eines drei Parabindungen enthaltenden Sechseringes (Diagonalformel von Claus).

Die bahnbrechenden thermochemischen Arbeiten Stohmann's über die Hydrirung der Ringsysteme ergaben Resultate, welche mit

entstand) 10.3 pCt. Furfurol oder 8.03 pCt. auf das ursprüngliche Gewicht, vor dem Keimen, berechnet.

b) Bei einem zweiten Versuch wurden die Pflanzen nach der Trennung von den Rückständen der Samenhülsen etc. gewogen und untersucht.

| Gewicht d. gekeimten Körner | Gewicht d. Pflanzen | Gewicht d. Samenrückstände | Furfurol pCt. |         |           |     |
|-----------------------------|---------------------|----------------------------|---------------|---------|-----------|-----|
| (a)                         | (b)                 | In b                       | in b'         | bpCt. a | b' pCt. a |     |
| 3.2                         | 1.5                 | 0.8                        | 4.9           | 16.0    | 2.3       | 4.0 |

c) Die Cellulose des Endospermas scheint gleichfalls eine Oxycellulose von diesem Typus zu sein; das ganze (d. h. 60—70 pCt. Stärke enthaltende) Endosperma liefert bei der Destillation 3.7 pCt. Furfurol (HCl).

<sup>1)</sup> Ad. v. Baeyer, Lieb. Ann. 269, 188 (1892).

den oben erwähnten anscheinend in vollkommener Uebereinstimmung sind. Die calorimetrische Verfolgung der Hydrirung des Benzols, der Phtal- und der Terephtalsäure führte Stohmann zu der Schlussfolgerung: »Die Ergebnisse der thermochemischen Forschung stehen im vollsten Einklange mit den von v. Baeyer ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate.« »Im Benzolkerne können nicht drei gleichwerthige Doppelbindungen vorhanden sein<sup>1)</sup>.«

Durch das dankenswerthe Entgegenkommen des Hrn. v. Baeyer, welcher die Freundlichkeit hatte, mir kostbare Präparate zur Verfügung zu stellen<sup>2)</sup>, bin ich gleichzeitig mit Hrn. Stohmann in den Stand gesetzt worden, den Vorgang der Hydrirung des Benzols volumetrisch und spectrometrisch von Stufe zu Stufe zu verfolgen. Im Anschluss hieran ist auch die folgeweise Entziehung von Wasserstoff vom Hexan bis abwärts zum Dipropargyl untersucht worden. Die Ergebnisse, zu welchen ich hierbei gelangt bin, stehen, wie man sehen wird, in diametralem Gegensatz zu den Schlüssen, die von den vorerwähnten beiden Forschern aus ihren Versuchen gezogen worden sind.

In der folgenden Tafel I sind die physikalischen Constanten der hier zu erörternden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

Tafel I.

|                            |                                | Mol.-Gew. | Dichte                       | Brech.-Index bei 20° | Mol.-Vol. bei 20° | Spec. Refract. $\frac{n_d^2 - 1}{(n_d^2 + 2)d} = \mathfrak{M}_d$ | Mol.-Refract. $\frac{(n_d^2 - 1)P}{(n_d^2 + 2)d} = \mathfrak{M}$ |                |
|----------------------------|--------------------------------|-----------|------------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------|
|                            |                                | P         | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>d</sub>       | P/d               |                                                                  | M <sub>d</sub>                                                   | M <sub>n</sub> |
| Benzol . . . . .           | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 78        | 0.8799                       | 1.4967               | 88.65             | 0.3324                                                           | 25.93                                                            | 26.13          |
| Dihydrobenzol . . . . .    | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>  | 80        | 0.8478                       | 1.4699               | 94.36             | 0.3291                                                           | 26.33                                                            | 26.51          |
| Tetrahydrobenzol . . . . . | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> | 82        | 0.8102                       | 1.4435               | 101.21            | 0.3277                                                           | 26.87                                                            | 27.01          |
| Hexahydrobenzol . . . . .  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 84        | 0.790                        | 1.426                | 107.2             | 0.3255                                                           | 27.56                                                            | 27.66          |
| Hexan . . . . .            | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | 86        | 0.6603                       | 1.3734               | 130.25            | 0.3454                                                           | 29.70                                                            | 29.84          |
| Hexylen . . . . .          | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 84        | 0.6825                       | 1.3939               | 123.08            | 0.3506                                                           | 29.45                                                            | 29.61          |
| Diallyl . . . . .          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> | 82        | 0.6880                       | 1.3981               | 119.18            | 0.3509                                                           | 28.77                                                            | 28.96          |
| Dipropargyl . . . . .      | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 78        | 0.8049                       | 1.4402               | 96.91             | 0.3278                                                           | 25.57                                                            | 25.74          |

Verfolgt man in dieser Tafel zunächst die Constanten in der Spalte, welche die Dichte d<sub>4</sub><sup>20</sup> enthält, so ergibt sich vom Benzol beginnend zu Dihydrobenzol, Tetrahydrobenzol, Hexahydrobenzol eine stetige Abnahme der Zahlenwerthe, welche ungefähr 2—3 Einheiten der zweiten Decimale beträgt. Vom Hexahydrobenzol weiter abwärts zum Hexan erfolgt dann eine sprunghafte Aenderung, eine plötzliche

<sup>1)</sup> F. Stohmann, Journ. prakt. Chem. [2] 48, 453 (1893).

<sup>2)</sup> Dihydro- und Tetrahydrobenzol. Für Hexahydrobenzol wurden die nachstehenden Daten aus verwandten Körpern abgeleitet.



Abnahme der Dichte um ca. 13 Einheiten der zweiten Decimale. Von dem Hexan ab nimmt die Dichte wieder langsam zu nach dem Hexylen und Diallyl und dann erfolgt wieder ein plötzlicher Sprung, indem von Diallyl zu Dipropargyl das spezifische Gewicht enorm in die Höhe schnellt, um fast 12 Einheiten der zweiten Decimalstelle.

Etwas ganz Aehnliches zeigt sich bei der Durchsicht der Spalte, welche den Brechungsindex  $n_d$  enthält. Vom Benzol angefangen, nimmt durch die stufenweise Hydrirung der Zahlenwerth von  $n_d$  bis zum Hexahydrobenzol beständig ab, und zwar um etwa 2—3 Einheiten der zweiten Decimale für jeden Zuwachs von  $H_2$ . Durch weitere Hydrirung, unter gleichzeitiger Ringsprengung, fällt der Brechungsindex plötzlich viel stärker, um von da ab, nämlich vom Hexan zum Hexylen und Diallyl, langsam wieder anzusteigen. Vom Diallyl zum Dipropargyl erfolgt dann wieder ein sprunghaftes Anwachsen.

Noch viel frappanter tritt diese sprunghafte Constantenänderung in der nächsten Colonne, bei dem Molecularvolumen  $\frac{P}{d}$  in Erscheinung: ein colossales in die Höhe schnellen vom Hexahydrobenzol nach dem Hexan, und ein ebenso plötzliches Abfallen vom Diallyl zum Dipropargyl.

Auch die nächste Spalte ergibt, zwar nicht dieselbe, aber eine analoge Erscheinung. Die spezifische Refraction  $\mathcal{N}_d$  nimmt vom Benzol beginnend durch die stufenweise Hydrirung langsam und stetig ab bis zum Hexahydrobenzol, dann springt sie plötzlich in die Höhe, so dass das Hexan sogar das Benzol weit überholt. Von da ab findet wieder ein langsames Anwachsen statt und zwischen Diallyl und Dipropargyl erfolgt eine abermalige plötzliche Aenderung nach der entgegengesetzten Richtung.

Die wichtigste Constante, die Molecularrefraction  $\mathcal{M}$ , zeigt für die rothe Wasserstofflinie  $\alpha$  wie für die Natriumlinie ein ganz gleichmässiges Verhalten. Durch die stufenweise Hydrirung des Benzols wird die Molecularrefraction allmählich gesteigert bis zum Hexahydrobenzol. Dann erfolgt eine sprunghafte Erhöhung bei dem Zerreißen des Ringes und Bildung von Hexan. Bei der alsdann folgenden Wasserstoffentziehung und Entstehung der Aethylenbindung nimmt die Molecularrefraction langsam ab über Hexylen bis Diallyl. Bei der nunmehr stattfindenden Abspaltung von  $2H_2$  und Umwandlung der beiden Aethylen- in Acetylengruppen sinkt die Molecularrefraction wieder sprunghafte, ungefähr vier Mal stärker als bei der anderen Umwandlung von  $C_6H_{10}$  in  $C_6H_6$ : Tetrahydrobenzol in Benzol.

Die Moleculardispersion  $\mathcal{M}_\gamma - \mathcal{M}_\alpha$  und die spezifische  $\mathcal{N}_\gamma - \mathcal{N}_\alpha$  verhält sich, wie in der ausführlichen Abhandlung nachgewiesen ist, ähnlich wie die übrigen Constanten.



Fassen wir die in den Zahlenverhältnissen der Tafel I zur Erscheinung kommenden Beziehungen zusammen, so ergibt sich also bei der stufenweisen Hydrirung des Benzols bis zum Hexan ebenso wie bei der darauf folgenden stufenweisen Wasserstoffabspaltung bis zu Dipropargyl an zwei Stellen, und nur an diesen, eine plötzliche Discontinuität im Verhalten sämtlicher physikalischer Kriterien: das eine Mal beim Uebergang vom Hexahydrobenzol zum Hexan, wo die Zerreiſsung des Ringes stattfindet, das andere Mal beim Uebergang von Diallyl in Dipropargyl, wo sich die Umwandlung aller Aethylen- in Acetylenbindungen vollzieht. Die Abspaltung von Wasserstoff, welche eine schrittweise Ueberführung von einfachen in sogenannte doppelte Kohlenstoffbindungen zur Folge hat, ergibt nirgends, weder bei den cyclischen, noch bei den kettenförmigen Gebilden eine ungleichmässige, eine anomale Aenderung der physikalischen Constanten — und dies findet auch beim Uebergang von Dihydrobenzol in Benzol nicht statt. In allen diesen Fällen findet vielmehr eine, wenn auch keineswegs proportionale Aenderung — was ja bei einer Reihe von Körpern nicht gleicher Constitution auch garnicht möglich ist — so doch immer eine allmähliche und continuirliche Differenzirung der physikalischen Kriterien statt. Eine Umwälzung in der Molecular-structur bei der Umwandlung von Dihydrobenzol in Benzol giebt sich in keiner Weise zu erkennen.

Hält man sich strenge an die Thatsachen, so bleibt hiernach nur der eine Schluss übrig, dass bei der Umwandlung von Dihydrobenzol in Benzol sich der Art nach dieselbe Aenderung der Constitution fortsetzt, wie sie sich auch continuirlich bei dem Uebergang des Hexahydrobenzols in die Tetra- und Dihydroverbindung, oder bei der Umwandlung von Hexan in Hexylen und weiter in Diallyl vollzieht. Da sich nun Tetra- und Dihydrobenzol in ihrem gesammten chemischen Verhalten — und auch im physikalischen — vom Hexylen und Diallyl durch nichts unterscheiden, so liegt keinerlei Grund vor, eine Abweichung in der Absättigung der disponiblen Kohlenstoffvalenzen bei den beiden Reihen anzunehmen. Vielmehr spricht alles dafür, dass im Tetrahydrobenzol wie im Hexylen eine, und im Dihydrobenzol wie im Diallyl zwei äthylenische Bindungen vorhanden sind, wie es auch der Entdecker der partiell hydrirten Benzolverbindungen, v. Baeyer, angenommen hat. Die Continuität im ganzen physikalischen Verhalten bei der stufenweisen Abspaltung von Wasserstoff vom Hexan bis zum Diallyl einerseits, vom Hexahydrobenzol bis zum Benzol andererseits, führt demnach nothwendig auch zu einer Continuität der Constitutionsänderung in beiden Reihen. Das Benzol muss hiernach ebenfalls Aethylenbindungen enthalten, und zwar drei solcher, wenn das Dihydrobenzol zwei und das Tetrahydrobenzol eine enthält.

Die Annahme, dass drei diagonale effective, oder drei centrale potentielle Bindungen im Benzol dieselbe physikalische Wirkung hervorbringen könnten wie drei Aethylenbindungen, wäre ganz willkürlich und der thatsächlichen Discontinuität bei notorischen sprungweisen Constitutionsänderungen direct widersprechend.

Die erhaltenen Resultate lassen sich nun auch noch auf ganz anderem, und zwar auf dem früher allein gangbaren Wege controliren, nämlich durch Vergleichung der beobachteten Molecularrefractionen mit den aus den angenommenen Constitutionsformeln berechneten Summen der atomistischen Refraction. Da die durch sogenannte mehrfache Bindungen bewirkten Incremente bekannt sind, da ferner ebenfalls experimentell festgestellt ist, dass die Ringschliessung durch einfache Atomverkettung spectrometrisch indifferent ist, die Molecularrefraction weder merklich erhöht noch erniedrigt, so kann in jedem Falle nachgewiesen werden, ob und wie viele mehrfache und ringschliessende Bindungen in einem Körper vorkommen.

Es ergibt sich auf diese Weise aus der folgenden Tafel II, dass, wie im Benzol drei, im Dihydrobenzol zwei, im Tetrahydrobenzol

Tafel II.

|                            |                   | $M_a$ |       |        | $M_{Ka}$ |       |        |
|----------------------------|-------------------|-------|-------|--------|----------|-------|--------|
|                            |                   | beob. | ber.  | Diff.  | beob.    | ber.  | Diff.  |
| Hexan . . . . .            | $C_6H_{14}$       | 29.70 | 29.63 | + 0.07 | 29.84    | 29.72 | + 0.12 |
| Hexylen . . . . .          | $C_6H_{12} =$     | 29.45 | 29.26 | + 0.19 | 29.61    | 29.33 | + 0.28 |
| Hexahydrobenzol . . . . .  | $C_6H_{12}$       | 27.56 | 27.43 | + 0.13 | 27.66    | 27.62 | + 0.04 |
| Diallyl . . . . .          | $C_6H_{10} =_2$   | 28.77 | 28.89 | - 0.12 | 28.96    | 28.93 | + 0.03 |
| Tetrahydrobenzol . . . . . | $C_6H_{10} =_2$   | 26.87 | 27.06 | - 0.19 | 27.01    | 27.22 | - 0.21 |
| Dihydrobenzol . . . . .    | $C_6H_8 =_2$      | 26.33 | 26.69 | - 0.36 | 26.51    | 26.83 | - 0.32 |
| Benzol . . . . .           | $C_6H_6 =_3$      | 25.93 | 26.32 | - 0.39 | 26.13    | 26.43 | - 0.30 |
| Dipropargyl . . . . .      | $C_6H_6 \equiv_3$ | 25.57 | 25.35 | + 0.22 | 25.74    | 25.51 | + 0.23 |

eine und im Hexahydrobenzol keine Aethylenbindungen enthalten sind, und dass in allen diesen Körpern eine, und zwar nur eine Ringschliessung vorkommt, die optisch indifferent ist. Ferner zeigt sich, dass die sättigungsisomeren Körper Hexahydrobenzol und Hexylen,  $C_6H_{12}$ , Tetrahydrobenzol und Diallyl,  $C_6H_{10}$ , Benzol und Dipropargyl,  $C_6H_6$ , alle Mal verschiedene Refraction bewirken, wie es die Theorie verlangt, und dass die jedesmaligen Differenzen den theoretischen annähernd entsprechen.

Beide Prüfungsverfahren: erstens die Vergleichung der unmittelbaren Experimentalwerthe der verschiedenen physikalischen Constanten in der auf- und absteigenden Hydrirungsreihe von Glied zu Glied, und zweitens die Zusammenstellung der beobachteten Molecularrefraction und -dispersion mit der aus der Zusammensetzung berechneten in jedem einzelnen Falle, führen demnach zu demselben Ergebniss:



dass von allen für das Benzol aufgestellten Structurformeln die Kekulé'sche die einzig anwendbare ist. Dass diese ganz verschiedenen Prüfungsmethoden das nämliche Resultat liefern, ist offenbar von grosser Bedeutung. Denn man wird, wo nur die eine derselben benutzt werden kann, auch das beschränktere Verfahren als hinreichend und das Ergebniss als zuverlässig betrachten dürfen.

Bei der Phtalsäure, von welcher v. Baeyer annimmt, dass sie den desmotropen Benzolkern, mit drei Diagonalbindungen, enthält, war vor der Hand nur einer der beiden Wege gaugbar, nämlich die Vergleichung der beobachteten spectrometrischen Constanten mit den aus der Zusammensetzung berechneten Werthen. Hierbei ergab sich, dass der flüssige Aethylester der Phtalsäure sich dem Benzol in seinem gesammten spectrometrischen Verhalten anschliesst und drei Aethylenbindungen, nicht Diagonalbindungen enthält:

|                                                                         | $M_{\alpha}$ | $M_{Na}$ |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------|----------|
| gefunden . . . . .                                                      | 58.20        | 58.61.   |
| berechnet für die Kekulé'sche Formel $C_{12}H_{14}O_2 < O''_2 \equiv_3$ | 57.30        | 57.79.   |
| berechnet für die Claus'sche Formel $C_{12}H_{14}O_2 < O''_2$           | 51.79        | 52.67.   |

Zu derselben Schlussfolgerung betreffs der Constitution des Benzolkerns führen auch meine früheren Bestimmungen bei dem Phtalylchlorid<sup>1)</sup>, ferner bei der Benzoësäure und überhaupt bei allen bisher optisch untersuchten Benzolderivaten<sup>2)</sup>.

Benzol und Phtalsäure sind daher sicher nicht Repräsentanten desmotroper Ringsysteme, sondern sie leiten sich von dem gleichen Kern ab, und zwar von demselben, welchen v. Baeyer in der Hydroxylform des Phloroglucins annimmt. Die Ansicht, »dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt«, wird durch das spectrometrische Verhalten nach allen bisherigen Erfahrungen auf das Bündigste widerlegt.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, haben diese neuen volumetrischen und spectrometrischen Untersuchungen zu Ergebnissen geführt, welche mit den Schlussfolgerungen, zu welchen v. Baeyer aus chemischen und Stohmann aus thermischen Thatsachen gelangten, in vollkommenstem Gegensatz stehen. Hätte ich mich damit begnügen wollen, lediglich meine Befunde zu constatiren und die vorliegenden Widersprüche der Zukunft zur Lösung überlassen, so hätte ich mir meine Aufgabe allerdings wesentlich vereinfachen können. Allein die Frage nach der Constitution des Benzols wäre dann gegenwärtig nicht allein um keinen Schritt vorwärts gekommen, sondern sie würde

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 235, 1 (1886).

<sup>2)</sup> Derselbe, l. c. 200, 139 (1880), Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 307 (1887).



sogar aufs neue, und in geradezu bedenklicher Weise verwirrt worden sein. Ich habe es daher für meine Pflicht gehalten, den obwaltenden Widersprüchen nachzuspüren, und zu untersuchen, ob dieselben in den Thatsachen wirklich begründet sind, oder nur in der Interpretation derselben bestehen.

v. Baeyer hat für seine oben erwähnten Anschauungen eine ganze Reihe von Argumenten, physikalischer und chemischer Natur, angeführt, die in meiner ausführlichen Abhandlung Schritt für Schritt discutirt worden sind. Wir beschränken uns hier darauf, nur eins, aber das wichtigste dieser Argumente herauszugreifen und in aller Kürze zu besprechen.

v. Baeyer hat gefunden, dass die  $\Delta^{2,6}$ -Dihydrophthalsäure bei der Oxydation Benzoësäure +  $\text{CO}_2$ , die isomeren Hydrophthalsäuren theils dieselben Producte, theils aber Phthalsäure liefern, während die der  $\Delta^{2,6}$ -Dihydro-Phthalsäure analoge  $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-Terephthalsäure nicht Benzoësäure, sondern Terephthalsäure giebt, dagegen eine isomere Dihydro-Terephthalsäure ( $\Delta^{2,5}$ ) wieder Benzoësäure liefert. Die Kekulé'sche Benzolformel eignet sich nach v. Baeyer nicht zur Erklärung dieser Oxydationsvorgänge und die Claus'sche Formel sei die einzige, welche die Bildung von Benzoësäure bei vorsichtiger Oxydation der  $\Delta^{2,6}$ -Dihydrophthalsäure erklärt<sup>1)</sup>.

Bei der Schätzung der Beweiskraft dieser Erscheinungen für oder gegen eine Constitutionsauffassung in Betreff des Benzolkerns hat aber v. Baeyer einen Umstand gänzlich ausser Betracht gelassen, und, wie mir scheinen möchte, einen sehr wesentlichen. Das sind nämlich die verschiedenen Stabilitätsverhältnisse der in Frage kommenden Verbindungen. Unter Berücksichtigung derselben kommt man zu ganz anderen Schlussfolgerungen.

Ordnet man nämlich die vier stellungsisomeren Dihydrophthalsäuren, ohne sich irgendwie um deren Constitution zu kümmern, lediglich nach dem Grade ihrer Stabilität, indem man mit A die labilste, mit B die daraus durch Umlagerung erhältliche stabilere und so fort, mit D also die stabilste Dihydrophthalsäure bezeichnet, und stellt man in gleicher Weise die ortsisomeren Dihydroterephthalsäuren in eine lediglich nach der Stabilität geordnete Reihe zusammen, die betreffenden Körper mit A', B' u. s. w. bezeichnend, so hat man also die Stufenleiter

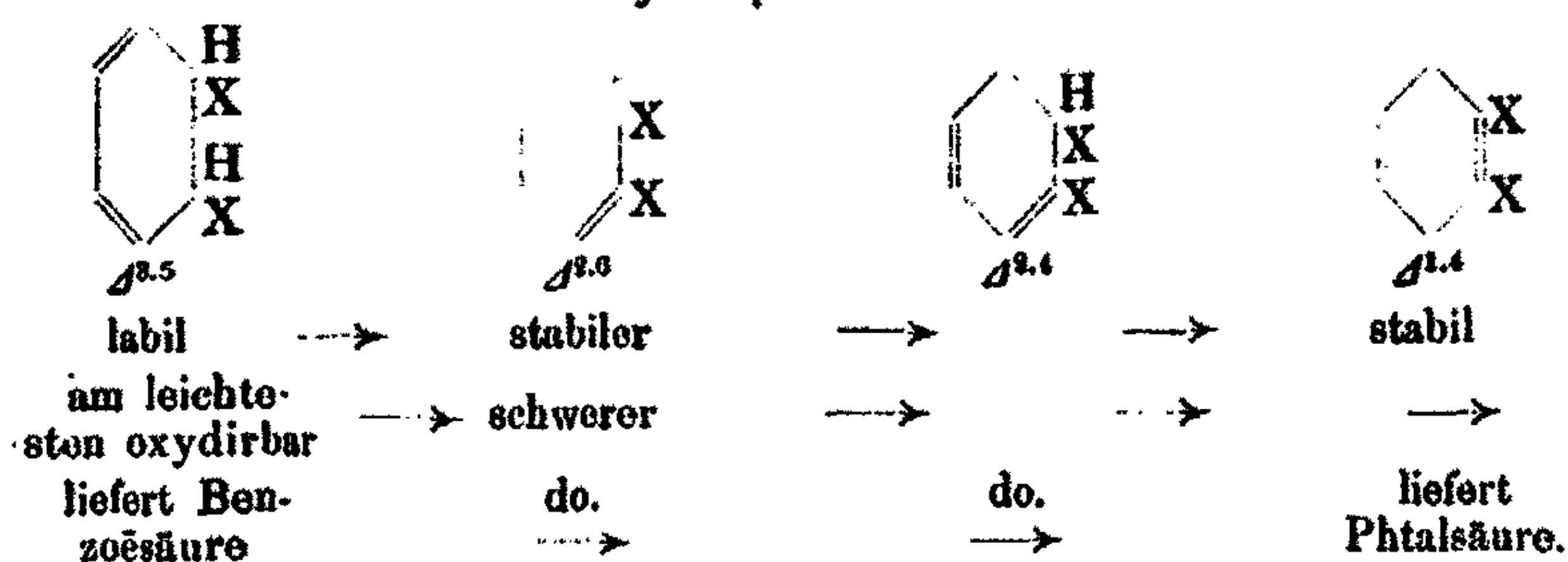
|       |            |    |        |                          |
|-------|------------|----|--------|--------------------------|
| A     | B          | C  | D      | Dihydrophthalsäuren      |
| labil | → stabiler | →  | stabil |                          |
| A'    | B'         | C' | D'     | Dihydroterephthalsäuren. |

<sup>1)</sup> Ad. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 269, 183 (1892).

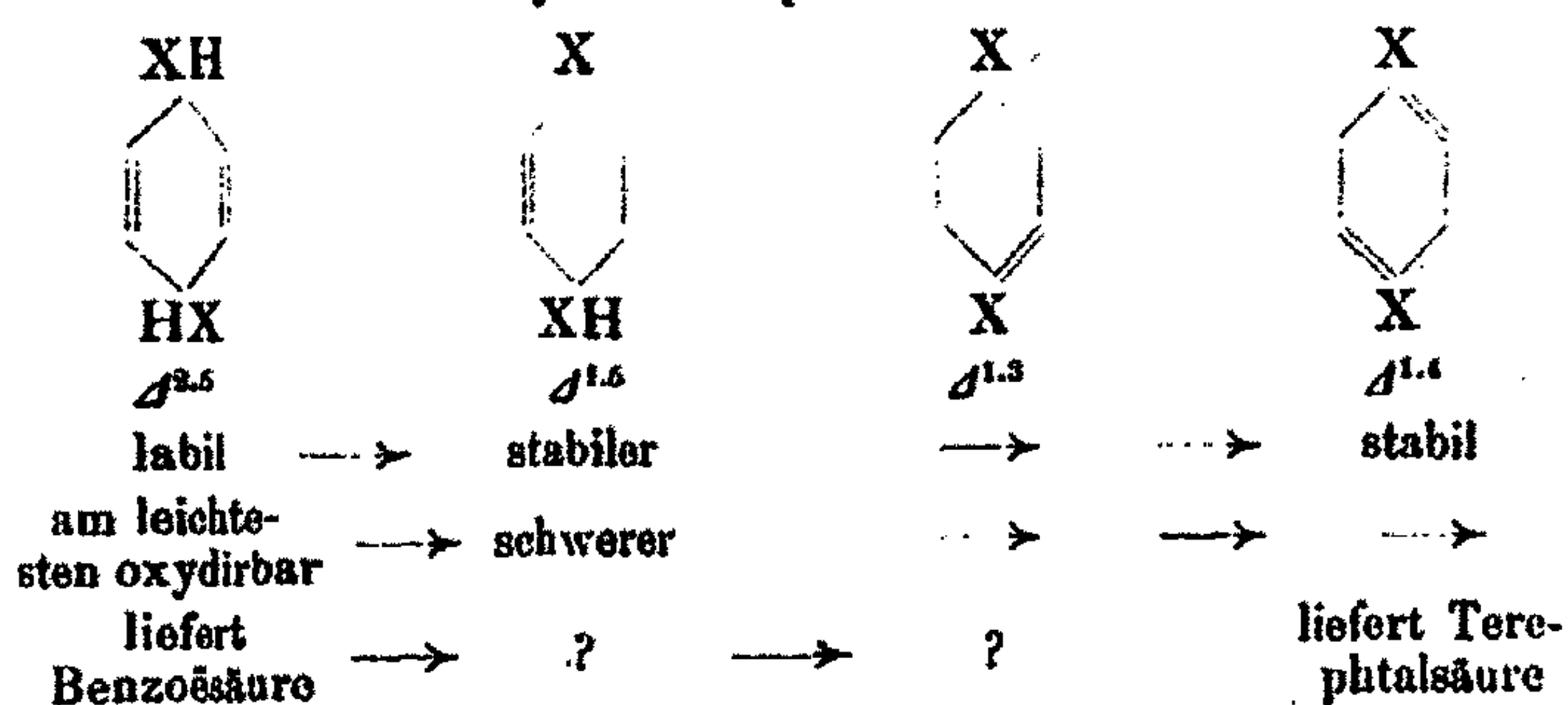
Würde sich nun ergeben, dass bei der Oxydation diejenigen Glieder beider Reihen, welche die stabilsten sind, also D und D', die entsprechenden Dicarbonsäuren liefern, während die labileren unter Kohlensäureabspaltung Benzoesäure geben, und zwar am leichtesten die labilsten, A und A', so liegt es auf der Hand, dass in solchem Falle die verschiedene Stabilität der betreffenden Dihydrosäuren das verschiedene Verhalten bei der Oxydation bedingen würde und nicht in erster Linie die Constitution des entstehenden Benzolkerns, ebenso wenig wie die Constitution der Dihydrosäuren selbst, welche in der Phtalsäurereihe ja sicher eine andere ist als in der Terephtalsäurereihe.

In der That verhalten sich nun die Sachen ganz so wie wir angenommen haben, was sich aus folgender Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse v. Baeyer's unmittelbar ergibt.

#### Dihydrophtalsäuren.



#### Dihydroterephtalsäuren.



Ob die  $\Delta^{1.5}$ - und die  $\Delta^{1.3}$ -Dihydrophtalsäure bei der Oxydation ebenfalls Benzoësäure zu liefern, vermögen ist unbekannt, für die erstere zum mindesten ist es aber wahrscheinlich, da sie, wie die labilere  $\Delta^{2.5}$ -Säure Silbernitrat reducirt<sup>1)</sup>.

Die beiden labilsten Dihydrosäuren, in der Phtalsäure- wie in der Terephtalsäurereihe, werden schon von Kupferacetat oxydirt, während dies Reagens gegen alle übrigen Dihydrosäuren wirkungslos ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> v. Baeyer, Ann. d. Chem. 251, 267 (1889). <sup>2)</sup> a. a. O. 269, 151 (1892).

Die Constitution und der Grad der Labilität ist, wie eine Betrachtung der obigen Structurschemata zeigt, in beiden Reihen durchaus nicht correlativ. Dagegen zeigt sich in beiden, dass die labilsten Verbindungen auch die oxydabelsten sind und am leichtesten unter Kohlensäureabspaltung Benzoëssäure liefern, die stabilsten aber am schwersten, und zwar zu den Dicarbonsäuren oxydirt werden.

Der verschiedene Grad der Stabilität der Gesamtmolekel in den verschiedenen Dihydrosäuren genügt also in der That vollkommen zur Erklärung des Oxydationsvorganges. Die labilsten Gebilde werden eben selbstverständlich bei jeder Art chemischen Eingriffs am stärksten erschüttert und werfen daher auch am leichtesten Kohlensäure ab. Insbesondere ist aber die Kenntniss der Constitution der Oxydationsproducte: Benzoëssäure, Phtalsäure, Terephtalsäure und die Kenntniss der Constitution des ihnen zu Grunde liegenden Benzolkernes zur Deutung dieses Oxydationsvorganges ganz entbehrlich und derselbe aus diesem Grunde für das genannte Constitutionsproblem von keiner entscheidenden Bedeutung.

Ebenso wenig entscheidend sind die übrigen von v. Baeyer zu Gunsten der Claus'schen Formel für die Phtalsäure angeführten Thatsachen. Dieselben lassen sich vielmehr alle mindestens ebenso gut mit der Kekulé'schen Auffassung, namentlich mit der sogenannten Oscillationsformel, vereinbaren, was in meiner ausführlichen Abhandlung eingehend begründet worden ist.

Eine so reiche Fülle von höchst anregenden und für die Entwicklung unserer Wissenschaft ungemein fruchtbaren Entdeckungen die meisterhaften Untersuchungen v. Baeyer's über die Abkömmlinge des Benzols auch gebracht haben, in Bezug auf die Frage nach dem eigenartigen Wesen, nach der Structur des Benzolkernes haben sie eine bestimmte Antwort nicht gegeben. Dagegen haben sie erst das Material geschaffen, um das Problem von Neuem auf physikalischem Wege zu bearbeiten und tiefer in dasselbe einzudringen, als es bisher möglich war.

Wenden wir uns nun zu den Ergebnissen der thermochemischen Untersuchungen.

Dass Benzol, Phtalsäure — und auch Terephtalsäure — nicht tautomere, sondern Ringsysteme ein und derselben Art enthalten, wie es sich auch aus den spectrometrischen Untersuchungen ergibt, wird durch die thermochemischen Befunde unzweifelhaft bestätigt. Denn nach den Beobachtungen von Stohmann ist der thermische Effect der successiven Hydrirung des Benzols, der Phtalsäure und auch der Terephtalsäure ein vollkommen gleicher, was nur möglich ist bei einer gleichen Constitution des Benzolkernes in allen drei Fällen.



Stohmann hat nun die merkwürdige und wichtige Entdeckung gemacht, dass beim Uebergang von den Hexahydro- zu den Tetrahydro- und Dihydroverbindungen der Terephtal- und der Phtalsäure und des Benzols selbst, eine gleichartige und continuirliche Aenderung der Wärmewerthe stattfindet, während bei der Bildung des intacten Benzolkerns aus dem Dihydroproduct in allen Fällen eine sprunghafte und discontinuirliche Aenderung der Wärmewerthe erfolgt. So fand er für das Benzol selbst und seine Hydroproducte folgende Beziehungen:

|                            |              | Mol. Verbr.-Wärme<br>Druck const. | Differenz |
|----------------------------|--------------|-----------------------------------|-----------|
| Benzol . . . . .           | $C_6 H_6$    | 779.8 Cal.                        | 68.2 Cal. |
| Dihydrobenzol . . . . .    | $C_6 H_8$    | 848.0 „                           | 44.0 „    |
| Tetrahydrobenzol . . . . . | $C_6 H_{10}$ | 892.0 „                           | 41.2 „    |
| Hexahydrobenzol . . . . .  | $C_6 H_{12}$ | 933.2 „                           | 58.0 „    |
| Hexan . . . . .            | $C_6 H_{14}$ | 991.2 „                           |           |

Wir haben hier also die sehr auffallende und gewiss im hohen Grade interessante Erscheinung vor uns, dass der stufenweisen Umwandlung der Hexahydroverbindungen in Benzolverbindungen eine stufenweise und vom Beginn bis zum Ende continuirliche Aenderung im specifischen Gewicht, im Molecularvolum, in den Brechungsindices, im specifischen und moleculären Refractions- und Dispersionsvermögen entspricht, während in der Verbrennungswärme beim Uebergang von den Dihydroverbindungen zu denjenigen des intacten Benzolkerns eine Discontinuität, ein Sprung erfolgt.

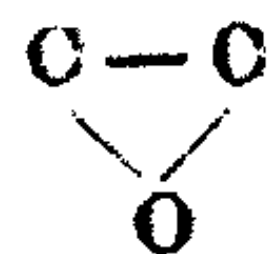
Stohmann schliesst aus diesem thermischen Verhalten, dass drei Doppelbindungen im Benzolkern nicht vorhanden sein könnten, dass sich vielmehr beim Uebergang von den Dihydro- zu den Benzolverbindungen eine sprunghafte Aenderung, eine Umwälzung in der Constitution der Körper vollziehe, in Uebereinstimmung mit den Anschauungen von Baeyer's, welcher hierbei eine Umwandlung von Aethylenbindungen in Diagonalbindungen annimmt.

Beschränkt man sich indessen in der Discussion der thermochemischen Verhältnisse bei der Hydrirung geschlossener Ringe nicht, wie es bisher immer geschehen ist, auf die Betrachtung der bei diesem Vorgange auftretenden *durchschnittlichen* Unterschiede der Wärmewerthe, sondern zieht man auch die kleineren und anscheinend unwesentlichen Abweichungen in den Einzelwerthen bei den isomeren Terephtalsäureabkömmlingen, die von Stohmann genau durchgemessen worden sind, in Erwägung, indem man diese Untersuchung gleichzeitig auch auf die Gesamtheit der gegenwärtigen thermochemischen Erfahrungen auf anderen Gebieten, bei den olefinischen und aliphatischen Körpern, ausdehnt, so kommt man zu Ergebnissen, welche den Schlussfolgerungen Stohmann's durchaus nicht entsprechen, ja diesen

geradezu entgegengesetzt sind. Es wird dann auch ersichtlich, woher der anscheinende Widerspruch in dem volumetrischen und spectrometrischen gegenüber dem thermochemischen Verhalten der Benzolverbindungen bei der Hydrirung rührt und der Widerspruch verschwindet, die Störung wird zur Bestätigung des allgemeinen Zusammenhangs der Erscheinungen.

Das spectrometrische Verhalten der Körper, und wie es scheint auch das volumetrische, ist zunächst und *vorzugsweise* von der Art der vorhandenen Bindungen — einfache oder sogenannte mehrfache und wie viele jeder Art — abhängig. Die nähere Beschaffenheit dieser Bindungen, ihre Festigkeit, ihre relative Stellung zu bestimmten Atomgruppen, kommt erfahrungsgemäss erst in zweiter Linie zur Geltung und ist in der Regel von untergeordneterem Einfluss.

Ganz anders liegen aber die Verhältnisse in thermochemischer Beziehung. Festigkeit der Bindungen, Spannungen und andere constitutive Einflüsse sind hier von grosser, ja oft von ausschlaggebender Bedeutung<sup>1)</sup>. Die Bindungsweise des Sauerstoffs in den Alkylenoxyden,



, und in den Aethern, C . O . C, optisch nicht zu unterscheiden,

ist thermodynamisch gänzlich verschieden. Dasselbe gilt in Bezug auf die Kohlenstoffverkettung. Hier zeigt sich zunächst, ebenfalls im Gegensatz zu den spectrometrischen Erfahrungen, dass die einfache Kohlenstoffbindung thermisch durchaus nichts Constantes darstellt, dass sie im hohen Grade von der Stabilität der Körper, von sogenannten Spannungszuständen abhängt, zum Beispiel im Trimethylen ein ganz anderes Wärmeäquivalent besitzt als in den Hexamethylenverbindungen und auch ein anderes als in den Tetra- und Pentamethylenverbindungen. Einfache Kohlenstoffverkettungen können sich unter Umständen thermisch von einander mehr unterscheiden, als einfache von äthylenischen. In chemischer Beziehung findet bekanntlich Aehnliches statt, wie es die nämlichen, oben angeführten Beispiele illustriren. Ebenso sind Fälle bekannt, wo einfache und äthylenische Bindungen sich thermodynamisch fast ganz gleich verhalten.

Aber auch äthylenische Bindungen können thermisch unter einander sehr stark abweichen, ja hier ist die Differenzirung sehr allgemein und die Grenzen der Schwankungen sind noch weiter. Diese Thatsache ist, zum Theil wenigstens, lange bekannt und durch Stohmann's ausgezeichnete Arbeiten vielfach nachgewiesen, allein man hat sie wenig beachtet und Nutzenwendungen für constitutive Probleme niemals daraus gezogen. Und doch liegt gerade in diesem Umstande

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte, 24, 650 u. 657 (1891), 25, 1952 und 2638 (1892).



die Erklärung für das oft so verschiedenartige chemische Verhalten und den Grad der Stabilität und Additionsfähigkeit der verschiedenen, äthylenische Gruppen enthaltenden Körper.

Da nun die einfachen und die äthylenischen Bindungen zu einander thermisch in keinerlei fester Beziehung stehen, so ist es ganz unmöglich, vorauszusagen, welche Verhältnisse thermisch eintreten würden, wenn aromatische Dihydroverbindungen, in denen zwei äthylenische Bindungen vorhanden sind, sich in Benzolkörper, in denen drei diagonale oder drei centrisc-potentielle Bindungen enthalten wären, umwandeln. Es ist also gegenwärtig nicht zu ermitteln, ob alsdann dem stufenweisen Uebergang von Hexahydro- zu Benzolkörpern eine continuirliche oder eine discontinuirliche Differenzirung der Wärmewerthe entsprechen würde, und ob ein etwaiger Sprung dieser Werthe bei dem Uebergang von den Dihydro- zu den Benzolverbindungen nach oben oder nach unten stattzufinden hätte. Der thatsächlich beobachtete Sprung liefert also keinerlei Anhalt zur Annahme einer solchen Umwälzung in der Constitution und keine Stütze für die centrisc oder für die Diagonalformel des Benzolkerns.

Dagegen sind wir aber wohl im Stande zu prüfen, welche thermischen Erscheinungen nothwendig eintreten *müssen*, falls der Benzolkern, Kekulé's Hypothese entsprechend, drei Aethylenbindungen enthält.

Es hat sich nämlich, insbesondere aus Stohmann's grundlegenden Untersuchungen, gezeigt, dass beim Uebergang von labilen in stabile Formen — von reactionsfähigeren in weniger reactionsfähige — die Wärmeenergie regelmässig abnimmt. Dies findet z. B. bei der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure, von Oelsäure in Elaädsäure, von Allozimmtsäure in Zimmtsäure statt, ferner bei der Verschiebung der Aethylenbindung aus der labilen Stellung  $\beta\gamma$  zu einem negativen Radical in die stabile Stellung  $\alpha\beta$ :



Bei den letzterwähnten Phenylpropylenverbindungen hat sich sogar an einer ganzen Reihe von Derivaten nachweisen lassen, dass die Stabilisirung der Aethylenbindung eine bemerkenswerth constante Abnahme der Wärmeenergie zur Folge hat, von im Durchschnitt 10 Cal.

Aehnlich sind die Umwandlungen von labilen in stabilere Formen, welche v. Baeyer bei den hydrirten Phtalsäuren und Terephtalsäureabkömmlingen entdeckt hat. Die Ursache der mehr oder weniger ausgesprochenen Labilität oder Reactionsfähigkeit der Isomeren ist hier, ganz so wie bei den Phenylpropylenkörpern, lediglich in der wechselnden Labilität der Aethylenbindungen zu suchen, welche variirt, je nach dem Ort, den dieselben einnehmen. Von den im Vorstehenden



formulierten, vier stellungsisomeren Dihydroterephthalsäuren (vergl. Tabelle auf Seite 1072) ist die erste,  $\Delta^{2,5}$ , die labilste, die letzte,  $\Delta^{1,4}$ , die stabilste. Die drei ersteren Säuren lassen sich umlagern zu der  $\Delta^{1,4}$ -Verbindung, ausserdem geht  $\Delta^{2,5}$  leicht in  $\Delta^{1,5}$  über. Dagegen ist eine Umlagerung in umgekehrter Reihenfolge, von  $\Delta^{1,4}$  nach  $\Delta^{2,5}$  nicht ausführbar. Der Grad der Labilität hängt hier von zwei Umständen ab, erstens von der Nähe des negativen Radicals X (Carboxyl) zur Aethylenbindung, zweitens von der Symmetrie der Molekel, da  $\Delta^{1,4}$  weit beständiger ist als  $\Delta^{1,3}$ , obwohl beide Aethylenbindungen in beiden Körpern sich in der  $\alpha\beta$ -Stellung befinden.

Diese Einflüsse der Verschiebung der Aethylenbindungen lassen sich nun Dank der umfassenden und bewunderungswürdig feinen experimentellen Arbeit Stohmann's glücklicher Weise auch für die Dihydroterephthalsäuren bis ins Einzelne thermodynamisch verfolgen. Es wurde nämlich gefunden:

|                              | I<br>Mol.-<br>Verbr.-Wärme<br>Cal. | II<br>Mol.-<br>Verbr.-Wärme<br>Cal. | Diff. I—II.<br>Cal. |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure | 845.4                              | Terephthal-<br>säure                | 74.5                |
| $\Delta^{1,5}$ „             | 842.7                              | 770.9                               | 71.8                |
| $\Delta^{1,4}$ „             | 836.1                              | —                                   | 65.2                |
| $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure | 845.4                              | $\Delta^1$ -Tetra-<br>hydrosäure    | Diff. II—I.<br>37.4 |
| $\Delta^{1,5}$ „             | 842.7                              | 882.8                               | 40.1                |
| $\Delta^{1,4}$ „             | 836.1                              |                                     | 46.7                |
| $\Delta^1$ -Tetrahydrosäure  | 882.8                              | Hexahydrosäure                      | Diff. II—I.<br>46.2 |
|                              |                                    | 929.0                               |                     |

Man sieht nun aus Columne I dieser Tabelle auf den ersten Blick, dass in derselben Stufenleiter wie die Labilität auch die Wärmeenergie der Dihydrosäuren abnimmt, also ein vollkommenes Analogon der thermodynamischen Beziehungen der  $\beta\gamma$ - zu den  $\alpha\beta$ -Propylenverbindungen, der Maleinsäure zur Fumarsäure etc. Man sieht ferner, dass die beiden Ursachen, welche auf den Grad der Labilität einwirken: Annäherung der Aethylenbindungen an die negativen Gruppen einerseits, symmetrische Gestaltung der Molekel andererseits, in demselben Sinne auf den Energieinhalt von Einfluss sind <sup>1)</sup>.

Zwischen der Wärmeenergie der labilsten und derjenigen der stabilsten Dihydrosäure finden wir einen Unterschied, der durch die

<sup>1)</sup> Die Verbr.-Wärme der  $\Delta^{1,3}$ -Säure, nicht gemessen, liegt nämlich aller Wahrscheinlichkeit nach zwischen derjenigen von  $\Delta^{1,5}$ - und  $\Delta^{1,4}$ -Säure und lässt sich mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur  $\approx 1$  pro Mille auf 839.4 Cal. schätzen. Vergl. S. 276 der ausführlichen Abhandlung.

Differenz  $845.4 - 836.1 = 9.3$  Cal. ausgedrückt wird. Bei dem Uebergang von  $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure in  $\Delta^1$ -Tetrahydrosäure beträgt die Energieaufnahme nur 37.4 Cal., nicht mehr als bei der Hydrirung der Anfangsglieder der Olefinreihe und fast genau ebenso viel wie bei der Hydrirung der Fumarsäure zur Bernsteinsäure. Diese Wärmeaufnahme wächst bei der Umwandlung von  $\Delta^{1,5}$ -Dihydrosäure in die Tetrahydrosäure auf 40.1 Cal. und sie wächst noch weiter bis zu 46.7 Cal., wenn die stabilste der Dihydrosäuren,  $\Delta^{1,4}$ , hydrirt wird. Die bei der Hydrirung von stabiler  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrohysäure zu stabiler  $\Delta^1$ -Tetrahydrosäure erfolgende Aufnahme von Wärmeenergie, 46.7 Cal., ist fast genau ebenso gross als der Energiezuwachs bei der weiteren Hydrirung der  $\Delta^1$ -Tetrahydrosäure zu Hexahydrosäure, 46.2 Cal.

Wenn man den Vorgang der Hydrirung aromatischer Körper nicht nur an den Durchschnittswerthen, welche verschiedene Isomere ergeben, misst, sondern bis ins Einzelne verfolgt, so zeigt sich also zunächst, dass ebenso wie in anderen Klassen, auch bei hydrirten Benzolderivaten der Energiewerth oder die Festigkeit der Aethylenbindungen nicht constant ist. Aus rein chemischen Erfahrungen weiss man nun längst, dass die Festigkeit der *einfachen* Bindungen eine wechselnde ist, z. B., wie schon vorher erwähnt, in den Tri- und Tetramethylenverbindungen eine ganz andere ist als in den Hexamethylenverbindungen. Dass aber in Bezug auf die Festigkeit der *äthylenischen* Bindungen ganz das Nämliche gilt, dass auch diese durchaus inconstant ist, von Reihe zu Reihe, ja von Glied zu Glied wechselt, kann jetzt ebenfalls als sicher festgestellt bezeichnet werden. Das thermochemische Verhalten liefert hierfür die unumstösslichen, zahlenmässigen Beweise und eröffnet so einen unerwarteten Einblick in das so eigenartige Wesen des Benzols, des Pyridins, Thiophens und anderer ungesättigter Ringsysteme.

Wir haben gesehen, dass, wenn ein Körper aus was immer für Gründen sich aus einem labilen in ein stabileres Gebilde umwandelt, er an Wärmeenergie verliert. Nun ist es eine unbestrittene Thatsache, dass der intacte Benzolkern ein viel beständigeres Gebilde darstellt als irgend eines, auch das beständigste seiner Dihydroabkömmlinge. Während z. B. die stabilste der Dihydroterephthalsäuren, die  $\Delta^{1,4}$ -Säure, sich noch mit grösster Leichtigkeit mit Brom und Bromwasserstoff vereinigt und von Permanganat oxydirt wird, ist dies bei den Benzolverbindungen gar nicht, oder wie in dem Falle der Addition von Brom, lange nicht in dem Grade der Fall. Unzweifelhaft ist also der Benzolkern auch gegenüber der stabilsten Dihydroverbindung in viel höherem Maasse beständig als diese gegenüber ihrem labilsten Isomeren. Die nothwendige thermodynamische Consequenz ist aber dann, dass beim Uebergang der Dihydroverbindungen, auch der stabilsten, in Benzolgebilde, wenn dieselben, wie



ihre Hydroproducte, Aethylenbindungen enthalten, eine sprunghafte Abnahme an Wärmeenergie erfolgen muss, viel beträchtlicher als die Umlagerung der labilsten in die stabilste Dihydroform zur Folge hat.

Nun haben wir gefunden, dass die Umwandlung von Hexa- in Tetra- und von Tetra- in Dihydroverbindungen einen Energieverlust von durchschnittlich 45 Cal. bewirkt, die Ueberführung in Benzolverbindungen aber einen solchen von 68 Cal. im Durchschnitt. Die Umlagerung der  $\Delta^{2,5}$  in  $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure hat aber schon eine Energieverminderung von 9.3 Cal. zur Folge und es kann uns demnach in keiner Weise verwundern, dass die Ueberführung von Dihydrobenzolverbindungen in Benzolkörper einen sprunghaften Energieverlust von ca.  $68 - 45 = 23$  Cal. bewirkt.

Um so weniger wird uns diese Ziffer auffallend hoch erscheinen, wenn wir bedenken, dass schon die Verschiebung einer einzigen Aethylenbindung aus der  $\beta\gamma$ - in die  $\alpha\beta$ -Stellung zu einer Phenylgruppe (Allyl- und Propenylbenzolderivate) einen Energieaufwand von ca. 10 Cal. erfordert. Denn wenn im Benzol Aethylenbindungen überhaupt vorkommen, so sind deren gewiss am wahrscheinlichsten drei vorhanden. Und wenn schon Verschiebungen und Consolidirungen von einer Aethylenbindung Energieverluste von bis ca. 10 Cal. zur Folge haben können, so ist es nicht überraschend, dass die Stabilisirung der drei Aethylenbindungen des Benzols beiläufig 23 Cal. erfordert.

Die sprunghafte Aenderung der Wärmewerthe beim Uebergang von Dihydrobenzolverbindungen in Benzolgebilde ist also nicht im Geringsten in Widerspruch zur Kekulé'schen Constitutionsformel des Benzolringes. Sie steht vielmehr in bester Uebereinstimmung mit der Gesamtheit der thermodynamischen Erfahrungen und insbesondere mit der unumstösslich sicher festgestellten Erscheinung des Energieverlustes bei der Consolidirung labiler Aethylenbindungen.

Eine continuirliche Differenzirung der Wärmewerthe beim stufenweisen Uebergang von den hexahydrirten bis zu den Benzolverbindungen wäre, falls Kekulé's Strukturformel die richtige ist, einfach eine Unmöglichkeit. Vielmehr ist in diesem Falle nicht allein eine sprunghafte Aenderung der Wärmewerthe beim Uebergang von den Dihydro- zu den Benzolverbindungen eine absolute Nothwendigkeit, sondern sowohl die Richtung des thatsächlich beobachteten Sprunges (nach oben) als auch annähernd die Höhe desselben entspricht dem, was der Analogie nach zu erwarten war.

Es kann nun schliesslich kaum einem Zweifel unterworfen sein, dass die primäre und Grundursache der Stabilisation der Aethylenbindungen — und des correlativen Energieverlustes bei dem »Benzolwerden« — in der Symmetrie des Baues des Benzolkerns zu suchen



ist, wie man dies ja auch schon früher vermuthet hat. Allein erst die thermodynamische Untersuchung hat hierfür das zahlenmässige Beweismaterial beibringen können.

Die von Kekulé aus rein chemischen Argumenten dem Benzol beigelegte Structurformel ist, wie wir gesehen haben, die einzige, welche mit dem volumetrischen und optischen Thatbestand vereinbar ist. Warum aber die im Benzol und seinen Substitutionsderivaten hiernach anzunehmenden Aethylenbindungen so viel weniger reactionsfähig und so viel beständiger sind, als die in den hydrirten Abkömmlingen und in den Körpern der Olefinreihe enthaltenen, darüber hat uns erst das thermochemische Verhalten Aufschluss gegeben. Wir wissen jetzt, dass bei der Entstehung der »benzolischen« Aethylenbindungen eine bedeutend grössere Wärmemenge austritt, als bei der Bildung der hydrobenzolischen und der olefinischen, und die bei der Anwesenheit von drei Aethylenbindungen früher auffallend und sogar unbegreiflich erschienene Trägheit und Beständigkeit der Benzolverbindungen wird nun mit einem Schlage klar.

Es ist also gerade das thermochemische Verhalten der aromatischen Körper, welches eine wesentliche Stütze für die constitutive Auffassung Kekulé's liefert, insofern es die scheinbare Anomalie in den chemischen Eigenschaften dieser Körper beseitigt, indem es ihre Ursachen enthüllt. Das thermische Resultat der Hydrirung der Benzolverbindungen steht somit auch nicht im geringsten in Widerspruch mit den Ergebnissen der volumetrischen und spectrometrischen Forschung. Im Gegentheil bestätigen sich die aus allen drei Untersuchungsmethoden abzuleitenden Schlussfolgerungen nicht nur vollkommen, sie ergänzen sich sogar in höchst willkommener Weise und werfen so ein neues Licht auf das eigenartige Wesen des Benzolkerns.

Die Beziehungen der Atome zu einander im Benzolkern und die Eigenart dieses merkwürdigen Gebildes werden indessen auch durch die Kekulé'sche Structurformel nicht in idealer und erschöpfender Weise ausgedrückt, wie sich schon aus den zahlreichen Versuchen etwas anderes, vermeintlich besseres an die Stelle zu setzen, ergibt. Die beiden Hauptargumente gegen die Hypothese Kekulé's sind bekanntlich erstens die vermeintliche Unwahrscheinlichkeit oder gar Unmöglichkeit der Gegenwart von äthylenischen Bindungen, zweitens die Nichtexistenz von zwei Orthobisubstitutionsproducten. Das erste Argument ist im vorstehenden als hinfällig erwiesen, zur Beseitigung des zweiten hat Kekulé, wie bekannt, seine Oscillationsformel aufgestellt.

Eine für die Darstellung in der Ebene ersonnene Structurformel kann eben bei einer so complicirten Molekel, wie sie uns im Benzol

entgegentritt, offenbar kein vollkommener Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse sein und wenn schon Kekulé selbst zu dem Auskunftsmittel der Combination zweier Oscillationsphasen zu einem Gesamtbilde greifen musste, so erkannte er damit ausdrücklich die principielle Unzulänglichkeit der ebenen Structurformeln für das Benzol an und verwies auf die Nothwendigkeit einer räumlichen Anschauung. Die Richtigkeit dieses Gedankens wird um so evident, je mehr sich unsere thatsächlichen Kenntnisse vertiefen.

Eine räumliche Vorstellung über das Gefüge des Benzols von, wie mir scheint, glücklichster Conception verdanken wir nun den originellen Forschungen eines jungen, der Wissenschaft leider viel zu früh entrissenen Denkers, nämlich den Arbeiten H. Sachse's<sup>1)</sup>. Die sechs Kohlenstoffatome befinden sich, wie eine Betrachtung des Sachse'schen Modells<sup>2)</sup> ergibt, nicht in einer Ringebene, sondern in zwei zu einander parallelen Ebenen, ebenso die Wasserstoffatome, zu je drei in einer Ebene. Ein Gebilde dieser Art, dessen Möglichkeit nicht nur, dessen Wahrscheinlichkeit sogar von Sachse mathematisch begründet worden ist, zeigt höchst bemerkenswerthe Eigenschaften. Es ist allseitig vollkommen symmetrisch, die stufenweise Hydrirung bis zum Hexamethylen bewirkt eine gleichmässige und continuirliche Verschiebung der Tetraëder, was mit der Continuität im volumetrischen und optischen Verhalten übereinstimmt. Während aber im Dihydro- und Tetrahydrobenzol normale, äthylenisch (durch Kantenbindungen) vereinigte Kohlenstoffatompaaare sich mit den übrigen Kohlenstoffatomen in gewöhnlicher einfacher Verkettung befinden (durch Eckenberührung), sind im Benzol selbst nur Kantenbindungen vorhanden. Diese Bindungsweise ist nur dem Benzol und den nichthydrirten, mehrkernigen, sechsgliederigen Ringen (z. B. Naphtalin) eigenthümlich. Obwohl also bei dem Uebergang von Dihydrobenzol zu Benzol keine andere Bindungsverschiebung eintritt als bei der Umwandlung von Tetra- in Di- und von Hexa- in Tetrahydrobenzol, so ist doch im ersteren Falle die resultirende Molekel durch eine besondere Configuration charakterisirt, welche dieselbe von allen Hydroderivaten unterscheidet. Dieser Umstand ist wohl geeignet, den gesonderten thermodynamischen Effect der Umwandlung von Dihydro- in Benzolverbindungen zu deuten. Denn räumliche Configurationsänderungen, welche keine Aenderung der Bindungsverhältnisse (Sättigung) bewirken, sind eben, obwohl in der Regel spectrometrisch von untergeordnetem Effect und auch volumetrisch weit weniger wirksam

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2530 (1888); 28, 1363 (1890); Zeitschr. f. physikal. Chem. 10, 203 (1892); 11, 185 (1893).

<sup>2)</sup> Die nachstehenden Ausführungen wolle man an der Hand des Modells, welches zum Verständniss unbedingt nothwendig ist, verfolgen.



als Sättigungsänderungen, auf andere physikalische Eigenschaften und insbesondere auf die Verbrennungswärme, in der Regel von beträchtlichem Einfluss. Beispiel: Maleinsäure, Fumarsäure. So erklärt sich auch die Discontinuität der Siedepunkte zwischen Dihydrobenzol und Benzol, welche v. Bayer<sup>1)</sup> neuerdings constatirt hat.

Sachse nimmt an, dass periodische Bewegungen einzelner Kohlenstoffatome in seinem Benzolsystem nicht stattfinden, das System sich vielmehr nur als starres Ganze bewege. Diese Annahme halte ich nicht für strenge zutreffend. Denn wir dürfen uns doch wohl nicht vorstellen, was freilich sowohl die Strukturformeln als die Modelle vortäuschen, dass die Atome wie durch feste Bänder zusammen hängen. Die chemischen Valenzkräfte dürften vielmehr wohl von der Art der Gravitation sein, was die Bewegungslosigkeit einzelner Atome im Molecularsystem ausschliesst.

Denkt man sich vielmehr im Sachse'schen Modell alle sechs Kohlenstoffatome periodische Oscillationen um eine Gleichgewichtslage ausführen, so haben wir in dem Sachse'schen System ein räumliches Gebilde vor uns, dessen Projection in die Ebene die Kekulé'sche Oscillationsformel darstellt. Wenn die durch das Modell ausgedrückte Configuration die wahre ist, so stellt also die Kekulé'sche Strukturformel die thatsächlichen Verhältnisse, wie übrigens auch schon Sachse erkannte, so vollkommen dar, als es mit Hülfe eines in die Ebene gelegten Structurbildes überhaupt möglich ist und diese Formel Kekulé's ist damit allen anderen Strukturformeln vorzuziehen.

Auch die interessanten Erscheinungen, welche von Bamberger bei der Hydrirung polycyclischer Gebilde festgestellt worden sind, finden in jenem Modell ihre Rechnung. Das Naphtalin z. B. leitet sich von demselben ungezwungen ab, und man ersieht deutlicher wie aus der Graebe-Erlenmeyer'schen Formel, dass die verkuppelten Ringe durch die Erschwerung der Oscillation der gemeinsamen Kohlenstoffatome von dem isolirten Benzolring unterschieden sind, sowie dass durch die Hydrirung des einen Ringes der andere zum echten Benzolring wird.

Wozu unsere ebenen Strukturformeln vor allem ganz unfähig sind, das ist zur Darstellung der verschiedenen Energie ein und derselben Bindungsart in den verschiedenen Körpern, und gerade diese variablen Energien bedingen die Eigenart gewisser Substanzen. Aus der Kekulé'schen Benzolformel an sich war daher eben so wenig wie aus irgend einer anderen vorauszu sehen, dass bei der successiven Hydrirung gewisse physikalische Zustandsäusserungen eine continuirliche Aenderung erleiden, andere aber eine discontinuirliche. In der vorliegenden Abhandlung ist nicht allein diese Thatsache nachgewiesen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 115 (1893).



sondern auch eine Erklärung derselben angestrebt worden. Wenn die sprunghafte Aenderung der Wärmewerth-Differenzen und anderer physikalischer Kriterien beim Uebergang von Dihydrobenzol- in Benzolverbindungen mit der Kekulé'schen Structurformel im Widerspruch schien, so liegt dies daran, dass diese Formel eine Gleichheit der in ihr enthaltenen mit den olefinischen Aethylenbindungen vortäuscht, während eben die Energieverhältnisse in beiden Fällen nicht gleich sind. Wollte man die Energieverhältnisse durch Structurformeln ausdrücken, so müsste man für die äthylenische wie auch für die einfache Kohlenstoffbindung u. s. w. bei jedem Körper ein anderes Zeichen einführen, oder wenigstens bei jeder Reihe zusammengehöriger Körper, was wohl kaum durchführbar sein würde.

Die räumlichen Modelle sind in dieser Hinsicht den Structurformeln entschieden überlegen und das Sachse'sche Benzolmodell insbesondere veranschaulicht das eigenartige chemische und physikalische Verhalten der aromatischen Körper in sehr eleganter Weise. Aber auch die Modelle sind keine vollkommenen, idealen Ausdrücke der thatsächlichen Verhältnisse. Denn wir legen in diese Modelle schon durch ihre Starrheit etwas hinein, was in der Natur nicht vorhanden ist, und was vorhanden, wird gewiss nur unvollständig wiedergegeben.

*Immerhin darf man wohl sagen, dass die Summe aller bis jetzt vorliegenden chemischen und physikalischen Erfahrungen in Bezug auf die Benzolverbindungen durch das Sachse'sche Modell vollständiger ausgedrückt wird als durch irgend eine andere Vorstellung. Von allen Structurformeln aber ist die Kekulé'sche noch immer die der Gesamtheit der Thatsachen am besten entsprechende.*

*Damit ist zugleich die an die Spitze dieser Abhandlung gestellte Frage: Ist der intacte Benzolkern ein desmotropes Gebilde? beantwortet, und zwar verneinend beantwortet. Eine solche Desmotropie liegt, soweit die bisherigen Thatsachen reichen, bestimmt nicht vor.*

Heidelberg, im März 1894.

202. C. Paal und H. Senninger: Ueber einige Derivate  
des *o*-Amidobenzylalkohols.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen].  
(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Laudenheimer<sup>1)</sup> das Verhalten des *o*-Amidobenzylalkohols gegen eine Reihe von Aldehyden und Ketonen untersucht und die leichte Condensationsfähigkeit dieses Alkohols mit Aldehyden nachgewiesen, während von den in Anwendung gebrachten Ketonen nur das Aceton in Reaction trat.

Nachstehend berichten wir über einige weitere Erfahrungen, welche wir beim Studium des *o*-Amidobenzylalkohols gemacht haben.

Saures *o*-Amidobenzylalkoholoxalat,  $C_7H_9NO \cdot C_2H_2O_4$ , wurde durch Vermischen äquimolecularer Mengen der Componenten in concentrirter, alkoholischer Lösung dargestellt. Es krystallisirt in weissen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether lösen und bei 130° schmelzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_5$ .

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.65.

Das Pikrat,  $C_7H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ , wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erhält man feine, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 110°, die sich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser lösen. Bei rascher Abscheidung fällt die Verbindung aus ihren Lösungen meist als gelbes Oel aus.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_4O_8$ .

Procente: N 15.91.

Gef. » » 15.73.

*Reduction des o-Amidobenzylalkohols.*

Dieselbe geschah in bekannter Weise durch Einwirkung metallischen Natriums auf die alkoholische Lösung der Base. Als ausschliessliches Reductionsproduct wurde ein bei 190—192° siedendes, basisches Oel erhalten, welches sich als *o*-Toluidin erwies.

*Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylalkohol.*

*o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin),  $C_6H_4 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_2OH}$ .

*o*-Amidobenzylalkohol (1 Mol.) wurde in verdünnter Schwefelsäure (1½ Mol.) gelöst und eine concentrirte wässrige Lösung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2967. An dieser Stelle möchte ich einen störenden Druckfehler berichtigen, welcher sich in die citirte Mittheilung eingeschlichen hat. Auf S. 2967, Zeile 11 von oben muss es statt »Die Versuche dürften —« heissen: »Die Ursache dürfte —«. P.

Natriumnitrit hinzugegeben. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt, nach dem Erkalten von geringen, harzigen Beimengungen abfiltrirt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung befreit man durch Schütteln mit Thierkohle von färbenden Producten.

Das Saligenin hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als krystallinische Masse, welche, aus wenig Wasser umkrystallisirt, in weissen, bei 82° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8O_2$ .

Procente: C 67.74, H 6.45.

Gef. » » 67.56, » 6.66.

Saures *o*-Diazobenzylalkoholsulfat,



Zur Darstellung der festen Diazoverbindung wurde nach dem Verfahren von E. Knoevenagel<sup>1)</sup> die Base in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und die berechnete Quantität concentrirter Schwefelsäure zugegeben, wobei sich anfänglich das Sulfat als Krystallbrei abschied, welcher nach weiterem Schwefelsäurezusatz wieder in Lösung ging.

In die mit Eis gekühlte Mischung wurde nun Amylnitrit (etwas mehr als 1 Mol.) eingetragen und die Lösung eine Stunde sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit fällt Aether das Diazosalz in Nadeln aus. Von den zuerst auskrystallisirenden, dunkelgrünen Antheilen giesst man die Lösung zweckmässig ab und erhält dann auf weiteren Aetherzusatz schwach grünlich gefärbte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln der Diazoverbindung, welche bei ungefähr 50° verpuffen, wobei sie sich in eine voluminöse, hellbraune Masse verwandeln. In ganz farblosem Zustande haben wir das Salz nie erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  41.81.

Gef. » » 41.31, 41.06.

Resorcin-*o*-azobenzylalkohol,  $C_6H_3(OH)_2.N:N.C_6H_4.CH_2^2OH$ .

*o*-Amidobenzylalkohol wurde in verdünnter, salzsaurer Lösung bei 0° mit salpetrigsaurem Natron diazotirt und in die berechnete Menge Resorcin, in verdünnter Natronlauge gelöst, eingetragen, wobei intensive Rothfärbung auftritt. Durch Aussalzen erhält man das Natriumsalz des Farbstoffs in schön rothen, mikrokrySTALLINISCHEN Flocken. Die freie Azoverbindung schied sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur ursprünglichen Lösung ebenfalls in rothen Flocken

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2994.



ab, welche von den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel leicht aufgenommen werden. Aus Alkohol krystallisirt der Farbstoff in rothbraunen, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{19}N_2O_3$ .

Procente: C 68.93, H 4.92.

Gef. » » 68.89, » 4.99.

$\alpha$ -Naphthol-*o*-azobenzylalkohol,  $C_{10}H_6(OH).N:N.C_6H_4.CH_2OH$ , wurde wie die vorstehend beschriebene Substanz aus der diazotirten Base und  $\alpha$ -Naphthol dargestellt. Der durch Ansäuern aus der alkalischen Lösung gefällte Azofarbstoff krystallisirt aus Alkohol in bronceglänzenden Blättchen, welche bei 182° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 73.38, H 5.04.

Gef. » » 73.42, » 5.59.

$\beta$ -Naphthol-*o*-azobenzylalkohol,  $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.CH_2OH$ .

Der Farbstoff zeigt mit der vorhergehenden Azoverbindung grosse Aehnlichkeit und wurde auch wie diese dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, dunkelrothbraunen, bei 185° schmelzenden Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ .

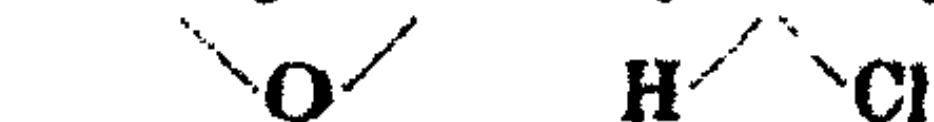
Procente: C 73.38, H 5.04.

Gef. » » 73.45, » 5.12.

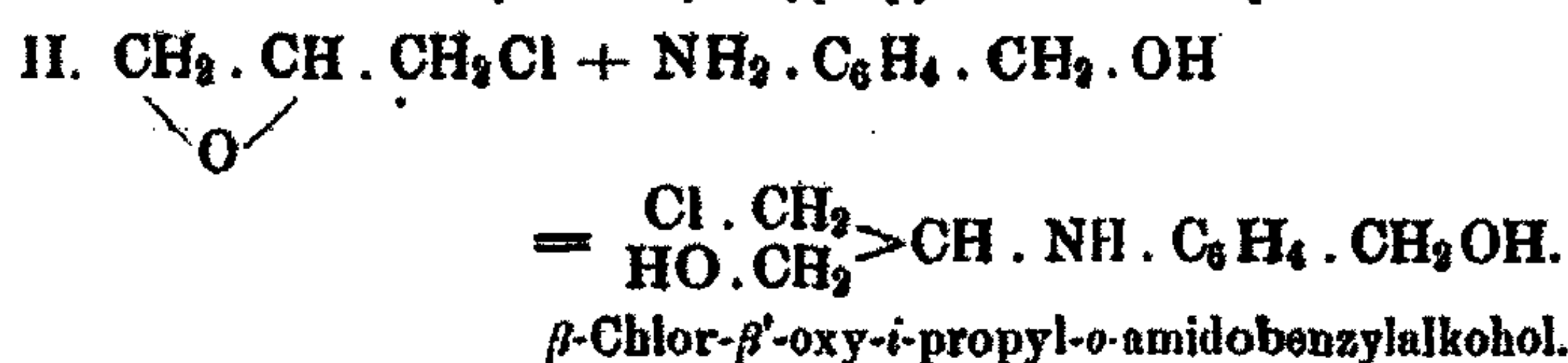
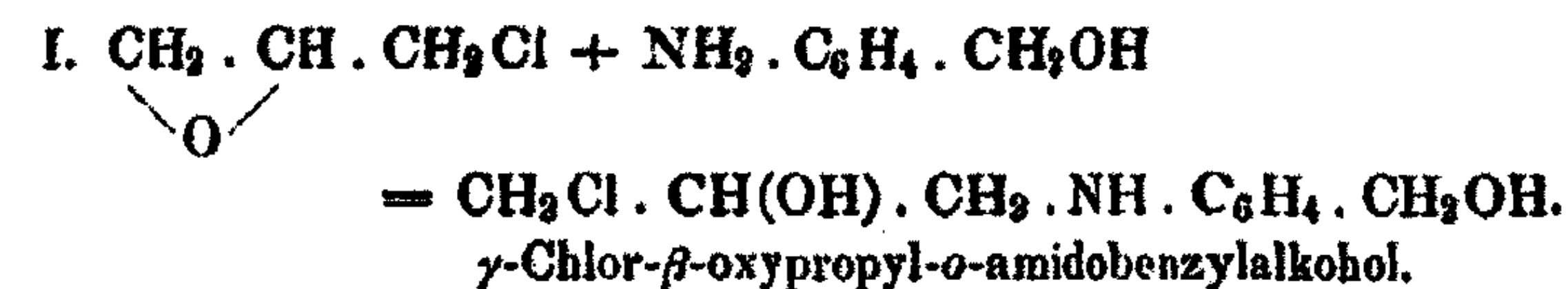
Bei Versuchen, den diazotirten Amidoalkohol mit Phenol und Dimethylanilin zu combiniren, wurden ebenfalls rothe Azokörper erhalten, welche aber nicht in reinem Zustande isolirt werden konnten. Auch die Einwirkung von Diazobenzolchlorid in alkalischer und essigsaurer Lösung auf den Alkohol ergab kein befriedigendes Resultat, da hierbei nur rasch verharzende Producte gewonnen wurden.

#### Epichlorhydrin und *o*-Amidobenzylalkohol.

Von den Reactionsproducten zwischen *o*-Amidobenzylalkohol einerseits und Methylal, Chlorkohlensäureäther, Chloraceton, Monochlorhydrin und Epichlorhydrin andererseits konnte bis jetzt nur die aus letzterem und dem Amidoalkohol entstehende Verbindung in wohlcharakterisirter Form dargestellt werden. Sie entsteht durch einfache Addition der Componenten. Wird erwarteteten bei dieser Reaction die Bildung des salzsauren *o*-Glycidamidobenzylalkohols:



Die neue Substanz ist jedoch kein Chlorhydrat, da sie durch Behandlung mit Alkalien in der Kälte nicht verändert wird. Das Chlor ist vielmehr ziemlich fest gebunden und kann nur durch Behandlung mit Natriumamalgam oder Natriumalkoholat eliminirt werden. Die Reaction muss somit zwischen dem Aminrest der Base und der Aethylenoxydgruppe des Epichlorhydrins nach einer der beiden folgenden Gleichungen stattgefunden haben:



Zur Darstellung der Verbindung wird *o*-Amidobenzylalkohol mit der 2—3fachen Menge Epichlorhydrin ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das Additionsproduct langsam in aus Nadeln bestehenden, kleinen Kugeln oder Warzen aus, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Erhitzt man längere Zeit, so resultiren syrupöse Producte, die nicht zum Krystallisiren zu bringen sind. Die Krystalle werden durch Waschen mit Ligroin vom unangegriffenen Epichlorhydrin befreit und aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Es wurden so weisse, flache, bei 95° schmelzende Nadeln erhalten, welche nicht unzersetzt verflüchtigt werden können und sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$ .

Procente: C 55.68, H 6.49, Cl 16.47.

Gef. » » 55.63, » 6.72, » 16.24.

208. M. Apel und B. Tollens: Ueber mittels Formaldehyd aus Aldehyden und Ketonen synthetisch gewonnene mehrwerthige Alkohole.

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

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns (T.) in Gemeinschaft mit Wigand<sup>1)</sup> über einen bei Gegenwart von Kalk und viel Wasser aus Acetaldehyd mit Formaldehyd entstehenden vier-

<sup>1)</sup> Tollens u. Wigand, Ann. d. Chem. 265, 316; s. a. Rave, ebendas. 276, 58.

werthigen Alkohol mit 5 Atomen Kohlenstoff, den Penta-Erythrit, berichtet und später mit Rave<sup>1)</sup> über eine Alkoholsäure aus Formaldehyd und Lävulinsäure. Aehnliche mehrwerthige Alkohole hat Hosaeus<sup>2)</sup> aus Formaldehyd und Propionaldehyd und aus Formaldehyd und Brenztraubensäure erhalten; mit Propionaldehyd entsteht ein dreiwertiger Alkohol mit 5 Atomen Kohlenstoff, das Penta-Glycerin, und mit Brenztraubensäure entsteht das Lacton einer einbasischen fünfwerthigen Säure.

Wie (Ann. d. Chem. 276, 82) von Tollens erläutert wurde, ist in allen diesen Fällen die Reaction die gleiche gewesen, stets sind mehrere Gruppen  $\text{CH}_2\text{OH}$  statt je eines Wasserstoffatoms eingetreten, und zwar ist immer der Wasserstoff des mit Formaldehyd in Reaction getretenen Aldehydes oder Ketonen theilweise durch  $\text{CH}_2\text{OH}$  ersetzt worden.

Die Gruppe  $\text{CH}_2\text{OH}$  stammt aus dem zuerst entstandenen oder vorhanden gewesenen Formaldehyd-Hydrat,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , und letzteres hat Hydroxyl zur Verbindung mit dem obigen Wasserstoff abgegeben.

Es hat sich in allen Fällen gezeigt, dass statt Wasserstoff so viele  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen eingetreten sind, wie die der Aldehydgruppe,  $\text{COH}$ , oder Ketongruppe,  $\text{CO}$ , benachbarten nur mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome an Wasserstoffatomen besessen haben. So sind in den Acetaldehyd,  $\text{CH}_3\text{COH}$ , drei  $\text{CH}_2\text{OH}$  eingetreten, in den Propionaldehyd  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$  dagegen nur zwei  $\text{CH}_2\text{OH}$ , in die Brenztraubensäure,  $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ , dagegen wieder drei  $\text{CH}_2\text{OH}$ , und in die Lävulinsäure,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  fünf  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

Zugleich wird die Alkoholgruppe zu  $\text{CH}_2\text{OH}$  und die Ketongruppe zu  $\text{CHOH}$  hydrogenisirt.

Um diese Gesetzmässigkeit weiter zu prüfen, haben wir Formaldehyd auf zwei weitere zu den Aldehyden oder Ketonen der Fettsäure-Reihe gehörende Stoffe, den Isobutyraldehyd und das Aceton, wirken lassen, und die obige Regel ist, wie wir es erwarteten, völlig bestätigt worden, denn der Isobutyraldehyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{COH}$ , ist in  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  oder das Pentaglycol, und das Aceton,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ist in das Anhydrid von



also von einem siebenwerthigen Alkohol mit neun Kohlenstoffatomen (Anhydro-Ennea-Heptit) umgewandelt worden.

#### a) Penta-Glycol.

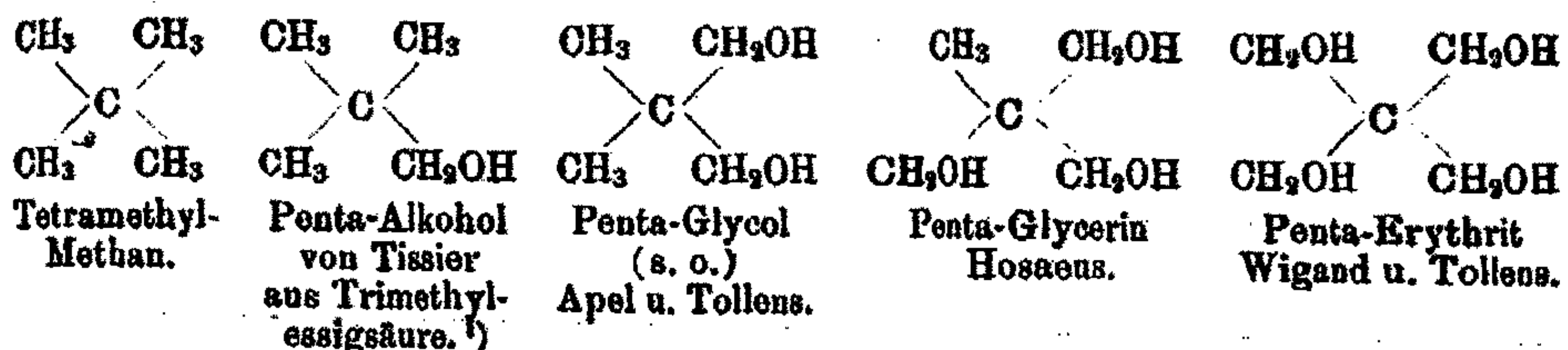
Beim Zusammenstellen und schliesslichen Erwärmen von Isobutyraldehyd (von Kahlbaum), Formaldehyd, Wasser und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 69.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 276, 75, 79.



Kalk erhielten wir Flüssigkeiten, welche nach dem Entfernen des Kalkes durch Oxalsäure, Eindampfen und Destilliren im Vacuum eine bald erstarrende Flüssigkeit lieferten.

Die durch neue Destillation, durch Krystallisiren und Pressen gereinigten Krystalle sind  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$ , also das Glycol des Kohlenwasserstoffs  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  und der Schlussstein einer Reihe, welche von  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  zu  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$  führt.



Das Penta-Glycol schmilzt bei  $129^\circ$  und siedet im Vacuum bei circa  $110^\circ$ .

Sein Diacetat ist flüssig und siedet im Vacuum bei circa  $85^\circ$ .

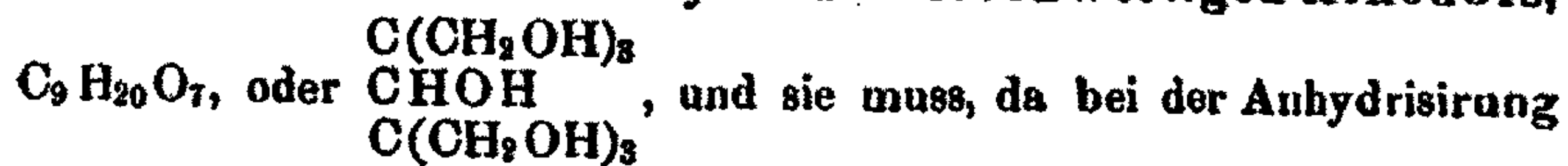
Sein Dibenzoat bildet bei  $53^\circ$  schmelzende Krystalle.

#### b) Anhydro-Ennea-Heptit.

Die schon vor langer Zeit von Dr. F. Mayer<sup>2)</sup> untersuchte, beim Zusammenstellen von Formaldehyd, Aceton, Kalk und Wasser entstandene, von Kalk befreite, eingedampfte, dicke Flüssigkeit hatte nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren dem Einen von uns einige Krystalle geliefert.

Als wir den Versuch wiederholten, erhielten wir nach Einimpfung von etwas jener Krystalle in die von uns erhaltenen Syrupe schneller mehr oder weniger von krystallinischen Abscheidungen, welche durch Abpressen oder auf porösem Thon reiner gewonnen wurden und durch Umkrystallisiren hübsche Krystalle von  $156^\circ$  Schmp. und der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$  lieferten.

Diese Substanz ist ein Anhydrid des siebenwertigen Alkohols,



zwei Hydroxylgruppen unwirksam gemacht werden, fünfwerthig sein.

In der That bestätigt dies die Zusammensetzung des krystallisirten Penta-Acetates,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ , Schmp.  $84^\circ$ .

Mit Benzoylchlorid und Natron entsteht das Tetrabenzoat,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4$ , Schmp.  $153-154^\circ$ .

Es sind also die Resultate auch dieser Versuche in völligem Einklange mit den oben entwickelten Regeln.

Wir sind jetzt beschäftigt, die Einwirkung von Formaldehyd auf noch andere aldehydische oder ketonartige Stoffe bei Gegenwart

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 29, p. 321.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 265, 340.

von Kalk und Wasser zu prüfen, um weitere mehrwerthige, durch Eintritt von  $\text{CH}_2\text{OH}$  gebildete Alkohole herzustellen. Vielleicht gelingt es auch, durch partielle Oxydation eine oder mehrere  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen in Aldehydgruppen umzuwandeln.

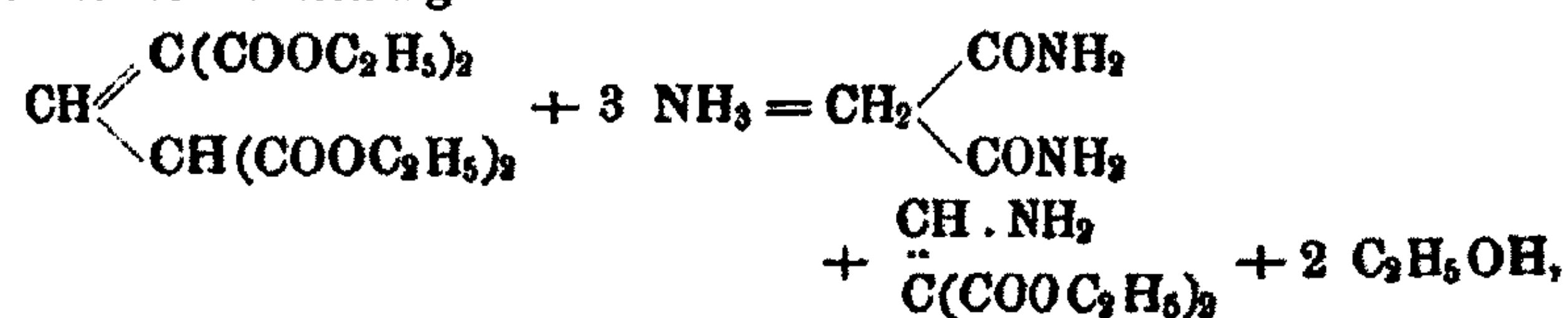
Das Nähere wird in Liebig's Annalen der Chemie veröffentlicht werden.

Göttingen, April 1894.

**204. S. Ruhemann und R. S. Morrell: Zur Constitution der Phenylpyrazolone.**

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In Folge zweier Mittheilungen bezüglich der Constitution der Phenylpyrazolone sehen wir uns veranlasst, darauf hinzuweisen, dass das von uns beschriebene Phenylpyrazolon weder die von Hrn. Stolz<sup>1)</sup> noch die von Hrn. v. Rothenburg<sup>2)</sup> aufgestellte Formel besitzen kann. Wir hatten das bei  $118^\circ$  schmelzende Phenylpyrazolon durch die mittels Phenylhydrazin erfolgende Spaltung des Dicarboxyglutacensäureesters erhalten<sup>3)</sup>. Diese Reaction ist derjenigen analog, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf jenen Ester stattfindet<sup>4)</sup>. Wie der letztere unter dem Einflusse des Ammoniaks sich spaltet unter Bildung von Malonamid und Amido-Aethylendicarbonsäureester im Sinne der Gleichung:

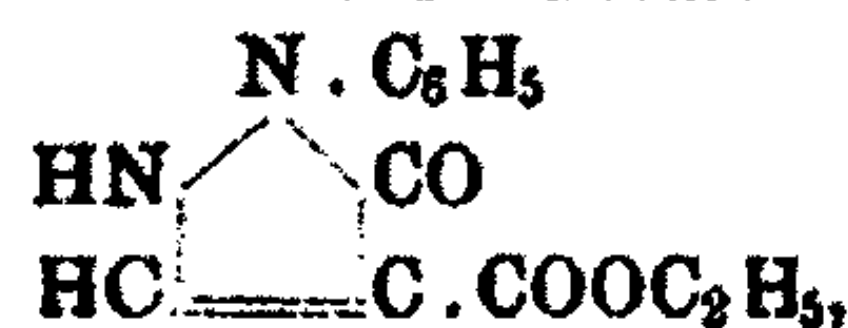


so geht auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin eine analoge Zersetzung vor sich, und es bildet sich neben Malonsäureester der Ester der Phenylpyrazoloncarbonsäure.

Wir haben angenommen, dass hierbei zunächst Phenylhydrazil-äthylendicarbonsäureester



entsteht, welcher alsdann unter Abspaltung von Alkohol in das Pyrazolonderivat übergeführt wird. Dieser Auffassung gemäss hat der Phenylpyrazoloncarbonsäureester die Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 407.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 946.

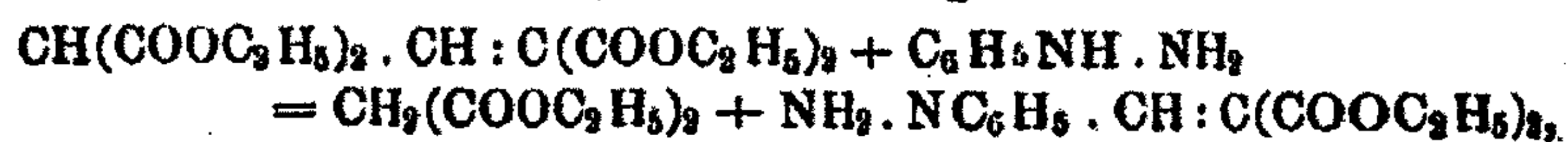
<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1892, 791.

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, 745).

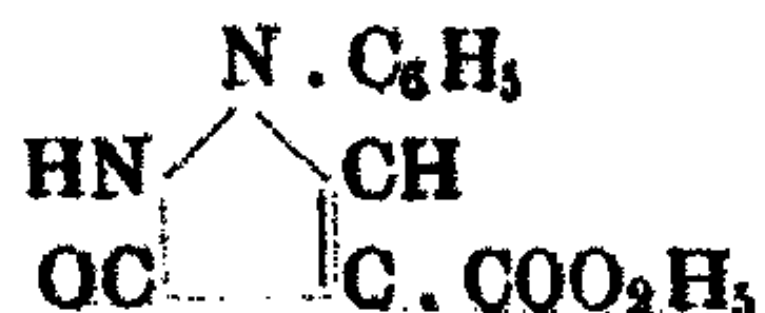
und somit das daraus erhaltliche Phenylpyrazolon die Constitution:



Nimmt man jedoch die zweite Möglichkeit des Verlaufs der Reaction an, welche in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



so folgt für den Phenylpyrazolonester die Formel:



Weder die sich aus der ersteren Annahme herleitende Formel, noch diejenige, welche aus der letzteren sich ergibt, entspricht der Constitution, die jene Herren für das bei 118° schmelzende Phenylpyrazolon aufstellen.

Es kann dieser Verbindung somit nur eine der beiden Formeln zukommen:



1-Phenyl-5-Pyrazolon.

1-Phenyl-3-Pyrazolon.

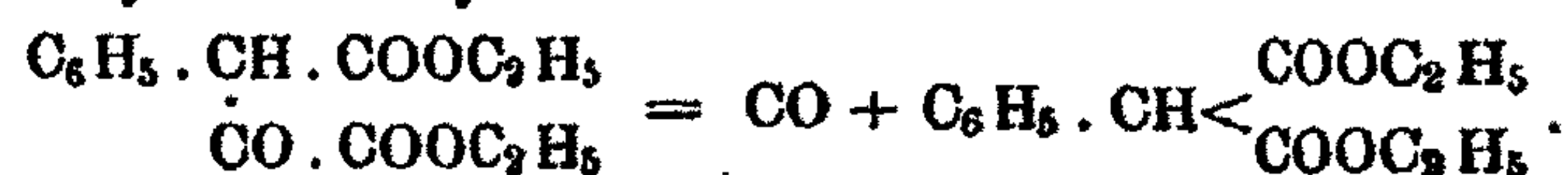
Cambridge, Gonville and Caius College.

## 205. Wilhelm Wislizenus: Ueber den Phenyloxallessigester und die Phenylmalonsäure.

[II. Mittheilung über die Kohlenoxydspaltung des Oxallessigesters und seiner Derivate.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 26. April.)

In der kürzlich veröffentlichten ersten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich bereits erwähnt, dass der Phenyloxallessigester beim Destilliren in Kohlenoxyd und Phenylmalonsäureester zerfällt:



Die Phenylmalonsäure ist bisher unbekannt geblieben, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, sie darzustellen. Schon vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 795.



22 Jahren hat sich Franchimont<sup>1)</sup> auf Veranlassung von Kekulé mit der Synthese dieser Säure beschäftigt, ohne den gewünschten Erfolg zu haben, da die angewendeten Reactionen — die Einwirkung von Cyankalium auf Benzalchlorid und Phenylbromessigester — einen anderen als den erwarteten Verlauf nahmen. Im ersten Falle erhielt er Benzoesäure, im zweiten Diphenylbernsteinsäure, die bei dieser Gelegenheit entdeckt wurde.

Die Einführung der Phenylgruppe in den Malonsäureester scheidet bekanntlich an der Beständigkeit der Halogenbenzole und erst das Dinitrobrombenzol giebt sein Brom leicht genug ab, wie in dem Laboratorium meines Vaters von Heckmann<sup>2)</sup> festgestellt wurde.

Wie Eingangs erwähnt wurde, hat sich nun in der Kohlenoxydspaltung des Phenyloxallessigesters ein bequemer Weg zur Darstellung der Phenylmalonsäure bzw. ihres Esters eröffnet. Der Beschreibung dieser Versuche mögen einige Beobachtungen über den Phenyloxallessigester vorausgehen, die die früheren Mittheilungen<sup>3)</sup> ergänzen.

#### Zur Darstellung des Phenyloxallessigesters.

Es wurde genau nach der für den Oxallessigester angegebenen Vorschrift<sup>4)</sup> verfahren, indem alkoholfreies Natriumäthylat zur Verwendung kam. Nach mehrtägigem Stehen war die ursprünglich klare ätherische Lösung des Reaktionsgemisches zu einem gelblichen Brei erstarrt. Die ausgeschiedene feste Substanz ist die Natriumverbindung des Phenyloxallessigesters, von der man auf diese Weise bis zu 85 pCt. der Theorie erhält. Dieser

#### Natriumphenyloxallessigester

bildet nach dem Waschen mit Aether eine weisse lockere Masse, die sich in kaltem Wasser leicht und mit neutraler Reaction auflöst. Auch in warmem Alkohol ist sie leicht löslich. Setzt man nach dem Erkalten Aether hinzu, so bildet sich allmählich ein Niederschlag feiner mikroskopisch kleiner Nadelchen. Die davon abfiltrirte Lösung erstarrt nach längerem Stehen gallertig<sup>5)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}O_5Na$ .

Procente: Na 8.04.

Gef. » » 7.73.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 1048.

<sup>2)</sup> Heckmann stellte den Dinitrophenylacetessigester dar (Ann. d. Chem. 220, 128). Der Dinitrophenylmalonsäureester ist später von V. v. Richter erhalten worden (diese Berichte 21, 2470).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 591; Ann. d. Chem. 246, 340.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 246, 315, [2].

<sup>5)</sup> Hierin liegt möglicherweise eine Andeutung für die Existenz zweier isomerer Natriumverbindungen.

### Kupferphenyloxalessigester.

Versetzt man die wässrige Lösung der Natriumverbindung mit Kupferacetat, so scheidet sich ein dunkles Harz ab, das nach einiger Zeit, besonders nach fleissigem Durcharbeiten mit dem Glasstab, zu einer grünen krystallinischen Masse erstarrt, die in Wasser unlöslich, in Aether und Ligroin ziemlich leicht, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich ist. Die Lösungen in Benzol und Ligroin sind schmutzig braungrün, die übrigen schön grün gefärbt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in langen dünnen grünen Nadeln. Schmp. 188—189°. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt Reduction zu Kupferoxydul ein.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{15}O_5)_2Cu$ .

Procente: C 57.02, H 5.09, Cu 10.74.

Gef. » » 57.36, » 5.09, » 10.53.

### Kohlenoxydspaltung des Phenyloxalessigesters.

Durch Zersetzen der oben beschriebenen Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man den Phenyloxalessigester sehr rein als farbloses Oel, das die bekannte Eisenchloridreaction in ausgezeichneter Weise giebt. Auch in diesem Zustande ist der Ester selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar, da er zwischen 170 und 190° lebhaft Kohlenoxyd abspaltet, das, wie früher, mit Hülfe einer Kupferchlorürlösung nachgewiesen wurde. Da der entstehende Phenylmalonsäureester bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt siedet, so führt man die Destillation im Vacuum durch. Während derselben steigt anfangs der Druck durch die Kohlenoxydentwicklung beträchtlich. Man unterbricht dann jedesmal das Erhitzen, bis die Pumpe wieder den niedrigen Druck von 20—40 mm erzeugt hat. Das Destillat giebt keine Eisenchloridreaction mehr und besteht aus

Phenylmalonsäureester,  $C_6H_5 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ .

Er wird durch Fractioniren im Vacuum gereinigt, siedet unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei etwa 285°, unter 14 mm Druck bei 170—172°. Eine bläuliche Fluorescenz, die manchmal bemerkbar wird, ist dem reinen Ester nicht eigen, da sie nicht auftritt, wenn der Ester aus vorher gereinigter Säure hergestellt wird. Ein solches Präparat wurde analysirt, gab jedoch erst bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr genaue Zahlen. Einen Geruch besitzt der Ester nicht.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}O_4$ .

Procente: C 66.10, H 6.77.

Gef. » » 65.80, » 6.83.

Phenylmalonsäure,  $COOH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$ ,

erhält man durch Verseifen des Esters, Ansäuern und wiederholtes Ausäthern der wässrigen Lösung, oder besser durch Zersetzen des,



wie unten beschrieben, dargestellten Natriumsalzes. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform. Aus wenig Wasser krystallisiert sie in kurzen glänzenden Prismen, die zu strahligen Aggregaten vereinigt sind. Sie schmilzt unter Kohlendioxydentwicklung bei 152 bis 153°. Dass hierbei Phenyllessigsäure gebildet wird, geht aus dem auftretenden Geruch, dem Schmelzpunkt der wiedererstarren Schmelze (76—77°) und deren Siedepunkt (263°) hervor.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_4$ .

Procente: C 60.00, H 4.44.

Gef. » » 59.80, » 4.58.

#### Salze der Phenylmalonsäure.

Das Natriumsalz,  $C_9H_6O_4Na_2$ , erhält man am besten aus dem Ester, indem man diesen mit sehr wenig Wasser und einer alkoholischen Lösung von 2 Atomen Natrium übergiesst und erwärmt. Es scheidet sich als undeutlich blättrig-krystallinischer Niederschlag aus, ist sehr leicht in Wasser löslich und wird selbst aus 10 procentigen wässrigen Lösungen durch Alkohol zum grössten Theile wieder gefällt. Dieses Verhalten ist bequem zur Trennung der Phenylmalonsäure von der im Rohzustande öfters beigemengten Phenyllessigsäure, deren Natriumsalz selbst in ziemlich starkem Alkohol löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: Na 20.54.

Gef. » » 20.30.

Das Kalksalz,  $C_9H_6O_4Ca$ , fällt aus der Lösung des Natriumsalzes als weisser, nach einiger Zeit körnig krystallinisch werdender Niederschlag, der in lufttrockenem Zustande kein Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. Procente: Ca 18.35.

Gef. » » 18.20.

Das Silbersalz,  $C_9H_6O_4Ag_2$ , scheidet sich beim Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natriumsalzes als käsiger weisser Niederschlag ab, der nach wenigen Minuten eine auffallende Veränderung erleidet, indem er blättrig-krystallinisch wird und unter dem Mikroskop die Form flacher Nadelchen zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_6O_4Ag_2$ .

Procente: C 27.41, H 1.52, Ag 54.82.

Gef. » » 27.40, » 1.81, » 54.73, 54.94.

Das Kupfersalz fällt aus verdünnten Lösungen nicht, wohl aber, wenn man concentrirte Lösungen von phenylmalonsaurem Natron und Kupferchlorid vermischt. Der Niederschlag ist in viel heissem Wasser löslich. Bei längerem Stehen der Lösung scheiden sich prächtige, reinblaue, glänzende, flache Nadeln aus, die wahrscheinlich 5 Moleküle Krystallwasser enthalten. Eine Wasserbestimmung war wegen der Zersetzung des Salzes in der Hitze nicht möglich.



Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_4Cu + 5H_2O$ .

Procente: Cu 19.10.

Gef. » » 19.00.

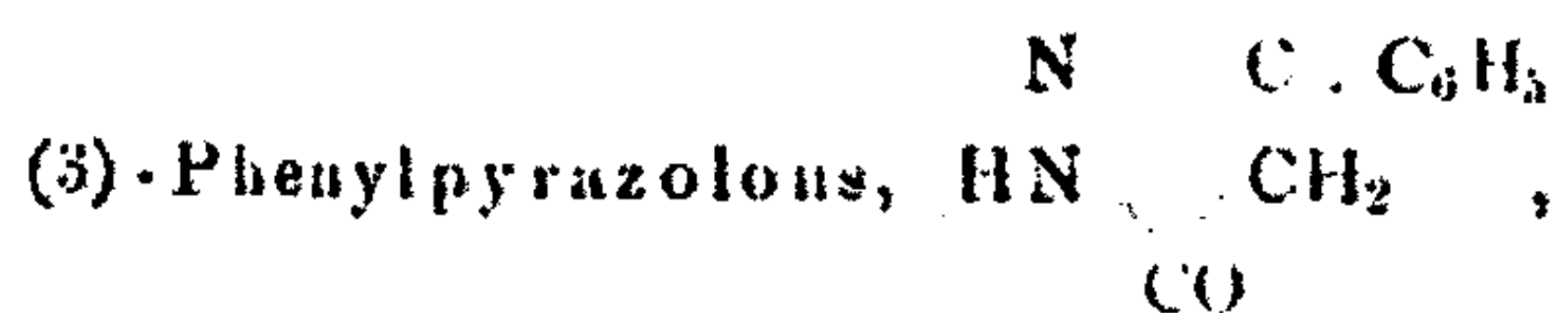
Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbaryum, den Sulfaten von Zink, Cadmium, Eisenoxydul und Kobalt keine Fällungen, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Merkurinitrat einen weissen Niederschlag.

Der Phenyloxalessigester wird voraussichtlich zur Synthese der Homologen der Phenylmalonsäure geeignet sein, aus denen dann die Säuren der Hydratropasäurereihe durch Kohlendioxydabspaltung entstehen müssen. Die letzteren sind freilich nach den Arbeiten aus dem Laboratorium von V. Meyer<sup>1)</sup> vom Benzylecyanid aus erreichbar, doch liefert diese Synthese öfters ziemlich schlechte Ausbeuten, wie z. B. bei der Einwirkung von Allyljodid auf Benzylecyanid<sup>2)</sup>. So ist es wohl möglich, dass hier die Anwendung von Phenylmalonsäureester vortheilhafter ist. Die betreffenden Versuche sind bereits in Angriff genommen. Bei den in dieser Abhandlung beschriebenen bin ich von Hrn. Dr. A. Jensen aufs Beste unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank ausspreche.

#### 206. R. v. Rothenburg: Cyanacetophenon und Hydroxylamin.

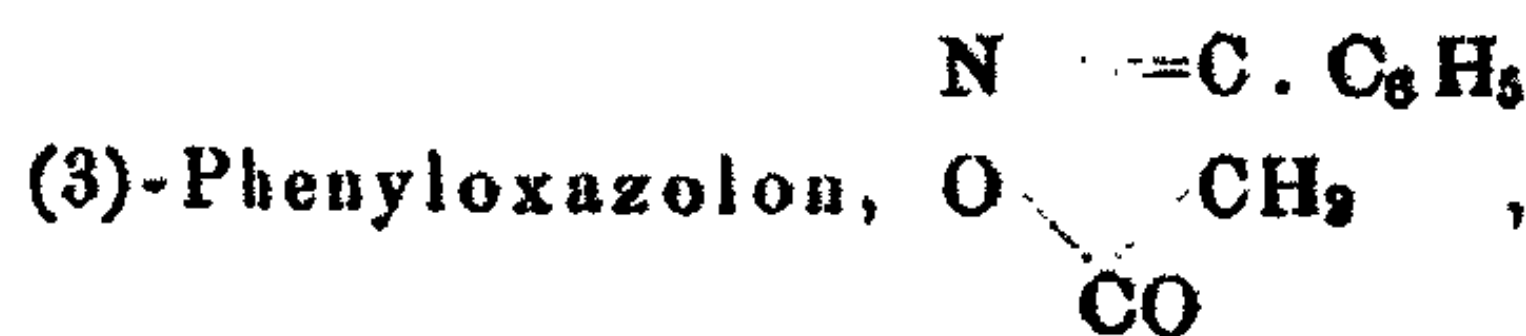
(Eingegangen am 19. März.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanacetophenon erhielt A. Obrégia<sup>3)</sup> eine Substanz  $C_9H_8N_2O$ , der er ihrem Verhalten nach die Constitution eines



zuschreiben zu dürfen glaubt; da

1. dieselbe von kalten Alkalien und Ammoniak nicht aufgenommen wird,
2. verdünnte Säuren beim Kochen daraus Cyanacetophenon und unter gewissen Bedingungen



bilden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 188 ff.

<sup>2)</sup> Buddeberg, diese Berichte 23, 2068.

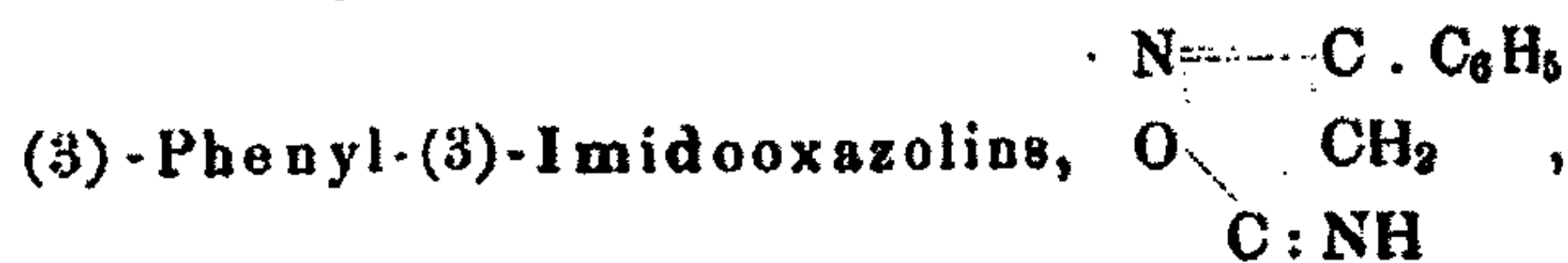
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 266, 331.

Hierzu muss ich bemerken, dass der Substanz weder die von Obrégia angegebene Constitution noch überhaupt eine solche als Pyrazolonderivat zukommen kann, denn

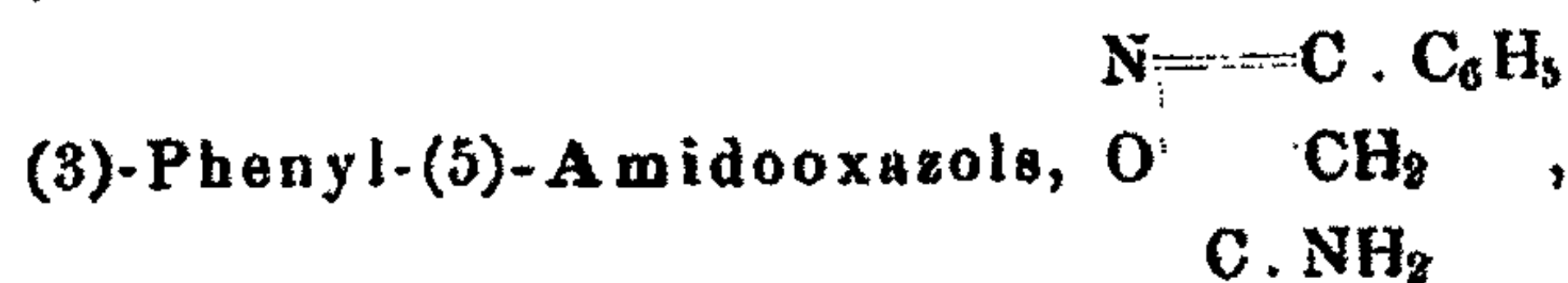
1. lösen sich Pyrazolone leicht in kalten Alkalien und Ammoniak,
2. sind dieselben bis 200° gegen concentrirte Salzsäure im Rohr ganz beständig und bilden unter keinen Umständen Derivate wie obige Substanz  $C_9H_8N_2O$ .

Während diese bei 110—112° schmilzt, ein bei 98° schmelzendes Chlorhydrat und ein schwerlösliches Sulfat Schmelzpunkt 170 bis 173° bildet, giebt das von mir im Jahre 1892 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Th. Curtius<sup>1)</sup> sehr genau studirte (3)-Phenylpyrazolon<sup>2)</sup> ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 196°, ein sehr leicht lösliches Sulfat und besitzt selbst den Schmelzpunkt 236°.

Während also dem Hydroxylaminderivat des Cyanacetophenons obige Constitution nicht zukommen kann, scheint mir sein Verhalten im besten Einklang mit dem eines



zu stehen, das natürlich auch durch die tautomere eines



ersetzt werden kann.

Die Constitutionsangabe von Obrégia ist, abgesehen von den oben angeführten Thatsachen, auch deshalb unhaltbar, weil es nicht möglich ist, das Phenyloxazon durch energische Einwirkung von Ammoniak in (3)-Phenylpyrazolon überzuführen oder letzteres durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylacetamid darzustellen, was ebensowenig gelingt, wie eine Synthese des Hydrazinhydrates aus Hydroxylamin und Ammoniak.

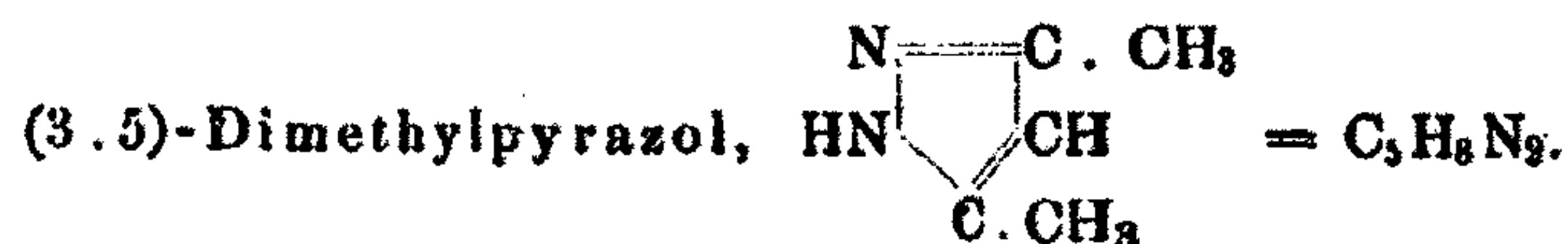
<sup>1)</sup> Th. Curtius, diese Berichte 26, 408.

<sup>2)</sup> Dissertation Kiel 1892.

## 207. R. v. Rothenburg: (3.5)-Dimethylpyrazol.

(Eingegangen am 14. April.)

Da das Methylpyrazol im Gegensatz zum Pyrazol flüssig war und in den Arbeiten Marchetti's<sup>1)</sup> und Buchner's<sup>2)</sup> sich einige Widersprüche finden, habe ich die Darstellung der Pyrazol-(3.5)-dicarbonsäure auf einem dritten Wege, aus Hydrazinhydrat und Acetylaceton, ausgeführt und die Angaben Buchner's durchaus bestätigt gefunden.



Acetylaceton reagirt energisch mit Hydrazinhydrat auch in alkoholischer Verdünnung; man erwärmt noch einige Zeit, worauf der Kolbeninhalt beim Erkalten erstarrt. Schmelzpunkt 105—108°, Siedepunkt etwa 220°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ .

Procente: N 99.2.

Gef. » » 99.0.

Die Salze sind sämmtlich gut charakterisirt und krystallisiren leicht.

Chloroplatinat,  $2[\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2, \text{HCl}]\text{PtCl}_4, 2\text{aq}$ , zersetzt sich bei etwa 180°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.8.

Gef. » » 30.5.

Oxydirt man das Dimethylpyrazol mit der zur Verbrennung einer Methylgruppe nöthigen Menge Kaliumpermanganat am besten unter Zusatz von Alkali, so entsteht



Dieselbe ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und zersetzt sich bei 236—238° und geht höher erhitzt in Methylpyrazol über.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: N 22.1.

Gef. » » 22.6.

Das Calciumsalz krystallisirt wasserhaltig in langen Prismen, das Silbersalz ist wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$ .

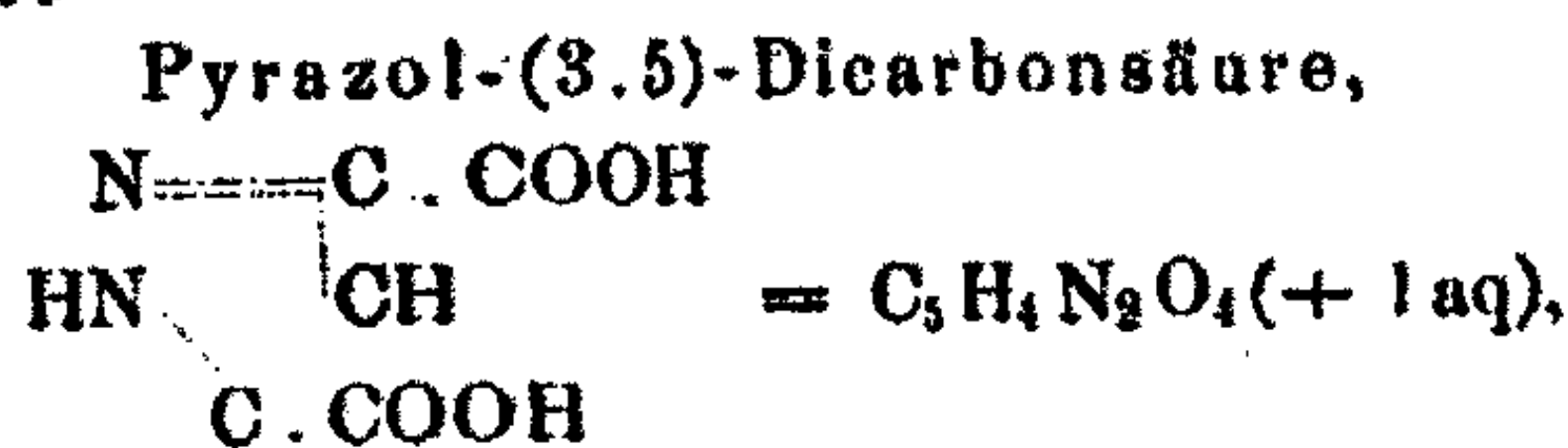
Procente: Ag 46.3.

Gef. » » 46.9.

<sup>1)</sup> G. Marchetti, diese Berichte 25, Ref. 173, 744.<sup>2)</sup> Ed. Buchner und A. Papendieck, Ann. d. Chem. 273, 246—251.



Unter Einwirkung der doppelten Menge Kaliumpermanganat geht das Dimethylpyrazol in



über, welche in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich jenseits 280° zersetzt. Das Krystallwasser entweicht langsam bei 110°, schneller bei 120—125°. Die Schmelzpunkt-Angabe Marchetti's (180°) ist wohl auf einen Irrthum zurückzuführen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 17.9.

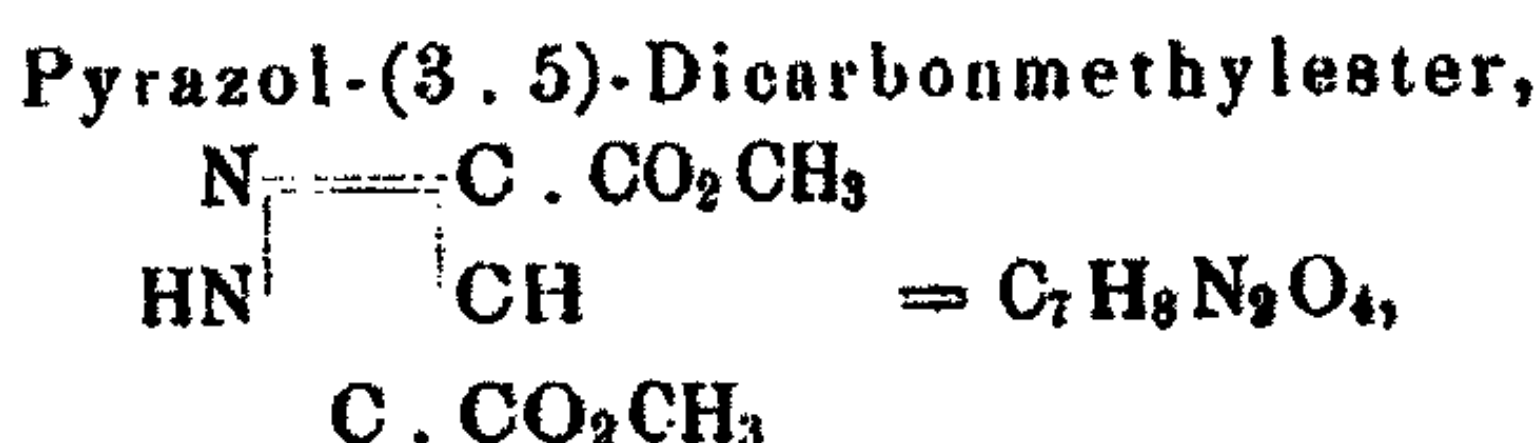
Gef. » » 18.3.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$ .

Procente: Ag 58.4.

Gef. » » 57.9.

Mittels Methylalkohol und Salzsäure bei Wasserbadhitze ging die Säure in



kleine Blättchen (150—151°) über, den Buchner und Papendieck<sup>1)</sup> aus Diazoessigester und Dibrompropionester erhalten, deren Angaben durch vorstehende Untersuchung, widersprechenden von Marchetti gegenüber, volle Bestätigung fanden:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 15.2.

Gef. » » 15.6.

208. R. v. Rothenburg: Pyrazolon aus  $\beta$ -Aldoximessigsäure.  
(Eingegangen am 14. April.)

Wie ich im vorigen Jahre (diese Berichte 26, 2060) zeigte, verdrängt bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isonitrosokörper die Hydrazogruppe ( $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{NH}_2$ ) die Oximidogruppe ( $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{OH}$ ), ohne dass die Abspaltung des Hydroxylamins selbst nachgewiesen wurde. Diesen Nachweis habe ich vor einiger Zeit erbracht und theile die bezüglichen Versuche hierdurch mit<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Vor Ueberführung der Cumalinsäure selbst in Pyrazolon ausgeführt.



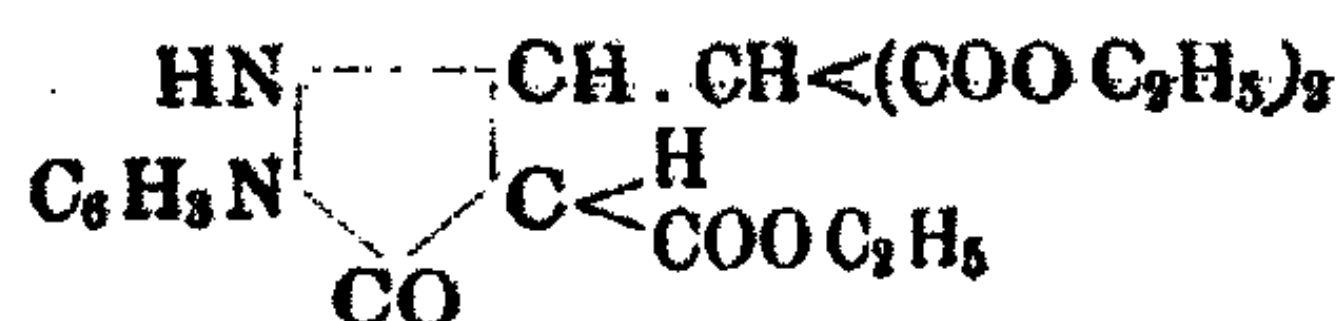
abspaltung dasselbe (2)-Phenylisopyrazolon wie eine (3)-Carbonsäure liefern muss.

Es erscheint wünschenswerth, um einem etwaigen neuen Einspruch gegen diese Constitutionsannahme zuvorzukommen, dieselbe zu begründen.

Wenn

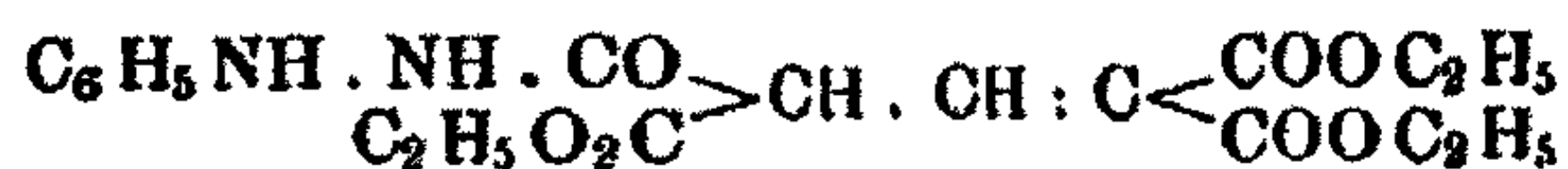


mit Phenylhydrazin in Reaction tritt, so kann dies entweder an Stelle der Doppelbindung der Fall sein und es würde dann ein Pyrazolidonderivat

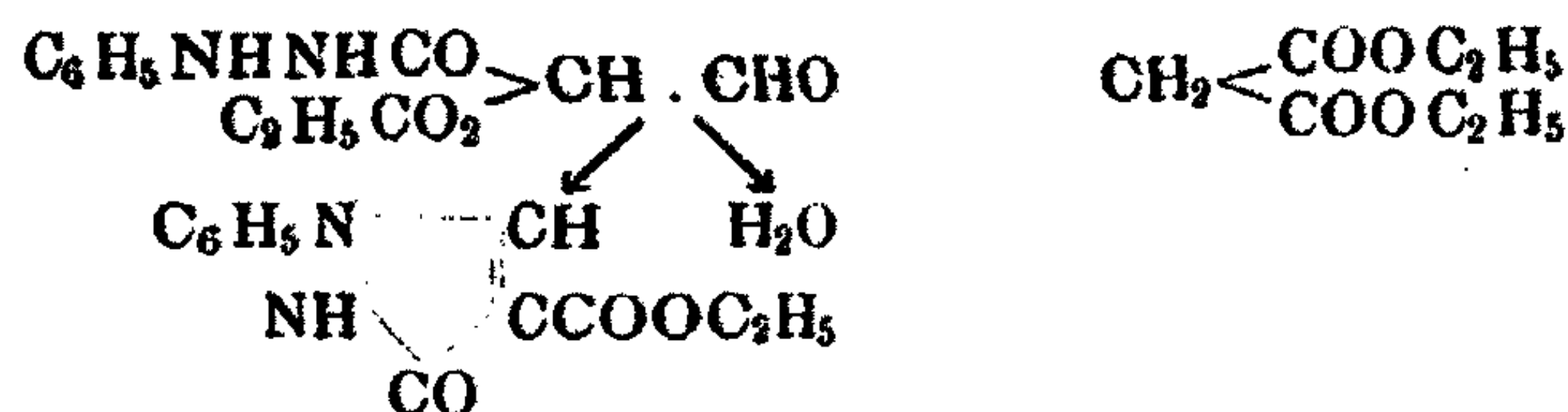


in Analogie mit ähnlichen Vorgängen sich bilden.

Tritt aber wie nach der Untersuchung von Rubemann und Morell <sup>1)</sup> ein Phenylpyrazoloncarbonsäureester neben Malonsäureester auf, so kann der Eingriff des Phenylhydrazins nur in eins der an einfach gebundenem Kohlenstoffatom befindlichen Carboxäthylgruppen erfolgt sein, indem ein Phenylhydrazid



intermediär entstand, das dann unter Abspaltung von Malonsäureester wohl unter vorübergehender Wasseraddition den Phenylpyrazoloncarbonsäureester lieferte:



<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1892, 791, vergl. auch diese Berichte 27, 579.



210. F. W. Küster: Ueber die acidimetrische Bestimmung von Naphtalin, Acenaphten,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol und ähnlichen Substanzen, welche moleculare Pikrinsäureverbindungen liefern.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 23. April.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die »festen Lösungen«, welche Naphtalin mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol bildet, hatte ich kleine Mengen der Naphtole in wässriger Lösung möglichst genau quantitativ zu bestimmen. Da eine grosse Zahl solcher Bestimmungen auszuführen war, lag mir naturgemäss daran, mich einer zugleich zuverlässigen und wenig zeitraubenden Methode zu bedienen, also womöglich einer titrimetrischen. In der mir zugänglichen Literatur fand ich keine Angabe über eine solche, die zugleich auf beide Naphtole anwendbar gewesen wäre<sup>1)</sup>, ich unternahm es daher, ein Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung der fraglichen Substanzen ausfindig zu machen. Als Grundlage versuchte ich mit bestem Erfolge die grosse Schwerlöslichkeit der Naphtol-Pikrate zu benutzen, und da sich das Verfahren ohne Weiteres auf die grosse Zahl aller der Substanzen übertragen lässt, welche beim Digeriren mit wässriger Pikrinsäurelösung in moleculare Pikrinsäureverbindungen übergehen, so möchte ich dasselbe hier mittheilen, zumal für die Mehrzahl der fraglichen Stoffe, namentlich für die condensirten aromatischen Kohlenwasserstoffe, quantitative Bestimmungsmethoden bisher noch nicht bekannt geworden sind, in manchen Fällen aber doch von Nutzen sein können.

Digerirt man Naphtalin, Acenaphten, Chrysen, eines der Naphtole oder dergleichen mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz und an ihrer Stelle scheidet sich die äquivalente Menge der molecularen Pikrinsäureverbindung ab, entweder sofort oder auch erst beim Abkühlen, fast immer aber so gut wie quantitativ. Es lässt sich nun schnell und sicher durch Titration die Menge der Pikrinsäure in der ursprünglich angewandten wässrigen Lösung, wie auch in einem aliquoten Theile des Filtrates vom Pikrat bestimmen, und hieraus die Pikrinsäure, welche in den Niederschlag übergegangen ist; eine einfache Multiplication mit dem fraglichen Aequivalenzfactor giebt dann die gefundene Menge Naphtalin oder dergleichen.

Das Digeriren auf dem Wasserbade muss natürlich in hermetisch verschlossenen Gefässen vorgenommen werden, und zwar blieb ich nach mehrfachen Versuchen bei folgender Anordnung als der mir am zweckmässigsten erscheinenden stehen.

<sup>1)</sup> Messinger und Vortmann beschrieben in diesen Berichten 28, 2754, ein Verfahren zur jodometrischen Bestimmung von  $\beta$ -Naphtol.

Die zu untersuchende Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt in eine kleine Kochflasche, die so gross zu wählen ist, dass sie etwa bis zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, dass die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa  $\frac{1}{20}$  normal ist, und dass nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Ueberschuss von Pikrinsäure in der Lösung verbleiben muss, da nur in diesem Falle die Bildung der Molecularverbindung quantitativ erfolgt. Die Flasche muss genügend stark im Glase sein, sodass sie ohne Gefahr leergepumpt werden kann. Verschluss wird sie mit einem guten Kautschukproben, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne grosse Mühe verschoben werden kann und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa  $1\frac{1}{2}$  cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, sodass die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evacuiren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, die Röhre so weit empor dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Communication des Flascheninneren mit der Umgebung unterbrochen wird. Passt alles gut und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, sodass man auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne dass Ueberdruck in der Flasche entsteht. Ist die Umsetzung vollendet, so lässt man abkühlen und am besten noch über Nacht stehen. Vor dem Oeffnen der Flasche lässt man durch Hinunterschieben der Röhre Luft eindringen.

Pikrinsäure kann mit  $\frac{1}{10}$  normalem Barytwasser und Phenolphthaleïn als Indicator <sup>1)</sup> sehr scharf titirt werden, man wird kaum über den Mehr- oder Minderzusatz von auch nur einem Tropfen im Zweifel sein können. Allein der Farbenumschlag ist bei seinem ersten Eintreten doch ein nur durch Vergleich und durch dauernd angespannte, ermüdende Aufmerksamkeit wahrnehmbarer, sich allmählich entwickelnder. Viel augenfälliger ist, wie ich gefunden habe, der Farbenumschlag von Bräunlichgelb in Grün, wenn man Lakmoïd (von Kahlbaum) als Indicator anwendet. Der Umschlag erfolgt scharf mit dem Tropfen und der Verbrauch an Barytwasser ist bei Anwendung beider Indicatoren absolut der nämliche.

Was die Einzelheiten der Bestimmungen anbetrifft, so mag es genügen, hier die für Naphtalin erhaltenen etwas eingehender anzuführen; von anderen Verbindungen sollen nur einige Beleganalysen mitgeteilt werden.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1888, Rep. 210.



## Naphtalin.

Erhitzt man Naphtalin in der angegebenen Weise mit Pikrinsäurelösung, so schmilzt es, und bald beginnen sich sowohl in der wässrigen Flüssigkeit, wie auch besonders in dem Tropfen der geschmolzenen Substanz die intensiv gelben Nadeln der molecularen Pikrinsäureverbindung abzuscheiden. Ist nach längerer Zeit, bei mehr Substanz oft erst nach Stunden, das Naphtalin völlig verschwunden, so erhitzt man zur Sicherheit noch etwa eine Stunde lang und lässt dann unter mehrfachem Umschütteln erkalten, wobei sich noch ein Theil des gelöst gewesenen Pikrates in feinen Krystallflocken abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte bestimmt man dann die Pikrinsäure im Filtrate.

1 ccm der benutzten Baryumhydroxydlösung entsprach 0.02283 g Pikrinsäure oder  $0.02283 \cdot \frac{128.1}{229.2}$  g Naphtalin, da 128.1 das Moleculargewicht des Naphtalins und 229.2 das der Pikrinsäure ist, beide Verbindungen aber in molecularen Mengen zusammentreten.

## Beleganalysen.

| angewandte<br>Pikrinlösung | angewandtes<br>Naphtalin | Barytwasser<br>für je 50 ccm | Naphtalin<br>gefunden | Differenz |
|----------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------|
| ccm                        | g                        | ccm                          | g                     | g         |
| 50                         | —                        | 21.80                        | —                     | —         |
| 100                        | 0.0680                   | 19.15                        | 0.0676                | —0.0004   |
| 100                        | 0.1474                   | 16.00                        | 0.1480                | +0.0006   |
| 100                        | 0.2291                   | 12.85                        | 0.2284                | —0.0007   |
| 50                         | —                        | 21.21                        | —                     | —         |
| 100                        | 0.0961                   | 17.52                        | 0.0941                | —0.0020   |
| 100                        | 0.1017                   | 17.26                        | 0.1008                | —0.0009   |
| 150                        | 0.1377                   | 17.66                        | 0.1359                | +0.0018   |
| 200                        | 0.3133                   | 15.06                        | 0.3140                | +0.0007   |

Für die zweite Versuchsreihe wurde eine Pikrinsäurelösung anderer Darstellung, deshalb auch etwas anderer Concentration, benutzt.

Die Resultate können als recht befriedigend bezeichnet werden, denn die Differenzen sind ausnahmslos recht klein, bald positiv, bald negativ, woraus hervorgeht, dass der Methode kein größerer, immer wiederkehrender Fehler anhaftet.

Anfangs bekam ich übrigens mehrfach ganz unbrauchbare, viel zu niedrige Resultate, weil ich nicht genügend lange und nicht hoch genug auf dem Wasserbade erhitzt hatte. Auch müssen die Flaschen noch während des Abkühlens mehrfach umgeschüttelt werden, um das infolge von partieller Dissociation immer wieder in geringer Menge aus der noch warmen Flüssigkeit in den schon kalten, leeren Theil der Flasche heraussublimirende Naphtalin in die Pikrinsäurelösung zurückzuspülen.



## Acenaphten.

Da Acenaphten in der heissen Pikrinsäure nicht schmilzt, bei 100° auch noch keine beträchtliche Dampftension hat und das entstehende Pikrat sehr schwer löslich ist, so ist es zweckmässig, die Substanz in nicht zu compacter Form anzuwenden, weil sonst die vollständige Umsetzung sehr lange Zeit erfordert. Als ich bei einem ersten Versuche ziemlich dicke Krystalle von Acenaphten unzerkleinert angewendet hatte, wurde der Titer der Pikrinsäurelösung erst nach zweitägigem Digeriren auf dem Wasserbade constant.

## Beleganalysen.

| angewendet | gefunden | Differenz |
|------------|----------|-----------|
| 0.1112     | 0.1089   | —0.0023   |
| 0.1564     | 0.1534   | —0.0030   |
| 0.2067     | 0.2056   | —0.0011   |
| 0.3143     | 0.3084   | —0.0059   |
| 0.3266     | 0.3194   | —0.0068   |

Alle Analysen, mit einziger Ausnahme der dritten, liessen fast genau 2 pCt. Acenaphten zu wenig finden; diese Uebereinstimmung legt die Vermuthung nahe, dass die Abweichungen auf eine Verunreinigung des benutzten, um 3° zu niedrig schmelzenden Präparates zurückzuführen sein mögen.

## Phenanthren.

Bei diesem Kohlenwasserstoff versagte die Methode gänzlich, da eine quantitative Bildung des Pikrates trotz tagelangen Erhitzens nicht zu erreichen war. Die geschmolzene Substanz blieb grösstentheils unverändert in Gestalt öliger Tropfen am Boden des Gefässes liegen, und erst beim Erkalten schied sich ein Theil des Pikrates in Krystallflocken ab.

## α-Naphtol.

Bei den in Wasser verhältnissmässig leicht löslichen Naphtolen erfolgt die Bildung der Pikrate weit rascher, als bei den Kohlenwasserstoffen, auch scheiden sich die Pikrinsäureverbindungen mehr oder weniger erst beim Erkalten in laugen Nadeln ab.

## Beleganalysen.

| angewendet | gefunden | Differenz |
|------------|----------|-----------|
| 0.0556     | 0.0589   | +0.0033   |
| 0.1257     | 0.1257   | 0.0000    |
| 0.1542     | 0.1563   | +0.0021   |
| 0.2169     | 0.2227   | +0.0058   |
| 0.2804     | 0.2783   | —0.0021   |
| 0.3358     | 0.3359   | +0.0001   |

$\beta$ -Naphtol.

Das Pikrinsäure- $\beta$ -Naphtol ist in Wasser so löslich, dass es nicht zur Abscheidung gelangt, wenn man die kalt gesättigten, wässrigen Lösungen der Componenten mit einander mischt. Man muss deshalb bei der Berechnung der Analysen die Löslichkeit des Pikrates berücksichtigen. Ich fand, dass aus je 100 ccm der Pikrinsäurelösung durchschnittlich etwa 0.0075 g  $\beta$ -Naphtol nicht zur Abscheidung gelangen. Die sich hieraus ergebende Korrektur ist bei den folgenden Beleganalysen in Anrechnung gebracht worden.

## Beleganalysen.

| angewendet | gefunden | Differenz |
|------------|----------|-----------|
| 0.0963     | 0.0968   | +0.0005   |
| 0.1330     | 0.1307   | -0.0023   |
| 0.1877     | 0.1862   | -0.0015   |
| 0.2619     | 0.2910   | -0.0009   |
| 0.5381     | 0.5422   | +0.0041   |

## 211. W. Lossen: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin und Aethoxylamin auf Oxaläther.

[Nach Versuchen der HHrn. P. Behrend<sup>1)</sup> und F. Schäfer<sup>2)</sup>.]

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Am Schluss<sup>3)</sup> seiner Arbeit über die Oxalhydroxamsäure erwähnt H. Lossen, dass er einige Beobachtungen über eine mit der Oxalhydroxamsäure isomere Verbindung gemacht habe. Vornehmlich der Wunsch, eine solche Verbindung wo möglich genau kennen zu lernen, veranlasste mich, die Einwirkung des Hydroxylamins auf Oxaläther unter mehrfach abgeänderten Umständen untersuchen zu lassen.

## I. Isomere Oxalhydroxamsäure? (Behrend.)

Salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.) wurde in gesättigtem Barytwasser (1 Mol.) gelöst, zu dieser Lösung Oxaläther (1 Mol.) zugesetzt, welcher sich nach einigem Schütteln auflöste. Nach einiger Zeit schied sich ein Baryumsalz aus, welches etwas Oxalsäure enthielt, mit Eisenchlorid aber auch die für Hydroxamsäuren charakteristische Färbung zeigte. Das Filtrat reagirte sauer und enthielt ebenfalls noch Oxalsäure; dieselbe wurde zunächst durch allmählichen Zusatz

<sup>1)</sup> P. Behrend: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf Hydroxylamin und Aethoxylamin. Dissertation, Königsberg 1885.

<sup>2)</sup> F. Schäfer: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther. Dissertation, Königsberg 1892.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 150, 322.

von Barytwasser und Filtration des Oxalats entfernt, sodann durch weitere Neutralisation mit Barytwasser ein Baryumsalz niedergeschlagen, welches abfiltrirt und mit warmem Wasser gewaschen wurde. Da beim Trocknen des Salzes über Schwefelsäure auch nach längerer Zeit Gewichtsconstanz nicht eintrat, wurde versucht, im Thermostaten zu trocknen. Nach dreitägigem Erwärmen auf eine  $60^{\circ}$  nicht übersteigende Temperatur explodirte das Salz unter Zertrümmerung des Thermostaten. Eine neu dargestellte Portion wurde vorsichtig bei  $50^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Der Baryum- und Kohlenstoffgehalt <sup>1)</sup> stimmten überein mit der Formel  $(C_2H_3N_2O_4)_2Ba$ .

Analyse: Ber. für  $C_4H_6N_4O_8Ba$ .

Procente: C 12.8, Ba 36.5,  
Gef. » » 12.8, 12.8, » 36.6, 36.6.

Wegen der sehr explosiven Eigenschaften des Salzes wurden Wasserstoff und Stickstoff nicht bestimmt.

Das Salz zersetzte sich schon bei längerem Liegen an der Luft unter Bildung von Oxalat und etwas Carbonat.

Ein Silbersalz,  $C_2H_2N_2O_4Ag_2$ , wurde in der Weise gewonnen, dass die durch Wechselwirkung von Hydroxylaminsalz, Barytwasser und Oxaläther erhaltene Lösung durch die ihrem Chlorgehalt entsprechende Menge von Silbernitrat, durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, dann mit weiteren Mengen von Silbernitrat versetzt und gleichzeitig vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt wurde. Der weisse Niederschlag schwärzte sich am Lichte nur wenig, liess sich gut über Schwefelsäure trocknen, explodirte aber ebenfalls schon bei  $50^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_2H_2N_2O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 64.7.

Gef. » » 64.0.

In entsprechender Weise wurde ein Calciumsalz aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium niedergeschlagen, welches, über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, der Formel  $C_2H_2N_2O_4Ca + 4H_2O$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente: C 10.4, H 4.3, Ca 17.4.

Gef. » » 9.9, » 4.1, » 17.6.

Explodirte ebenfalls schon bei  $50^{\circ}$ , weshalb eine directe Krystallwasserbestimmung unmöglich war.

Ein Kupfersalz, erhalten durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit Kupfersulfat, war ein hellgrüner Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach längerem Trocknen über Schwefelsäure annähernd der Formel  $C_2H_2N_2O_4Cu + H_2O$  entsprach.

<sup>1)</sup> Derselbe wurde auf die von H. Lossen angegebene Weise mit Salpetersäure bestimmt. (loc. cit. 316).



Analyse: Ber. Proc. C 12.0, H 2.0, N 14.0, Ca 31.8  
 Gef. » » 11.2, 11.4, » 2.3, 2.5, » 13.6, » 32.4, 32.5.

Verlor bei 40° nicht an Gewicht, explodirte bei 50°.

Die vier analysirten Salze leiten sich ab von einer Säure  $C_2H_4N_2O_4$ . Das durch allmähliche Neutralisation aus saurer Lösung erhaltene Baryumsalz ist ein saures, die aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung erhaltenen sind neutrale Salze.

Diese Salze unterscheiden sich von denjenigen der bekannten Oxalhydroxamsäure in Folgendem:

1. Das Baryumsalz durch seine Zusammensetzung; dasjenige der Oxalhydroxamsäure entspricht, unter wechselnden Bedingungen dargestellt, der Formel  $C_2H_2N_2O_4Ba + (C_2H_3N_2O_4)_2Ba$  und enthält 43.5 pCt. Baryum.

2. Durch ihre grosse Unbeständigkeit und die Leichtigkeit, mit welcher sie explodiren. Hr. Lossen hebt ausdrücklich hervor, dass die von ihm dargestellten Salze der Oxalhydroxamsäure mit Ausnahme des Hydroxylamin- und Silbersalzes bei 110° getrocknet werden können.

3. Am meisten dadurch, dass sich aus ihnen die gut charakterisirte, schwer lösliche, krystallinische, verdünnten Mineralsäuren gegenüber beständige Oxalhydroxamsäure nicht abscheiden liess. Die Säure der beschriebenen Salze ist leicht löslich; es gelang aber nicht, dieselbe zu isoliren; bei Zerlegung der Salze mit stärkeren Mineralsäuren trat Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure ein. Auch bei dem Versuch, Alkalisalze durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Alkalisulfaten zu erhalten, bildeten sich Oxalate.

## II. Darstellung von Oxalhydroxamsäure (Schäfer).

Versuche, beim Arbeiten nach der von H. Lossen angegebenen Methode die Ausbeuten zu verbessern, hatten kein günstiges Ergebniss.

Erheblich verbessert wurde die Darstellung, als freies, nach der Methode von Lobry de Bruyn gewonnenes Hydroxylamin zur Anwendung kam. Auf 1 Mol. Oxaläther wurden stets 3 Mol. Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung, die man durch Vermischen der einzelnen, bei dem Verfahren von Lobry de Bruyn erhaltenen Destillate in beliebiger Stärke erhalten kann, angewandt; stets wurde der Oxaläther in die Hydroxylaminlösung getropft.

Die Stärke der Hydroxylaminlösung war durch Titration mit Ferrisulfat und Chamäleon festgestellt.

Die mit Lösungen von verschiedener Concentration angestellten Versuche ergaben folgendes:

1. 30procentige Hydroxylaminlösung: starke Erbitzung auf Zusatz von Oxaläther; es scheidet sich sofort eine harte Krystallmasse aus.

2. 15procentige Hydroxylaminlösung: jeder Tropfen des unter Umrühren zugesetzten Oxaläthers erzeugt sofort einen Niederschlag; schon wenn  $\frac{1}{3}$  des erforderlichen Oxaläthers zugesetzt ist, hindert der dicke, ausgeschiedene Krystallbrei die leichte Vertheilung und fernere Einwirkung des übrigen Oxaläthers.

3. 4procentige Hydroxylaminlösung: nachdem aller Oxaläther zugesetzt ist, fängt die Lösung an, oxalhydroxamsaures Hydroxylamin auszuscheiden; die Ausscheidung betrug nach 2 Tagen 68 pCt. der theoretischen. Weitere Mengen konnten aus der Mutterlauge durch alkoholisches Ammoniak niedergeschlagen werden.

Die ca. 4procentige Lösung erschien am geeignetsten zur Darstellung. Noch verdünntere schieden weniger Salz aus.

Die Ausscheidungen waren oxalhydroxamsaures Hydroxylamin. Zusatz von alkoholischem Ammoniak zum Filtrat schied einen Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung bei wiederholten Darstellungen ziemlich gut mit der Formel  $C_6H_{18}N_8O_{10}$  übereinstimmte, der aber doch wohl nur ein Gemenge verschiedener Salze war<sup>1)</sup>. In heissem Wasser löste er sich ziemlich leicht; beim Erkalten krystallisirte oxalhydroxamsaures Ammoniak aus.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_2O_4 \cdot NH_3$ .

Procente: C 17.5, H 5.1, N 30.7.

Gef. » » 18.1, » 5.1, » 30.5.

Ein aus diesem Salz dargestelltes Baryumsalz enthielt 43.2 pCt. Baryum.

### III. Salze und Derivate der Hydroxyloxaminsäure<sup>2)</sup>, $C_2H_3NO_4$ . (Behrend, Schäfer.)

Solche sind unter verschiedenen Umständen erhalten worden.

Zu einer Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) wurde alkoholische Kalilauge (2 Mol.) gegeben, das ausgeschiedene Chlorkalium entfernt, dann Oxaläther (1 Mol.) zugefügt. Die klare alkoholische Lösung reagirte sauer und gab sowohl mit alkoholischer Kalilauge als alkoholischer Natronlauge Niederschläge der betreffenden Salze. Das ausgeschiedene Kaliumsalz zeigte schwach alkalische

<sup>1)</sup>  $C_6H_{18}N_8O_{10}$  kann zerlegt werden in  $2C_2H_4N_2O_4 + C_2H_4N_2O_2 + 2NH_3$ , d. h. in 2 Mol. Oxalhydroxamsäure, 1 Mol. Oxamid und 2 Mol. Ammoniak. Die Löslichkeit in Wasser spricht gegen einen Gehalt an Oxamid. 2 Mol. Oxalhydroxamsäure + 1 Mol. Oxamid haben aber dieselbe Zusammensetzung wie 1 Mol. Oxalhydroxamsäure und 2 Mol. Oxamin-hydroxamsäure,  $H_2N \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot OH$ . — (Vergl. Hantzsch, diese Berichte 27, 803.)

<sup>2)</sup> Diesem von Behrend und Schäfer gebrauchten Namen entspricht die Structurformel  $HO_2C \cdot CO \cdot NHOH$ . Richtiger ist vielleicht der der Formel  $HO_2C \cdot C(NOH)OH$  entsprechende Name Oxalmonohydroxamsäure.



Reaction und mit Salzsäure eine geringe Entwicklung von Kohlensäure. Als 8 g desselben nach dem Trocknen im Porcellanmörser zerkleinert werden sollten, explodirte das Salz mit grosser Heftigkeit; Mörser und Pistill wurden zerschmettert, die Stücke desselben weit weg geschleudert.

Das ebenfalls sehr explosive Natriumsalz entsprach, vorsichtig getrocknet, der Formel  $C_2H_2NO_4Na$ .

Analyse: Ber. Procente: C 19.0, H 1.6, Na 18.1.

Gef. » » 19.0, » 2.3, » 18.2.

Löste sich leicht in Wasser, zersetzte sich aber in Lösung unter Bildung von Oxalsäure.

Das entsprechende Kaliumsalz wurde noch einmal dargestellt und zwar unter Anwendung von essigsaurem Hydroxylamin, dessen alkoholische Lösung für sich durch alkoholische Kalilauge nicht gefällt wurde. Auf Zusatz von Oxaläther schied sich dann ein Kaliumsalz ab, welches im Verhalten und in der Zusammensetzung dem Natriumsalz entsprach.

Analyse: Ber. für  $C_2H_3NO_4K$ .

Procente: C 16.8, H 1.4, N 9.8, K 27.3.

Gef. » » 16.8, » 2.0, » 9.7, » 26.5.

Ein anderer Weg zur Darstellung der Salze dieser Säure führte über den Aethyläther derselben. Dieser wurde, wenn auch nicht ganz rein, erhalten, indem alkoholische Lösungen von Hydroxylamin und Oxaläther im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. in der Weise mit einander vermischt wurden, dass die 13 proc. Hydroxylaminlösung zu dem mit dem gleichen Volum absolutem Alkohol verdünnten Oxaläther zutropft wurde. Die sauer reagirende Lösung schied bei 24 stündigem Stehen einen nur unbedeutenden Niederschlag ab; das Filtrat von demselben wurde im Vacuum verdunstet, der feste Rückstand mit Aether sorgfältig gewaschen. Die Analyse entsprach einem Gemenge der Säure  $C_2H_3NO_4$  mit ihrem Aethyläther, in welchem der letztere vorwaltet.

Analyse: Ber. für  $C_2H_3NO_4$ . Proc.: C 22.9, H 2.9, N 13.3.

» »  $C_2H_3NO_4.C_2H_5$ . » » 36.1, » 5.3, » 10.5.

Gef. » » 33.1, » 5.1, » 11.8.

Der Körper war ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich. Ein Theil desselben wurde in Wasser gelöst, die Lösung im Vacuum verdunstet, um zu erfahren, ob dadurch die Aethylgruppe durch Wasserstoff ersetzt werde. Das war nicht der Fall; eine Analyse zeigte, dass die Zusammensetzung nicht wesentlich verändert war. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung entstand Oxalsäure.

Durch Einwirkung von Kalilauge entstanden aus dem Hydroxylaminäther Salze der Hydroxyloxaminsäure. Der Aether (1 Mol.) wurde in wässriger Lösung mit alkoholischer Kalilauge



(1 Mol.) versetzt; direct schied sich wenig aus; auf weiteren Zusatz von Alkohol fiel ein hygroskopisches, sehr explosives Kaliumsalz aus, dessen Kalium- und Stickstoffgehalt einigermaassen mit der Formel  $C_2H_2NO_4K$  übereinstimmten.

Analyse: Ber. Procente: K 27.3, N 9.8.  
Gef. » » 29.9, » 8.6.

Qualitativ wurde in dem Salz etwas Oxalsäure nachgewiesen, deren Vorhandensein die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen erklärt.

Ein oxalsäurefreies Salz wurde in der Weise erhalten, dass die alkoholische Lösung des Aethers nach und nach mit kleinen Mengen alkoholischer Kalilauge versetzt wurde. Die zuerst entstehenden Niederschläge waren oxalsäurehaltig; nach deren Entfernung fiel durch weiteren Zusatz von alkoholischer Kalilauge ein ebenfalls sehr hygroskopisches explosives Salz, dessen Kalium- und Stickstoffgehalt mit der Formel  $C_2HNO_4K_2 + \frac{1}{2}H_2O$  übereinstimmte.

Analyse: Ber. Procente: K 41.1, N 7.4.  
Gef. » » 41.0, » 7.1.

Das Salz zerfliesst beim Stehen an der Luft schon nach kurzer Zeit, ist deshalb nicht leicht in zur Analyse geeignetem Zustand zu erhalten. Deshalb wurde durch Fällung seiner Lösung mit Bleiacetat das entsprechende Bleisalz dargestellt.

Analyse: Ber. für  $C_2HNO_4Pb$ .  
Procente: C 7.7, H 0.3, N 4.5, Pb 66.8.  
Gef. » » 7.4, » 0.8, » 4.2, » 67.2.

Hydroxyloxaminsäuremethyläther. Zu in wasserfreiem Methylalkohol gelöstem Oxalsäuremethylester (1 Mol.) wurde eine 13procentige Lösung von Hydroxylamin (1 Mol.) gegeben. Die Lösung blieb klar, reagirte stark sauer, färbte sich mit Eisenchlorid violett. Sie wurde im Vacuum verdunstet, der feste Rückstand mit trockenem Aether sorgfältig ausgewaschen, bis kein oxalsaures Methyl mehr nachzuweisen war, und darauf, da er sehr hygroskopisch war, nochmals im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_2H_2NO_4 \cdot CH_3$ .  
Procente: C 30.3, H 4.2, N 11.8,  
Gef. » » 29.7, » 4.6, » 12.0.

Schmelzpunkt  $120^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol und in Wasser; zersetzt sich durch Erhitzen mit Wasser.

Das Verhalten gegen Basen war insofern abweichend von demjenigen der Aethylverbindung, als Salzbildung ohne Austritt der Methylgruppe stattfand.

Saures Natriumsalz,  $C_2H_4NO_4Na + C_2H_5NO_4$ . Zu einer alkoholischen Lösung des Aethers (1 Mol.) wurde eine Lösung von Natriummethylat (1 Mol.) gesetzt; es schied sich sofort ein in

Wasser leicht lösliches, hygroskopisches, beim Erhitzen verpuffendes Salz ab.

Analyse: Ber. für  $C_6H_9N_2O_3Na$ .

Procente: C 27.7, H 3.5, N 10.8, Na 8.9.

Gef. » » 27.9, » 3.7, » 11.1, » 9.2.

Ammoniaksalz,  $C_3H_5NO_4 \cdot NH_3$ . Fiel als krystallinisches Pulver bei Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu der Lösung des Methyläthers in heissem Alkohol. Leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für  $C_3H_5N_2O_4$ .

Procente: C 26.5, H 5.9, N 20.6.

Gef. » » 26.6, » 6.2, » 20.6.

Als dieses Ammoniaksalz in wässrigem Ammoniak gelöst wurde, schied sich nach längerem Stehen in geringer Menge ein Körper ab, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_2H_7N_2O_3$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente C 19.8, H 5.8, N 34.7.

Gef. » » 20.2, » 6.3, » 35.2.

Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass dieser Körper das inzwischen von Hantzsch<sup>1)</sup> beschriebene Ammonsalz der Oxaminhydroxamsäure ist.

Ganz entsprechend entstand durch Einwirkung von Hydroxylamin auf hydroxyloxaminsaures Methyl das von H. Lossen beschriebene Hydroxylaminsalz der Oxalhydroxamsäure (gef. 27.0 pCt. N anstatt 27.5). Das aus demselben dargestellte Baryumsalz enthielt 43.3 pCt. Ba; ber. 43.5 pCt.

#### IV. Aethoxylamin und Oxaläther (Behrend).

Oxalhydroxamsaures Aethyl,  $C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$ .

Als Oxaläther (1 Molekül) mit Aethoxylamin (2 Moleküle) vermischt wurde, machte sich keine lebhaftere Reaction bemerklich; nach etwa 6-stündigem Stehen fing die Mischung an, allmählich zu einem Krystallbrei zu erstarren. Die durch Trocknen über Schwefelsäure von dem bei der Reaction gebildeten Alkohol<sup>2)</sup> befreiten Krystalle lösen sich leicht in Aether und Benzol, wenig in Wasser, nicht in Schwefelkohlenstoff. Chloroform schien am geeignetsten zum Umkrystallisiren. Schmelzpunkt 153°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_2O_4$ .

Procente: C 40.9, H 6.8, N 15.9.

Gef. » » 41.8, » 7.0, » 15.3.

Die Verbindung hat sauren Charakter. Sie löst sich in Alkalien und kann durch verdünnte Salzsäure, welche sie auch beim Erwärmen nicht leicht zersetzt, wieder abgeschieden werden. Durch Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 803.

<sup>2)</sup>  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2 NH_2 \cdot O C_2H_5 = C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2 + 2 C_2H_6O$ .

mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wurde sie zerlegt, unter Bildung von Oxalsäure und Aethoxylamin. Mit Salpetersäure erwärmt, zersetzte sie sich unter lebhafter Gasentwicklung; beim Verdampfen bleibt ein Rückstand von Oxalsäure.

Das durch alkoholische Kalilauge erhaltene Kaliumsalz war so hygroskopisch, dass es sich schlecht zur Analyse eignete.

Das Natriumsalz entstand durch Erwärmen des Oxalhydroxamsäureäthers mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung als in Alkohol unlöslicher Niederschlag. Leicht in Wasser löslich, aber weniger hygroskopisch als das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Na_2$ .

Procente: Na 20.9.

Gef. » » 21.1.

Das Zinksalz fiel nicht aus bei Zusatz von Zinksulfatlösung zu der wässrigen Lösung des Natriumsalzes, schied sich aber beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallinisch ab.

Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Zn$ .

Procente: Zn 27.3.

Gef. » » 27.2.

Das Kupfersalz fiel als dichter grüner Niederschlag bei Zusatz von Kupfersulfatlösung zur Lösung des Natriumsalzes.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Cu$ .

Procente: Cu 26.7.

Gef. » » 26.9.

Silbernitrat brachte in der Lösung des Natriumsalzes bei Zusatz geringer Mengen keinen Niederschlag hervor; erst wenn die Menge des zugesetzten Silbernitrats mehr als die Hälfte der theoretisch berechneten betrug, entstand eine bleibende Fällung des Silbersalzes. Unlöslich in Wasser, bei Lichtabschluss ohne Schwärzung aufzubewahren.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_2O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 55.4.

Gef. » » 55.1.

Die Lösung des Natriumsalzes wurde auch durch Nickelsulfat und Quecksilberchlorid nicht durch die Salze der alkalischen Erden gefällt.

Methyläther,  $C_2N_2O_4(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ . Erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl (2 Moleküle) auf das in Aether vertheilte Silbersalz. Die Umsetzung war bei Lichtabschluss unter öfterem Umschütteln und zeitweiligem Erwärmen in 24 Stunden vollendet. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure ein gelblich gefärbtes Oel.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}N_2O_4$ .

Procente: C 47.1, H 7.8, N 13.7.

Gef. » » 47.3, » 8.0, » 13.8.



Die Verbindung verbrannte nur schwer vollständig. Bei längerem Stehen schied sie kleine Krystalle aus, es gelang nicht, sie vollständig zum Erstarren zu bringen.

Indifferent gegen Basen; mit Alkohol und Aether mischbar, auf Wasser schwimmend; zersetzbar durch verdünnte Salpetersäure.

#### V. Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf oxalhydroxamsaures Silber<sup>1)</sup> (Schäfer).

Das Product der Einwirkung von Jodäthyl auf benzhydroxamsaure Salze ist identisch mit dem der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethoxylamin. Die Frage war, ob bei der Oxalhydroxamsäure die Verhältnisse entsprechend liegen, und deshalb sollte oxalhydroxamsaures Aethyl auch aus oxalhydroxamsaurem Silber dargestellt werden. Wider alles Erwarten führte aber die Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz nicht zu einer zweifach, sondern zu einer vierfach äthylirten Oxalhydroxamsäure. Zunächst wurden auf 1 Mol. Silbersalz 2 Mol. Jodäthyl angewandt, indem letzteres zu dem in Aether vertheilten Salz gegeben wurde. Die Umsetzung ging nur langsam vor sich.

Die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten ein klares Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

Die Analyse stimmt durchaus nicht mit der Formel  $C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$ , wohl aber mit  $C_2N_2O_4(C_2H_5)_4$  überein.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2O_4$

Procente: C 51.7, H 8.6, N 12.1.  
Gef. » » 50.5, 51.1, » 8.9, 8.5, » 13.6.

Die Verbindung verbrennt schwer vollständig.

Bei einem zweiten Versuche wurden auf 1 Mol. Silbersalz 4 Mol. Jodäthyl genommen; die Umsetzung schien etwas energischer zu verlaufen, das Product war das nämliche.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_2O_4$ .

Procente: C 51.7, H 8.6, N 12.1.  
Gef. » » 51.2, » 8.6, » 12.5.

Die entsprechende Methylverbindung,  $C_2N_2O_4(CH_3)_4$ , wurde durch Einwirkung von oxalhydroxamsaurem Silber (1 Mol.) auf Jodmethyl (2 Mol.) erhalten als klares Oel, in welchem sich nach wochenlangem Stehen kleine Krystalle absetzten.

<sup>1)</sup> Bei Darstellung dieses Salzes durch Zusatz von Silbernitrat zu der in der entsprechenden Menge Kalilauge gelösten Säure wurde partielle Zersetzung des Silbersalzes beobachtet. Rein wurde dasselbe erhalten, als umgekehrt die Lösung des oxalhydroxamsauren Alkalis zu der Silberlösung gesetzt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_2O_4$ .

Procente: C 40.9, H 6.8, N 15.9.  
 Gof. » » 39.7, 40.1, » 7.1, 7.0, » 16.3.

Auf Oxalhydroxamsäure selbst wirkte Jodäthyl bei 14tägigem Stehen mit derselben nicht ein.

Die Säure konnte ohne Veränderung stundenlang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt werden. — Auch Chlorbenzoyl wirkte auf die trockene Säure bei Siedehitze des Wassers trotz tagelangem Erhitzen nicht ein. — Beim Schütteln einer Lösung von Oxalhydroxamsäure (1 Mol.) in wässriger Kalilauge (2 Mol.) mit Chlorbenzoyl entstand Dibenzhydroxamsäure.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass Oxaläther in wechselnder Weise auf Hydroxylamin einwirken kann; je nach den Umständen entstehen verschiedene, den verschiedenen Amiden der Oxalsäure entsprechende Verbindungen.

Ich verkenne nicht, dass die Arbeit noch viele Lücken aufweist. Die einzelnen Verbindungen und die Umstände, unter welchen sich ganz bestimmte bilden, sind noch nicht scharf genug gekennzeichnet, gleich zusammengesetzte, auf verschiedenen Wegen erhaltene, noch nicht genau mit einander verglichen; von theoretischen Betrachtungen will ich ganz absehen. Es war meine Absicht, vor der Veröffentlichung das Mangelnde zu ergänzen. Da aber Hantzsch<sup>1)</sup> in dem mir soeben zugehenden Heft dieser Berichte ebenfalls Mittheilungen über Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther macht, hielt ich es für angemessen, festzustellen, wie weit die Untersuchung des Gegenstandes im hiesigen Laboratorium gediehen ist und in welcher Richtung sie fortgesetzt wird.

Königsberg, 16. April 1894.

212. K. Auwers und A. Jacob: Ueber stereoisomere Butan-tetracarbonsäuren.

(Eingegangen am 9. April.)

Einleitung.

Lässt man Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung auf Akonitsäureester einwirken, und verseift das entstandene Condensationsproduct durch Kochen mit Salzsäure, so erhält man, wie seinerzeit berichtet<sup>2)</sup>, ein Gemisch von drei Säuren. Die als Hauptproduct auftretende Säure vom Schmelzpunkt 189° wurde als Ketopentamethylendicarbonsäure,

$C_2O_2H \cdot CH \cdot CH_2 > CO$ , erkannt; die bei 244°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27. 801.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 364.



schmelzende Säure erwies sich als normale Butantetracarbonsäure,  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$   
 $\text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H}$ ; die Constitution der dritten Säure, welche bei  $185^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt, konnte damals noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Auch die Frage, ob sich die Pentamethylenverbindung direct bei der Condensation bilde, oder erst secundär bei der Verseifung des primären normalen Condensationsproductes entstehe, musste offen gelassen werden.

Die Fortsetzung dieser Untersuchung hat zunächst einen Beitrag zur Lösung dieser letzteren Frage geliefert. Bringt man nämlich Natriummalonsäureester und Akonitsäureester anstatt in alkoholischer, in benzolischer Lösung zusammen, so entsteht ein Product, welches bei der Verseifung mit Salzsäure ausschliesslich die Säuren ( $244^\circ$ ) und ( $185^\circ$ ) liefert, dagegen keine Spur der Ketonsäure. Dies gilt, so lange man nicht mehr als ein Atom Natrium auf ein Molekül Malonsäureester anwendet. Steigert man dagegen die Menge des Natriums etwa auf  $1\frac{1}{2}$  — 2 Atome, so tritt unter den Producten der Verseifung die Ketopentamethylensäure wieder auf. Die Bildung dieser Verbindung ist daher nicht auf einen abnormen Verlauf der Verseifung des ursprünglichen Condensationsproductes zurückzuführen, sondern die Säure wird sich bereits im Momente der Condensation unter dem Einfluss des Natriumalkoholats, bezw. des überschüssigen Natriums bilden<sup>1)</sup>. Dieser Fall bietet einen weiteren Beleg für die neuerdings häufiger beobachtete Thatsache, dass Reactionen, bei denen Natriumverbindungen von Säureestern eine Rolle spielen, grade in alkoholischer Lösung leicht einen anormalen Verlauf nehmen.

Weiter ist es gelungen, die Natur der dritten, unter Aufschäumen schmelzenden Säure aufzuklären. Dieselbe stellt gleichfalls eine normale Butantetracarbonsäure dar, ist also stereoisomer mit der hochschmelzenden Säure. Die analytischen Daten hatten schon früher diese Auffassung nahe gelegt, doch konnten die Ergebnisse der Moleculargewichtsbestimmung nicht damit in Einklang gebracht werden. Untersucht man nämlich die Substanz nach der Raoult-Beckmannschen Methode in Eisessig, so beobachtet man Gefrierpunktserniedrigungen, aus denen sich das Moleculargewicht zu 150—155 berechnet, während 234 der einer Butantetracarbonsäure entsprechende Werth ist. Nähere Kenntniss der Säure liess später vermuthen, dass sie in Eisessig vielleicht eine Wasserabspaltung erleide, die Moleculargewichtsbestimmung wurde daher in wässriger Lösung wiederholt und lieferte in der That Werthe, die auf die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$  stimmten.

<sup>1)</sup> Vergl. die anscheinend analoge Ueberführung von Adipinsäureester durch Natrium und Alkohol bei  $120^\circ$  in Ketopentamethylenmonocarbonsäureester. (Dieckmann, diese Berichte 27, 103).



Titrierung, sowie Analyse des Silbersalzes und des Tetramethylesters der Säure bewiesen weiter die Richtigkeit dieser Formel. Vor allem bestätigte das Verhalten der Säure gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, dass in ihr eine normale Butantetracarbonsäure vorliegt, da sie bei der Behandlung mit diesen Agentien ein zweifaches Anhydrid,  $C_4H_6\left(\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O\right)_2$ , liefert. Dieses Anhydrid ist isomer, nicht identisch mit dem früher beschriebenen, welches man aus der hochschmelzenden Tetracarbonsäure gewinnt.

Auch das elektrische Leitvermögen der Säure, für dessen Bestimmung wir Hrn. Dr. H. Wislicenus zu bestem Danke verpflichtet sind, stimmt mit dem der isomeren *h*-Säure nahezu überein, was gleichfalls für gleiche Constitution beider Säuren spricht.

Die Butantetracarbonsäure, die als eine symmetrische disubstituirte Bernsteinsäure aufgefasst werden kann und zwei asymmetrische

Kohlenstoffatome enthält:  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CO_2H$  tritt also analog  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CO_2H'$  den symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren in zwei stereoisomeren Configurationen auf.

Versuche, durch Erhitzen im Rohr mit Wasser oder Salzsäure auf hohe Temperatur die eine Säure in die andere umzuwandeln, hatten keinen Erfolg; beide Säuren wurden bei dieser Behandlungsweise im Wesentlichen unverändert zurückgewonnen. Dagegen gelingt die gegenseitige Ueberführung auf indirectem Wege.

Früher, als die Constitution der niedrighschmelzenden Säure noch nicht erkaunt war, ist angegeben worden, dass diese Säure beim Schmelzen unter Wasserabspaltung glatt in die hochschmelzende Butantetracarbonsäure übergehe. Man hatte dabei nämlich ein Product erhalten, das ungerneigt nur etwa  $4^\circ$  niedriger schmolz als jene Säure, den Charakter einer Säure, nicht eines Anhydrids, zeigte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der Butantetracarbonsäure besass. Die geringe Schmelzpunktsdifferenz vor dem Umkrystallisiren wurde als unerheblich betrachtet, da geringe Verunreinigungen die Schmelzpunkte dieser Substanzen oft weit stärker beeinflussen, und dieselben ausserdem in hohem Maasse von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig sind. Um constante Zahlen für die Schmelzpunkte zu erhalten, ist es nöthig, die Erhitzung stets in genau der gleichen Weise vorzunehmen. Wir haben das Schwefelsäurebad bis  $20^\circ$  unter den Schmelzpunkt der Substanzen rasch, von diesem Punkt an aber so langsam erhitzt, dass die Temperatur in je 15 Secunden um  $1^\circ$  stieg. Unter diesen Bedingungen schmilzt die früher beschriebene Butantetracarbonsäure (*h*-Säure) nicht bei  $244^\circ$ , sondern constant und scharf bei  $236^\circ$ , die isomere *n*-Säure in ganz reinem Zustande nicht bei  $185^\circ$ , sondern bei  $189^\circ$ , also genau bei der-

selben Temperatur wie die Ketopentamethylendicarbonsäure, und die Säure, welche beim Erhitzen unter Wasserabspaltung aus ihr entsteht, bei 232°.

Quantitative Versuche ergaben, dass die *n*-Butantetracarbonsäure beim Schmelzen ein Molekül Wasser abgibt. Demnach musste der Schmelzrückstand das Monoanhydrid einer Tetracarbonsäure oder eine Anhydroadicarbonsäure sein  $C_4H_6(CO_2H)_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$ , was durch die Analyse bestätigt wurde. Gleichzeitig mit der Wasserabspaltung findet aber eine Configurationsänderung statt, denn führt man der Anhydrosäure durch Kochen mit Wasser das abgespaltene Molekül Wasser zu, so wird nicht die *n*-Butantetracarbonsäure zurückgebildet, sondern es entsteht die stereoisomere Säure vom Schmelzpunkt 236°. Die Anhydrosäure ist also als das Monoanhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure aufzufassen. Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säure erhitzt man die *n*-Butantetracarbonsäure zweckmässig mit Nitrobenzol auf 180°—190°.

Umgekehrt kann auch die hochschmelzende Säure in die *n*-Säure umgewandelt werden.

Erhitzt man die *h*-Säure andauernd mit Acetylchlorid im Rohr, so verwandelt sie sich, wie bereits früher mitgeteilt, allmählich in ihr zweifaches Anhydrid, das in der oben erwähnten Weise erhitzt constant bei 168°, nicht bei 173°, schmilzt. Bei der gleichen Behandlung liefert die *n*-Säure ein isomeres Dianhydrid vom Schmelzpunkt 248°. Jedes der beiden Anhydride liefert beim Kochen mit Wasser die Säure, aus der es entstanden ist, zurück.

Rascher verläuft die Anhydridbildung, wenn man die beiden Säuren mit Essigsäureanhydrid kocht. Nach wenigen Secunden ist jede der beiden Säuren in das zugehörige zweifache Anhydrid umgewandelt.

Das Anhydrid (248°) der *n*-Säure ist ein sehr beständiger Körper, das isomere Anhydrid (168°) der *h*-Säure ist dagegen wenig stabil und lässt sich mit Leichtigkeit in das hochschmelzende Anhydrid überführen. Man braucht es zu diesem Zweck nur kurze Zeit mit Nitrobenzol, besser noch mit Essigsäureanhydrid zu kochen. Man erhält daher das Anhydrid (248°) auch, wenn man die *h*-Butantetracarbonsäure längere Zeit mit siedendem Essigsäureanhydrid behandelt. Man kann auf diese Weise beliebige Quantitäten der hochschmelzenden Säure nahezu quantitativ in die isomere Säure (189°) überführen. Auch durch kurzes Erhitzen über seinen Schmelzpunkt kann das Anhydrid (168°) in die hochschmelzende umgewandelt werden, doch anscheinend nur, wenn ihm bereits Spuren dieser Substanz beigemischt sind. Näheres darüber vergl. im experimentellen Theil.

Einen Ueberblick über die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Substanzen giebt die folgende kleine Tabelle.





Wie diese Uebersicht zeigt, hat man es in der Hand, ausgehend von einer beliebigen der fünf Verbindungen die anderen vier entweder direct oder auf Umwegen darzustellen, und zwar mit Hilfe von Reactionen, die sämmtlich sehr glatt verlaufen und annähernd quantitative Ausbeuten liefern. Dieser Umstand ist von grossem Werth für die Verarbeitung des ursprünglichen Reactionsproductes, welches ein Gemisch der verschiedenen Säuren darstellt. Während man früher die einzelnen Substanzen durch mühselige fractionirte Krystallisation aus Wasser trennen musste, verwandelt man jetzt durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid das Gemisch in das einheitliche Anhydrid vom Schmelzpunkt  $248^{\circ}$ , und kann dann von diesem aus die übrigen Körper leicht im Zustande völliger Reinheit darstellen.

Zur Bestimmung der Configuration der beiden isomeren Tetracarbonsäuren bieten ihr verschiedenes Verhalten bei der Wasserabspaltung und die ungleiche Stabilität ihrer Anhydride einige Anhaltspunkte. Indessen soll von der Aufstellung und Discussion bestimmter Formeln Abstand genommen werden, da diese Speculationen in Anbetracht der complicirten Verhältnisse, zumal der verschiedenen Möglichkeiten der Anhydridbildung, sehr unsicherer Natur sein würden, und ja auch über die Configuration der bei weitem einfacher constituirten Dialkylbernsteinsäuren noch wesentliche Meinungsverschiedenheiten herrschen.

Die weitere Untersuchung der Butantetracarbonsäuren ist nach verschiedenen Richtungen hin in Angriff genommen, worüber später berichtet werden soll.

#### Experimenteller Theil.

##### Darstellung der isomeren Butantetracarbonsäuren.

Um die Butantetracarbonsäuren frei von Ketopentamethylendicarbonsäure zu erhalten, muss man die Condensation von Natriummalonsäureester und Akonitsäureester in benzolischer Lösung vornehmen und einen Ueberschuss von Natrium vermeiden. Zu einem Molekül Malonsäureester, mit etwa dem fünffachen Volumen trockenen Benzols verdünnt, fügt man ein Atom möglichst fein granulirtes Natrium und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis alles metallische Natrium verschwunden ist, oder höchstens noch Spuren davon vorhanden sind. Zu dem dünnen, gallertartigen Brei des Natriummalonsäureesters setzt man darauf ein Molekül Akonitester, wobei eine lebhafte Wärmeentwicklung stattfindet und eine klare, rothbraun gefärbte Lösung entsteht. Man digerirt noch kurze Zeit — etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde — auf dem Wasserbade und destillirt dann das Benzol möglichst vollständig ab. Das rückständige Oel wird in viel Wasser gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, abgetrennt und durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure (1 Vol. Ester,

$\frac{3}{4}$  Vol. concentrirte Salzsäure,  $\frac{1}{4}$  Vol. Wasser) verseift. Aus der klaren Lösung scheidet sich, eventuell nach vorherigem Kochen mit Thierkohle, bei längerem Stehen ein Gemisch beider Butantetracarbonsäuren als dichte Krystallmasse ab. Man filtrirt, trocknet die Krystalle und rührt sie mit Essigsäureanhydrid zu einem dünnen Brei an. Erwärmt man dieses Gemisch in einem geräumigen Kolben auf einem Asbestteller über freier Flamme, so erfolgt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction, bei der ein lebhaftes Aufschäumen der Masse stattfindet; darauf tritt ruhiges Sieden ein, und das schwer lösliche Anhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure beginnt sich in derben Krystallen auszuscheiden. Um das in Lösung befindliche Anhydrid der *k*-Butantetracarbonsäure in das isomere umzuwandeln, ist längeres Erhitzen nöthig; man kocht so lange, bis die Masse der ausgeschiedenen Krystalle sich nicht mehr vermehrt, oder bis eine filtrirte Probe bei weiterem Erhitzen keine Krystalle mehr abscheidet. Zum Schluss wird das Anhydrid abfiltrirt und erst mit Eisessig, dann mit Wasser oder Aether gewaschen. Aus dem Filtrat kann man durch Eindampfen oder durch Zusatz von Aether noch etwas Anhydrid gewinnen, doch ist die Menge so gering, dass es sich kaum lohnt, sie zu gewinnen.

Das so erhaltene Anhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure ist in der Regel mehr oder weniger dunkel gefärbt. Um völlig reine Präparate zu gewinnen, löst man das Anhydrid in siedendem Wasser und kocht mehrere Stunden mit Thierkohle. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung hinterbleibt reine *n*-Butantetracarbonsäure vom Schmp.  $189^{\circ}$ , die durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid in reines Anhydrid zurückverwandelt, oder durch Erhitzen mit Nitrobenzol auf Anhydrosäure verarbeitet werden kann. Die Ausbeute an reiner *n*-Säure beträgt etwa 50 pCt. der Theorie.

Wendet man bei der Condensation von Malonsäureester und Azonitsäureester mehr als ein Atom Natrium an, oder arbeitet man in alkoholischer Lösung, so erhält man, wie eingangs erwähnt, neben den beiden Butantetracarbonsäuren beträchtliche Mengen von Ketopentamethylendicarbonensäure. Aus dem Säuregemisch isolirt man zunächst durch Krystallisation aus heissem Wasser den grössten Theil der ziemlich schwer löslichen Ketonsäure. Sämmtliche dabei abfallenden Mutterlaugen dampft man zur Trockne und kocht den Rückstand mit Essigsäureanhydrid. Dabei bleibt die Ketonsäure unverändert, während die Tetracarbonsäuren in Anhydrid übergeführt werden. Behandelt man darauf das Reactionsproduct mit stark verdünnter Soda, so geht die Ketonsäure in Lösung, während das Anhydrid hinterbleibt, und man kann auf diese Weise eine ziemlich vollständige Trennung erzielen. Die Reinheit der Ketonsäure erkennt man daran, dass sie bei  $189^{\circ}$  ohne eine Spur von Gasentwicklung schmilzt. Die Tetracarbonsäure prüft man, indem man eine kleine



Probe mit einem Gemisch gleicher Volumina concentrirter Salpetersäure und Wasser einige Augenblicke zum Sieden erhitzt: war die Säure rein, so bleibt die Lösung farblos, enthielt sie Ketonsäure, so tritt starke Gelbfärbung, eventuell Entwicklung brauner Dämpfe ein, da die Ketonsäure von verdünnter Salpetersäure äusserst leicht oxydirt wird. Man kann auf diese Weise sehr geringe Beimengungen von Ketonsäure mit Sicherheit erkennen.

*n*-Butantetracarbonsäure. 189°.

Diese Säure krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, verflzten Nadeln; bei freiwilliger Verdunstung einer wässrigen Lösung erhält man meist Rosetten von spitzen, durchsichtigen Prismen.

100 Th. Wasser lösen bei 19° 27.36 Th. Säure.

In warmem Alkohol ist die Substanz leicht löslich, mässig in Aceton, nur spurenweise in Benzol, Chloroform, Essigester, Aether und Ligroin.

Sie schmilzt bei 189° unter stürmischer Gasentwicklung und erstarrt gleich darauf zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die bei 232° schmilzt. Erhitzt man die Säure äusserst langsam, so entweicht das Wasser allmählich, man beobachtet dann keinen Schmelzpunkt bei 189°, sondern erst bei 232°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_8$ .

Procente: C 41.03, H 4.27.

Gef. » » 41.60\*, 41.23\*, 41.12°, 40.85, 40.99,

» » H 4.88\*, 4.61\*, 4.60\*, 4.62, 4.44 <sup>1)</sup>.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig nach Raoult. T = 39.

| g Eisessig | g Substanz | Erniedrigung | g Substanz auf 100g Eisessig | Mol.-Gew. |
|------------|------------|--------------|------------------------------|-----------|
| 15.43      | 0.1795     | 0.293        | 1.16                         | 155       |
| 15.00      | 0.7280     | 1.252        | 4.85                         | 151       |

Die gefundenen Zahlen weichen von dem theoretischen Werth 234 sehr erheblich ab. Worauf dieses abnorme Verhalten der Säure zurückzuführen ist, muss dahingestellt bleiben. Man könnte annehmen, dass die Säure in essigsaurer Lösung zum Theil in Wasser und Anhydrosäure dissociirt wird, doch krystallisirt beim Eindunsten der Lösung unveränderte *n*-Butantetracarbonsäure aus, und auch durch Kochen mit Eisessig wird die Säure nicht verändert. Dass aber lediglich das Lösungsmittel die Ursache der Abweichung ist, ergibt die Moleculargewichtsbestimmung der Säure in wässriger Lösung nach Raoult, bei der normale Werthe erhalten wurden. (T = 18.9.)

<sup>1)</sup> Die mit einem \* versehenen Analysen sind gelegentlich einer früheren Untersuchung der Säure von Hrn. stud. A. Imhäuser ausgeführt.



| g Wasser | g Substanz | Erniedrigung | g Substanz auf<br>100 g Wasser | Mol.-Gew. |
|----------|------------|--------------|--------------------------------|-----------|
| 15.00    | 0.1895     | 0.110        | 1.26                           | 217       |
| 15.00    | 0.3630     | 0.204        | 2.41                           | 223       |

Nach Bestimmung des Moleculargewichts konnte der vierbasische Charakter der Säure durch Titrirungen mit  $\frac{1}{10}$  n-Alkali und Phenolphthaleïn festgestellt werden.

0.1537 g Säure verbrauchten 26.1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; ber. 26.28.

0.0747 " " " 12.77 "  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge; " 12.77.

Für das elektrische Leitvermögen ermittelte Hr. Dr. H. Wislicenus den Werth  $K = 0.0400$ , und für die isomere *h*-Butantetracarbonsäure  $K = 0.0414$ . Beide Säuren besitzen also nahezu dasselbe Leitvermögen, ganz ähnlich wie dies bei verschiedenen stereoisomeren Derivaten der Glutarsäure der Fall ist.

Ueber das Leitvermögen der Natriumsalze der beiden Butantetracarbonsäuren theilte uns Hr. Dr. H. Wislicenus Folgendes mit:

Die empirische Regel für die Bestimmung der Basicität aus der Zunahme der Leitfähigkeit der Natriumsalze mit der Verdünnung versagt leider bei Ihren Säuren. Alle bisher hierauf geprüften Tetracarbonsäuren sind weit stärker als die Ihrigen; bei letzteren erreicht die Dissociation der Natriumsalze bloß  $\frac{3}{4}$  des erwarteten Werthes.

Natriumsalze der

| Säure vom Schmp. 236° |       | Säure vom Schmp. 189° |       |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| "                     | "     | "                     | "     |
| 32                    | 80.95 | 32                    | 81.75 |
| 64                    | 88.87 | 64                    | 88.62 |
| 128                   | 95.98 | 128                   | 95.75 |
| 256                   | 101.9 | 256                   | 101.9 |
| 512                   | 106.7 | 512                   | 107.4 |
| 1024                  | 110.0 | 1024                  | 110.8 |
| $\Delta = 29.05$      |       | $\Delta = 29.35$      |       |

Die Säure kann viele Stunden lang mit Wasser oder verdünnter Salzsäure im Rohr auf 210°—230° erhitzt werden, ohne ausser einer geringen Zersetzung irgendwelche Veränderung zu erleiden.

#### Salze der *n*-Butantetracarbonsäure.

Das Silbersalz der Säure wird aus einer neutralen Lösung ihres Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als amorpher, weisser Niederschlag gefällt, der bei 100° nicht an Gewicht verliert und am Lichte sich allmählich bräunt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8Ag_4O_8$ .

Procente: Ag 65.24.

Gef. " " 64.09, 64.24, 64.40, 64.66, 65.03.

Das Baryumsalz scheidet sich aus mässig concentrirten Lösungen des Ammoniumsalzes in der Kälte auf Zusatz von Chlor-

baryum als flockiger Niederschlag aus, der durch Kochen in ein Gemisch mikroskopisch feiner Nadeln und derberer Krystalle verwandelt wird. Sehr verdünnte Lösungen des Ammoniumsalzes geben in der Kälte mit Chlorbaryum keine Fällung, dieselbe tritt jedoch sofort beim Erwärmen ein.

Nickellösung giebt in der Kälte keinen, beim Aufkochen einen hellgrünen, mikrokristallinen Niederschlag.

Cobaltlösung fällt in der Hitze rosafarbene, mikroskopisch kleine, zugespitzte Prismen aus.

Zinklösung liefert beim Aufkochen ein öliges Salz, das rasch krystallinisch erstarrt und beim Abkühlen sich allmählich wieder löst.

Manganlösung giebt in der Hitze einen weissen, klumpigen Niederschlag, der beim Erkalten sehr rasch verschwindet.

#### Neutraler Tetramethylester.

Zur Darstellung des Methylesters löst man die *n*-Butantetracarbonsäure in möglichst wenig Methylalkohol, sättigt unter guter Kühlung mit Salzsäuregas, lässt die Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst sie dann auf ein Uhrglas. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich der Ester in kleinen, derben, stark glänzenden Prismen ab. Aus heissem Wasser oder siedendem Ligroin erhält man die Verbindung in flachen, schief abgeschnittenen Prismen und Tafeln, die constant bei 75°—76° schmelzen. In allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr leicht löslich.

Von concentrirter Sodalösung wird der Körper nicht angegriffen, er stellt also den neutralen Tetramethylester,  $C_4H_6(CO_2CH_3)_4$ , dar.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_6$ .

Procente: C 49.66, H 6.21.

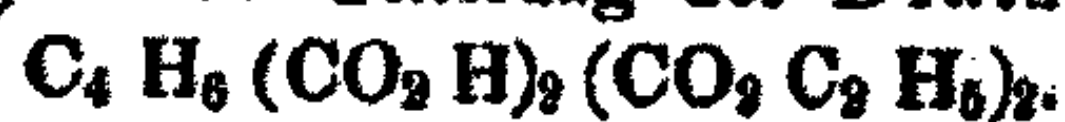
Gef. » » 49.37, » 6.36.

Bei der Verseifung mit wenig verdünnter Salzsäure wurde reine *n*-Butantetracarbonsäure (189°) zurückgewonnen; die Abwesenheit von Ketopentamethylensäure wurde durch die Salpetersäureprobe nachgewiesen.

#### Saurer Diäthylester.

Behandelt man eine Lösung von *n*-Butantetracarbonsäure in Aethylalkohol in der Kälte mit Salzsäuregas, so scheiden sich bereits während des Einleitens des Gases Krystalle ab, und die Flüssigkeit erstarrt rasch zu einem dicken Krystallbrei. Man filtrirt, wäscht mit Alkohol und krystallisirt aus heissem Wasser um. Der Körper bildet rosettförmig verwachsene, derbe Nadeln vom Schmp. 168°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser, sehr leicht in Aceton, mässig in Aether und Essigester, schwer in kaltem Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Aus Sodalösung treibt die Substanz Kohlensäure aus, ist also nicht der neutrale, sondern ein saurer Ester, und zwar nach den Ergebnissen von Analyse und Titrierung der Diäthylester,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ .

Proc. C 49.66, H 6.21.

Gef. » » 49.49, » 6.45.

Titrierung: I. 0.1225 g Substanz verbrauchten 7.92 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; ber. 8.45.

» II. 0.1745 g Substanz verbrauchten 12.10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; ber. 12.03.

#### Neutraler Tetraäthylester.

Löst man den Diäthylester in warmem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein, oder behandelt man von vornherein die *n*-Butantetracarbonsäure in der Hitze mit Alkohol und Salzsäure, so findet beim Erkalten keine Abscheidung von Krystallen statt, sondern es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein schweres Oel, das in Soda unlöslich ist. Um Spuren des sauren Esters zu entfernen, nimmt man das Oel in Aether auf, schüttelt mit Soda und Wasser, trocknet die ätherische Lösung über Potasche und destillirt. Das Oel geht bei etwa 300° über; zu einer genaueren Siedepunktsbestimmung reichte die Menge nicht aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ .

Procente: C 55.49, H 7.52.

Gef. » » 55.20, » 7.63.

#### Saurer Dipropylester.

Eine in der Kälte mit Salzsäure gesättigte propylalkoholische Lösung der *n*-Butantetracarbonsäure bleibt zunächst klar, nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt jedoch die Abscheidung von Krystallen, die rasch zunimmt. Dieses Product ist bis auf wenige Oeltropfen in Soda löslich und wird durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt. Zur völligen Reinigung löst man den Ester in Chloroform und fällt durch Ligroin. Mikroskopische Prismen. Schmp. 129°.

Durch eine Titrierung wurde festgestellt, dass analog dem Verlauf der Reaction in äthylalkoholischer Lösung, der saure Dipropylester,  $\text{C}_4\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7)_2$ , entstanden war.

0.1854 g Substanz verbrauchten 11.90 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; ber. 11.66 ccm.

#### Dianhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure.

Das normale zweifache Anhydrid der *n*-Butantetracarbonsäure wird erhalten, wenn man die Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt.

Acetylchlorid bewirkt die Umwandlung nur langsam; beispielsweise musste ein Gemisch von 1.5 g Säure und 15 ccm Acetylchlorid



zwei Tage im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt werden, um alle Säure zu anhydrisieren. Das Product, das man auf diese Weise erhält, stellt eine feinpulverige, weisse Masse dar, die nur mit Aether gewaschen zu werden braucht, um völlig rein zu sein. Ein Monoanhydrid entsteht bei dieser Behandlung nicht. Unterbricht man die Reaction früher, so findet man in dem Rohr ein Gemisch von unveränderter Säure und dem gleichen Dianhydrid.

Augenblicklich tritt die Anhydridbildung ein, wenn siedendes Essigsäureanhydrid auf die Säure einwirkt. Erhitzt man z. B. eine kleine Probe der Säure (0.5 g) mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (etwa 5 ccm) eben bis zum Sieden, so beginnt bereits in diesen wenigen Secunden die Abscheidung des Anhydrids, ehe noch die gesammte Säuremenge in Lösung gegangen ist. Von der Bildung eines Monoanhydrids als Zwischenproduct ist also auch hier nicht die Rede. Auch wenn man feingepulverte *n*-Säure einige Tage mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, wird sie völlig in Anhydrid verwandelt.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung auch in der Hitze so gut wie unlöslich; von siedendem Aceton und Essigsäureanhydrid wird sie etwas aufgenommen; aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in kleinen, diamantglänzenden Krystallen von oktaëdrischem Habitus aus. Ziemlich leicht löslich ist sie in siedendem Nitrobenzol.

Ganz reine Proben erweichen bei  $245^{\circ}$  und schmelzen unter Bräunung und lebhafter Gasentwicklung bei  $248^{\circ}$ . Kleine Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt leicht auf  $235^{\circ}$ — $240^{\circ}$  herab.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8O_6$ .

Procente: C 48.49, H 3.03.

Gef. » » 47.78, 48.34, » 3.26, 3.09.

Von siedendem Wasser wird das Anhydrid, zumal in ungepulvertem Zustand, verhältnissmässig schwer gelöst; dampft man die Lösung ein, so erhält man chemisch reine *n*-Butantetracarbonsäure. Auch beim Liegen an feuchter Luft verwandelt sich das Anhydrid allmählich in Säure. Die Schnelligkeit der Umwandlung ist sehr wechselnd, manchmal findet man schon nach 12—24 Stunden erhebliche Mengen Säure gebildet, manchmal erst nach Tagen Spuren.

Von concentrirter Sodalösung wird das Anhydrid auch als staubfeines Pulver nur bei längerem Stehen allmählich angegriffen, ein sichtbares Entweichen von Kohlensäure findet nie statt.

Das gleiche Anhydrid entsteht, wenn man die *h*-Butantetracarbonsäure, sowie ihr Mono- oder Dianhydrid längere Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht.

Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die *n*-Butantetracarbonsäure bildet sich das beschriebene Anhydrid. Ver-

reibt man die Säure mit der vierfachen Menge Phosphorpentachlorid und destillirt nach beendigter Reaction das Phosphoroxychlorid ab, so hinterbleibt ein dicker Brei weisser Krystalle, die sich nach dem Waschen mit Aether als reines Anhydrid erweisen. Das Anhydrid wird von Phosphorpentachlorid auch bei höherer Temperatur nicht angegriffen.

*h*-Butantetracarbonsäure. 236°.

Diese Säure ist bereits früher<sup>1)</sup> beschrieben worden. Man gewinnt sie am besten durch Kochen der unten erwähnten Anhydrosäure mit Wasser. Zur Identificirung der so erhaltenen Präparate mit den früheren, durch fractionirte Krystallisation des ursprünglichen Verseifungsproductes gewonnenen, wurde die Säure nochmals analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .

Procente: C 41.03, H 4.27.

Gef. » » 41.28, » 4.52.

Auch die früher in Eisessig ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung wurde in wässriger Lösung wiederholt.

| g Wasser | g Substanz | Erniedrigung | g Substanz auf 100 Wasser | Mol.-Gew. | Theorie |
|----------|------------|--------------|---------------------------|-----------|---------|
| 15.0     | 0.1295     | 0.079        | 0.86                      | 207       | 234     |
| 15.0     | 0.4044     | 0.231        | 2.70                      | 221       | 234     |
| 15.0     | 0.6290     | 0.320        | 4.23                      | 248       | 234     |

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei langsamem Erhitzen (15 Sec. auf 1°) constant und scharf bei 236°.

100 Th. Wasser von 19° lösen 11.77 Th. Säure; die Verbindung ist also erheblich schwerer löslich als die isomere Tetracarbonsäure.

Das elektrische Leitvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes wurde schon oben mitgetheilt.

Eine directe Umlagerung der Säure in die *n*-Butantetracarbonsäure konnte nicht beobachtet werden.

Neutraler Tetramethylester.

Der neutrale Tetramethylester der *h*-Säure wurde in derselben Weise erhalten, wie der der *n*-Säure. Kleine, derbe, nahezu rechtwinklige Platten aus heissem Wasser. Schmp. 63°–64°. Aus heissem Ligroin büschelförmig verwachsene, feine, flache Nadeln. Leicht löslich in den weiteren gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_4$ .

Procente: C 49.66, H 6.21.

Gef. » » 50.06, » 6.74.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 372.



### Monoanhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure.

Lässt man auf die *h*-Butantetracarbonsäure wasserentziehende Mittel einwirken, so verliert dieselbe, ganz wie die isomere *n*-Säure zwei Moleküle Wasser und geht direct in ein Dianhydrid über. Ein Monoanhydrid der Säure entsteht dagegen durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus *n*-Butantetracarbonsäure unter gleichzeitigem Eintritt einer molecularen Umlagerung. Diese Reaction findet statt, wenn man die *n*-Säure entweder für sich, oder mit einer hochsiedenden Flüssigkeit auf etwa 190° erhitzt.

Ein quantitativer Versuch der ersteren Art wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine gewogene Menge Substanz wurde in einem kleinen Siedekölbchen, durch das ein schwacher Strom trockner und kohlenstofffreier Luft gesaugt wurde, im Schwefelsäurebad auf 190° erhitzt und die Destillationsproducte in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr und Kaliapparat aufgefangen. Nach halbstündigem Erhitzen war das Gewicht der einzelnen Apparate constant.

3.0858 g *n*-Säure verloren 0.2428 g an Gewicht, während das Chlorcalciumrohr um 0.2455 g zugenommen hatte. Kohlensäure wurde nicht entwickelt.

|                                             |                        |
|---------------------------------------------|------------------------|
| Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_8 - H_2O$ .   | Procente: $H_2O$ 7.63. |
| Gef. aus dem Gewichtsverlust der Substanz   | » » 7.87.              |
| » » der Gewichtszunahme des $CaCl_2$ -Rohrs | » » 7.96.              |

Bei der angegebenen Temperatur verliert also die *n*-Butantetracarbonsäure genau ein Molekül Wasser. Löst man die grau gefärbte Masse in wasserfreiem Aceton, kocht mit Thierkohle und fällt mit Chloroform, so erhält man das chemisch reine Monoanhydrid der *h*-Tetracarbonsäure.

Steigert man die Temperatur während des Versuches auf 200°, so färbt sich die Masse sehr dunkel, und der Gewichtsverlust beträgt mehr als der Abspaltung von einem Molekül Wasser entspricht.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Anhydrosäure eignet sich diese Methode nicht, da fast immer eine theilweise Verkohlung der äusseren Partien des Säurepulvers eintritt. Als zweckmässiges Verfahren hat sich das Erhitzen der *n*-Säure mit Nitrobenzol erwiesen.

30 g *n*-Butantetracarbonsäure werden in einem Becherglase oder einer Porzellanschale mit 100 ccm Nitrobenzol auf einer Asbestplatte über freier Flamme unter beständigem Umrühren erhitzt. Von etwa 120° an beginnt eine langsame Gasentwicklung. Die Säure löst sich zum Theil auf, der Rest schmilzt gegen 170° zu einem schweren Oel zusammen, das bei 180°—190° unter lebhaftem Aufkochen in Lösung geht. Man hält die Temperatur noch einige Augenblicke auf 190° bis nur vereinzelte Gasblasen aufsteigen und die Lösung sich zu



trüben beginnt. Unter fortgesetztem Kratzen mit einem Glasstabe lässt man erkalten und die schweren Krystalle der Anhydrosäure sich absetzen. Nach völliger Abkühlung filtrirt man und wäscht mit Aether. Das Product ist bis auf Spuren beigemengten Dianhydrids reine Anhydrosäure. Aus 30 g *n*-Säure bekommt man durchschnittlich 25 g Anhydrosäure; d. h. etwa 90 pCt. der Theorie. Man muss darauf achten, dass die Temperatur nicht über 190° steigt und längeres Erhitzen vermeiden, da sonst grössere Mengen des hochschmelzenden Anhydrids (248°) gebildet werden.

Will man diese Säure völlig rein haben, so löst man sie in siedendem Aceton, filtrirt von den Spuren ungelösten Anhydrids ab, dampft die Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und setzt in der Hitze Chloroform zu. Die Säure scheidet sich dann sofort in hübschen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei 228° erweichen und constant bei 232° unter Gasentwicklung schmelzen.

Ber. für  $C_8H_8O_7$ .

Procente: C 44.44, H 3.70.

Gef. » » 45.14, 44.28, » 3.88, 3.87.

In Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin ist die Säure unlöslich, löslich in Eisessig, Aceton und Nitrobenzol. Aus Nitrobenzol krystallisirt sie in mikroskopischen Tafeln, aus Eisessig in ovalen Blättchen. Sie ähnelt sehr der *h*-Butantetracarbonsäure (236°), wird jedoch von kaltem Wasser kaum aufgenommen, während die *h*-Säure darin leicht löslich ist.

Durch Kochen mit Wasser wird das Monoanhydrid in die *h*-Butantetracarbonsäure übergeführt. Dieselbe Umwandlung findet statt, wenn man die Säure in der Kälte vorsichtig mit Soda oder Ammoniak neutralisirt. Man erhält aus diesen Lösungen die Salze der *h*-Tetracarbonsäure.

Ebenso wird bei der Esterificirung in der Kälte in methylalkoholischer Lösung derselbe Ester gebildet, der aus der *h*-Butantetracarbonsäure entsteht. Das Präparat, dessen Analyse oben mitgetheilt ist, war aus Anhydrosäure gewonnen.

#### Dianhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure.

Die Darstellung dieses Körpers aus *h*-Tetracarbonsäure und Acetylchlorid ist gleichfalls schon früher kurz erwähnt worden, doch konnte der Körper damals aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden. Erhitzt man 1—2 g *h*-Tetracarbonsäure mit der zehnfachen Menge Acetylchlorid 2 Tage im Rohr auf 100°, so ist die ganze Masse in durchsichtige, flache, glänzende Nadeln und Prismen verwandelt, die nach dem Waschen mit Aether rein sind. Bei Anwendung von 5 g Säure musste zur völligen Umwandlung in Anhydrid 5 Tage erhitzt werden. Das Ende der Reaction ist

nicht ganz einfach zu erkennen, da das Dianhydrid auffallend leicht von Sodalösung angegriffen wird, man also mit Soda die Reinheit des Productes nicht sicher feststellen kann. Uebergiesst man derbe Krystalle des Anhydrids mit 10 proc. Sodalösung, so bemerkt man allerdings nur eine ganz schwache Gasentwicklung, in Pulverform entwickeln dagegen manche Präparate mit der gleichen Sodalösung ziemlich lebhaft Kohlensäure, während andere weniger stark angegriffen werden. Von gesättigter Sodalösung wird pulverförmiges Anhydrid sehr rasch unter starkem Aufbrausen bis auf kleine Reste gelöst, sodass man glauben könnte, eine Säure vor sich zu haben, und auch derbe Krystalle werden, wenn auch langsamer aufgelöst. Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen, von denen das eine nur mit Aether, das andere auch mit verdünnter Sodalösung gewaschen war, ergaben jedoch Werthe, die auf die Formel eines zweifachen Anhydrids der Butantetracarbonsäure gut stimmten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6O_6$ .

|      |                    |               |
|------|--------------------|---------------|
|      | Procente: C 48.49, | H 3.03,       |
| Gef. | » » 48.55, 48.26,  | » 3.18, 3.15. |

Langsam erhitzt schmilzt dieses Anhydrid bei  $168^\circ$ , nicht  $172^\circ$  bis  $173^\circ$  wie früher angegeben wurde. Aus wasserfreiem, siedendem Essigester, der es ziemlich schwer aufnimmt, krystallisirt es in glänzenden, flachen Nadeln. Am leichtesten löst sich der Körper in Aceton.

Das gleiche Anhydrid erhält man durch andauerndes Erhitzen des oben beschriebenen Monoanhydrids mit Acetylchlorid im Rohr auf  $100^\circ$ .

Auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *h*-Butantetracarbonsäure oder ihr Monoanhydrid lässt sich das Dianhydrid ( $168^\circ$ ) gewinnen, doch bedarf es dabei gewisser Vorsichtsmaassregeln. Zahlreiche Versuche haben im Wesentlichen Folgendes gelehrt: Kocht man 1 Gew.-Th. *h*-Butantetracarbonsäure mit 10 Gew.-Th. Essigsäureanhydrid, so beginnt nach etwa 2 Minuten die Abscheidung kleiner glänzender Krystalle, die das Anhydrid der isomeren *n*-Butantetracarbonsäure sind. Unterbricht man jetzt das Erhitzen und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten ein Gemisch derber Prismen und dünner, feiner Blättchen und Nadeln aus, d. h. ein Gemisch der beiden Anhydride. Filtrirt man abermals und setzt zum Filtrat Aether, so gewinnt man eine dritte Krystallisation, die nur aus Blättchen und Nadeln besteht und bei etwa  $170^\circ$  schmilzt, d. h. das Anhydrid der *h*-Butantetracarbonsäure ist. Erhitzt man das Gemisch von *h*-Säure und Essigsäureanhydrid nur wenige Secunden zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten reichlich die lockeren Krystalle des niedrig schmelzenden Anhydrids aus, während die derben Prismen des Anhydrids ( $248^\circ$ ) in der Regel fehlen.



Kocht man endlich 1 Gew.-Th. *h*-Säure einige Augenblicke statt mit der 10-, mit der 15—20fachen Menge Essigsäureanhydrid, so bleibt die Flüssigkeit beim Erkalten völlig klar, erst auf Aetherzusatz erfolgt die Abscheidung des Anhydrids (168°).

Die durch Aether gefällte und mit Aether gewaschene Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Dianhydrids, wie durch eine Analyse bewiesen wurde.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8O_6$ .

Procente: C 48.49, H 3.03,

Gef. " " 48.74, " 3.48.

#### Umlagerung des Dianhydrids (168°).

Die mit Acetylchlorid — durch z weitägiges Erhitzen — und mit Essigsäureanhydrid dargestellten Präparate des Dianhydrids (168°) zeigen gewisse Verschiedenheiten von einander, die anfangs an der Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Producte zweifeln liessen. Erstens ist das mit Essigsäureanhydrid dargestellte Anhydrid noch viel leichter angreifbar durch Soda als das andere, denn sämtliche untersuchten Proben — dünne Blättchen und Nadeln — wurden sofort von 10 proc. Soda unter Aufbrausen gelöst. Auffallender jedoch ist das ungleichartige Verhalten der Präparate beim Erhitzen. Kocht man zwei Proben verschiedener Darstellung mit Wasser und dampft die Lösung zur Trockne, so erhält man in beiden Fällen eine Säure, die bei 236° schmilzt, d. h. *h*-Butantetracarbonsäure. Beide Substanzen sind also Anhydride dieser Säure. Erhitzt man aber zwei Proben im Haarröhrchen neben einander, so schmelzen zwar beide bei 168°, wenige Grade höher erstarrt jedoch das mit Essigsäureanhydrid dargestellte Product wieder, und schmilzt erst bei 230°—240° zum zweiten Male, während das andere flüssig bleibt. Werden grössere Mengen neben einander in Reagensgläsern erwärmt, so ist der Unterschied noch auffallender, denn unter diesen Umständen schmilzt allein das mit Acetylchlorid bereitete Präparat, während das andere nur zusammensintert und erst über 230° schmilzt.

Bringt man das geschmolzene Acetylchlorid-Präparat durch Abkühlen und Kratzen zum Erstarren und erhitzt es abermals, so schmilzt die Substanz wieder bei 168°, ohne bei höherem Erhitzen fest zu werden. Kocht man endlich zwei verschiedene Proben, die kurze Zeit auf 175° erhitzt waren, mit Wasser, so liefert das Acetylchlorid-Präparat wie vor dem Erhitzen *h*-Butantetracarbonsäure (236°), das Essigsäureanhydrid-Präparat dagegen *n*-Butantetracarbonsäure (189°). Das auf dem einen Wege dargestellte Anhydrid (168°) bleibt also beim Schmelzen unverändert, das auf dem anderen Wege gewonnene lagert sich dagegen in das isomere Anhydrid (248°) um.

Trotz dieses verschiedenen Verhaltens sind jedoch die beiden Präparate nicht als verschiedene Individuen anzusehen, vielmehr rührt



der Unterschied sehr wahrscheinlich daher, dass demjenigen Anhydrid, welches sich beim Schmelzen in das isomere Anhydrid umlagert, von vornherein eine geringe Quantität dieser Verbindung beigemischt ist.

Wie früher erwähnt, beginnt beim Kochen von *h*-Tetracarbonsäure mit Essigsäureanhydrid bereits nach 2 Minuten die sichtbare Abscheidung des Anhydrids (248°) der isomeren Säure, seine spurenweise Bildung wird daher auch bei noch so kurzem Aufkochen nicht zu vermeiden sein. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen folgende Versuche. 3 Proben von je 0.5 g *h*-Tetracarbonsäure wurden mit je 10 ccm Essigsäureanhydrid 10—15 Secunden zum Sieden erhitzt. In allen drei Fällen blieben geringe Mengen der Säure ungelöst, von denen abfiltrirt wurde. Aus den Filtraten, die auch in der Kälte völlig klar blieben, wurde durch viel Aether das Anhydrid gefällt. Sämmtliche Producte schmolzen rasch erhitzt bei etwa 170° und erstarrten sogleich wieder; sie lieferten vor dem Schmelzen beim Kochen mit Wasser *h*-Säure, nachher *n*-Säure. Die drei Proben wurden vereinigt und ein Theil mit einer ungenügenden Menge siedenden Essigesters ausgekocht, der das Anhydrid (168°) erheblich leichter aufnimmt als das Anhydrid (248°). Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat flache, glänzende Nadeln aus, die bei 168° schmolzen, bei höherer Temperatur nicht erstarrten, sondern den Schmp. 168° beibehielten, und auch noch nach dem Schmelzen mit Wasser gekocht *h*-Tetracarbonsäure lieferten. Der vom Essigester nicht gelöste Rückstand verhielt sich dagegen wie vorher, d. h. schmolz bei etwa 170°, erstarrte wieder und gab vor dem Schmelzen *h*-Säure, nach dem Schmelzen *n*-Säure. Offenbar waren aus dem umkrystallisirten Producte die Beimengungen des Anhydrids (248°) verschwunden. Bemerket sei übrigens, dass es nicht regelmässig gelang, auf diese Weise das mit Essigsäureanhydrid dargestellte Product völlig zu reinigen, häufig änderte auch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigester nichts an dem Verhalten des Anhydrids.

Wie man auf diese Weise ein Essigsäure-Präparat in eine Substanz verwandeln kann, die die Eigenschaften der Acetylchlorid-Präparate zeigt, so gelingt andererseits, und zwar noch leichter, die umgekehrte Verwandlung. Erhitzt man ein ganz reines, mit Acetylchlorid dargestelltes Präparat des Anhydrids (168°)  $\frac{1}{4}$  Minute mit Nitrobenzol zum Sieden, so erfüllt sich beim Erkalten die ganze Flüssigkeit mit einem dichten Gewebe concentrisch gruppirter, feiner Nadeln, die nach dem Waschen mit Nitrobenzol und Aether zwar noch bei 165° schmelzen, aber bei weiterem Erhitzen wieder erstarren und die Umlagerung erleiden, denn nach dem Schmelzen liefern sie mit Wasser die *n*-Säure (189°). In verdünnter Soda ist das Product unter Aufbrausen leicht löslich, es zeigt also alle Eigenschaften der mit Essigsäureanhydrid dargestellten Präparate. Kocht man statt  $\frac{1}{4}$  Minute  $1\frac{1}{2}$  Minuten,

dann scheiden sich beim Erkalten statt der Nadeln kleine Täfelchen und Octaëder aus; dieses Product entwickelt mit Soda nur noch wenig Kohlensäure, schmilzt bei 236°—238°, und liefert beim Kochen mit Wasser direct ohne vorheriges Erhitzen *n*-Säure, besteht also bereits zum grössten Theil aus dem Anhydrid dieser Säure, während sich in dem vorhergehenden Präparat die Anwesenheit dieses Körpers nicht direct nachweisen lässt. Setzt man endlich das Kochen mit Nitrobenzol noch etwas länger fort, so erhält man ein Anhydrid, das gar nicht mehr mit Soda aufbraust, d. h. reines Anhydrid (248°) ist.

Wie sehr die Umwandlungsfähigkeit des Anhydrids (168°) in das hochschmelzende Anhydrid durch geringe Beimengungen der letzteren Substanz erhöht wird, zeigt auch folgender Versuch. Kocht man eine Probe mit Essigsäureanhydrid dargestellten Anhydrids, die bei 168° schmilzt und sich dabei umlagert, also bereits eine Spur Anhydrid (248°) enthält,  $\frac{1}{4}$  Minute mit Nitrobenzol, dann scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, die mit Soda nicht aufbrausen und bei 238° schmelzen, also fast reines, hochschmelzendes Anhydrid sind. Kocht man aber eine gleich grosse Probe Anhydrid 168°, die mit Acetylchlorid dargestellt und frei von Anhydrid (248°) ist, gleichfalls  $\frac{1}{4}$  Minute mit Nitrobenzol, dann ist, wie oben erwähnt, nur eine ganz geringe Umlagerung eingetreten.

Uebrigens wurde bei einem Präparate, das durch sehr langes Erhitzen — 5 Tage — mit Acetylchlorid hergestellt war, dasselbe Verhalten wie bei den mit Essigsäureanhydrid gewonnenen beobachtet. Ob in Folge des langen Erhitzens eine spurenweise Umlagerung eingetreten war, oder die angewandte *h*-Säure nicht ganz frei von *n*-Säure war, und deshalb etwas Anhydrid (248°) gebildet wurde, ist fraglich.

Versuche, ganz reines Anhydrid (168°) aus der *h*-Tetracarbonsäure und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen, waren erfolglos, da die Säure im Gegensatz zu der isomeren *n*-Säure selbst bei wochenlangem Stehen in der Kälte von Essigsäureanhydrid nicht verändert wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.







die Ausscheidung eines gelben Krystallpulvers, die nach etwa 6 Stunden der Hauptsache nach vollendet ist. Durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol gewinnt man den Körper analysenrein.

Mikroskopische Prismen, die über 320° schmelzen. Sehr schwer löslich oder unlöslich in den meisten Solventien. Kann aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{23}N_4O_4$ .

Procente: C 70.30, H 4.60, N 11.71.

Gef. » » 70.42, » 4.92, » 11.78.

**Benziloximhydrazon-*p*-carbonsäure,**



Molekulare Mengen von Benzil- $\alpha$ -monoxim und *p*-Hydrazinbenzoësäure werden mit absolutem Alkohol 24 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die Oximhydrazoncarbonsäure findet sich alsdann in derben Prismen von rhombischem Habitus abgeschieden; aus der Mutterlauge können durch Ausfällen mit Wasser weitere Mengen gewonnen werden. Zur Reinigung löst man die Substanz in warmer Soda, um etwa unverändertes Oxim abzuscheiden, fällt durch Salzsäure und krystallisirt dann aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Wasser um. Die Ausbeute ist gut.

Rascher erhält man die Säuren, wenn man das Reaktionsgemisch etwa 3 Stunden auf 140° erhitzt, doch empfiehlt sich dieses Verfahren nur für Versuche im Kleinen, da bei grösseren Quantitäten bei dieser Temperatur leicht Verharzung eintritt, und hierdurch die Ausbeute sehr verschlechtert wird.

Derbe Prismen oder kleine Blättchen vom Schmp. 249°—250°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}N_3O_3$ .

Procente: C 70.20, H 4.74, N 11.69.

Gef. » » 69.44, 69.55, » 4.87, 5.01, » 11.99.

Den gleichen Körper gewinnt man, wenn man die berechneten Mengen Benzil- $\alpha$ -monoxim und *p*-Hydrazinbenzoësäure in Eisessig löst und das Gemisch etwa 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es scheiden sich allmählich Krystalle ab, meist Nadeln, die sich aus siedendem Alkohol als Blättchen vom Schmp. 249°—250° ausscheiden.

$\beta$ -Benzilmonoxim reagirt unter denselben Bedingungen nicht mit der Hydrazinbenzoësäure; nach dreiwöchigem Stehen wurde aus der essigsäuren Lösung das unveränderte Oxim zurückgewonnen. Es entspricht dies ganz dem indifferenten Verhalten, welches nach den Ver-

suchen von Auwers und Siegfeld <sup>1)</sup> das  $\beta$ -Monoxim im Gegensatz zum  $\alpha$ -Monoxim gegenüber dem Phenylhydrazin zeigt.

Acetylderivat der Benziloximhydrazon-*p*-carbonsäure.



Während das Benziloximhydrazon beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid sehr leicht ein Molekül Wasser verliert und in ein Triazon verwandelt wird (Auwers und Siegfeld, a. a. O.), wird die beschriebene Carbonsäure bei der gleichen Behandlung lediglich acetyliert, eine Triazonbildung findet nicht statt. Durchfeuchtet man die Säure gut mit Essigsäureanhydrid und erwärmt bis zur Lösung, so scheidet sich die Acetylverbindung beim Erkalten in Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus mässig starker Essigsäure gereinigt werden. Schmp. 176°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: N 10.47.  
Gef. » » 10.23.

Triphenylosotriazon-*p*-carbonsäureäthylester,



Wasserentziehende Mittel sind auf die Benziloximhydrazoncarbonsäure ohne Einfluss oder bewirken weitgehende Verharzung derselben. Die Umwandlung in ein Triazonderivat gelingt jedoch, wenn man die Säure in alkoholischer Lösung unter Zusatz weniger Tropfen concentrirter Salzsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Es ist dies aber kein glatter Process, sondern je nach den Versuchsbedingungen entsteht ein wechselndes Gemisch verschiedener Körper.

Als das Gemisch (auf 1 g Säure etwa 2 ccm absoluter Alkohol und 2—3 Tropfen concentrirte Salzsäure) 5 Stunden auf 140° erhitzt worden war, befand sich in dem Rohr eine röthlichbraune Lösung, aus der sich derbe Prismen abgeschieden hatten. Schmp. 226°, nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 10.85.  
Gef. » » 11.00.

Der Analyse und seinem Verhalten zufolge war dieser Körper der Aethylester der Benziloximhydrazon-*p*-carbonsäure. Andere Producte waren bei diesem Versuch nur in unbedeutender Menge entstanden, es hatte im Wesentlichen also nur eine Veresterung des Ausgangsmaterials stattgefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 788.



Der Ester ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Gemisch 12 Stunden im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Wieder hatten sich Prismen gebildet, die jedoch diesmal nur zum Theil in siedendem Alkohol löslich waren, der Rückstand konnte nur aus heissem Benzol umkrystallisirt werden. Dieses Product besitzt mithin grade die umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse des eben erwähnten Esters, jedoch fast denselben Schmelzpunkt, nämlich  $229^{\circ}$ . Die nähere Untersuchung ergab, dass der Körper den Diäthylester der Benzildihydrason-*p*-dicarbonsäure darstellt. Auf die Bildung des Körpers bei dieser Reaction wird weiter unten näher eingegangen werden.

Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung, von der das Estergemisch abfiltrirt war, schieden sich weisse Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt constant bei  $99^{\circ}$  schmolzen. Dieser Körper war in Soda unlöslich, also gleichfalls ein Ester, gab mit concentrirter Schwefelsäure keine Farbreaction, und erwies sich bei der Analyse als der Aethylester der Triphenylosotriazonsäure. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{19}N_3O_2$ .

Procente: C 74.80, H 5.15, N 11.39.

Gef. » » 75.01, » 5.75, » 11.84, 11.51.

Als bei einem dritten Versuch das Rohr 12 Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt worden war, konnte in dem Reaktionsgemisch kein Ester der Oximhydrasoncarbonsäure nachgewiesen werden. Auch die Menge des Dihydrasondicarbonsäureesters war verhältnissmässig gering, der Triazonsäureester bildete das Hauptproduct.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei der Reaction zunächst eine Veresterung der Oximhydrasoncarbonsäure eintritt, und dieser Ester dann bei langem Erhitzen allmählich ein Molekül Wasser abspaltet, daneben aber gleichzeitig z. Th. die eigenthümliche Umwandlung in den Ester der Dihydrasondicarbonsäure erfährt.

Zur Gewinnung des Triazonsäureesters kann man auch von der Benzilmonohydrason-*p*-carbonsäure ausgehen. Erhitzt man die genannte Säure (5 Theile) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Theil) und absolutem Alkohol (4 Theile) etwa 16—20 Stunden im Rohr auf  $100^{\circ}$ , so erhält man schöne Prismen des Dihydrasondicarbonsäureesters, die mit Alkohol ausgekocht werden, um Spuren unveränderter Monohydrasonsäure zu entfernen, und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt  $229^{\circ}$  zeigen (vgl. unten). Aus der Mutterlauge scheidet sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser der Triazonsäureester sofort in reinem Zustand aus. Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ . Es ist dies der bequemste Weg zur Darstellung der letzteren Substanz.







von etwas Wasser auflöst und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl im Rohr auf 100° erwärmt. Man erhält auf diese Weise Krystalle, die durch Waschen mit Wasser von Jodnatrium befreit werden und nach dem Trocknen bei 229° schmelzen. Umkrystallisiren aus Benzol verändert den Schmelzpunkt nicht. Auch in allen übrigen Punkten stimmt dieses Product mit den auf anderen Wegen dargestellten Präparaten des Esters völlig überein.

#### Benzilmonohydrason-*o*-carbonsäure.

Darstellung aus Benzil und *o*-Hydrazinbenzoësäure wie bei der entsprechenden Paraverbindung. Die Säure verhält sich der Parasäure völlig analog und schmilzt auch wie diese bei 212°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: N 8.14.

Gef. » » 8.48.

#### Benzildihydrason-*o*-dicarbonsäure.

Gewinnung und Eigenschaften wie bei der Paraverbindung. Schmilzt über 320°.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{22}N_4O_4$ .

Procente: N 11.71.

Gef. » » 12.03.

#### Benziloximhydrason-*o*-carbonsäure.

Benzil- $\alpha$ -monoxim (5 Th.), *o*-Hydrazinbenzoësäure (3 Th.) und absoluter Alkohol (20 Th.) werden 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die ausgeschiedenen derben Prismen werden einmal aus mässig concentrirter, heisser Essigsäure umkrystallisirt. Kleine, farblose Blättchen. Schmelzpunkt 226°. Eigenschaften wie bei der Paraverbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{17}N_2O_3$ .

Procente: N 11.69.

Gef. » » 11.65.

Bei höherer Temperatur nimmt die Reaction einen anderen Verlauf. Als 7 g Benzil, 4.69 g *o*-Hydrazinbenzoësäure und 35 ccm absoluter Alkohol 5 Stunden auf 120° erhitzt worden waren, enthielt das Rohr grosse Prismen, die zwar auch in Soda löslich waren, durch Salzsäure aber nicht wieder abgeschieden wurden. Es lag also ein Körper vor, der sauren und basischen Charakter besass. Die Substanz liess sich durch verdünnte Essigsäure aus der Sodalösung fällen und aus heissem Wasser umkrystallisiren. Sie fing bei 220° an zu sintern und war bei 242° unter Zersetzung vollständig zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2O$ .

Procente: N 20.80.

Gef. » » 21.02.



Eigenschaften und Analyse stimmen auf das von E. Fischer<sup>1)</sup> dargestellte Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoëssäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$ .

Nach seinen Angaben wurde etwas von dieser Substanz durch rasches Erhitzen von *o*-Hydrazinbenzoëssäure im Kohlensäurestrom auf 220°–225° bereitet. Eine Vergleichung beider Präparate ergab deren Identität.

Körper  $C_9H_8N_2O_2$ .

Um zu prüfen, ob die Benziloximhydrason-*o*-carbonsäure durch Essigsäureanhydrid leichter in einen Triazonkörper verwandelt, oder gleichfalls nur wie die Paraverbindung acetyliert wird, wurde die Säure mit Essigsäureanhydrid durchfeuchtet und bis zur vollständigen Lösung mässig erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem festen Krystallbrei. Durch wenig Alkohol wurde das überschüssige Anhydrid fortgewaschen, darauf der Körper aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Kleine, schwach gelbliche Blättchen. Schmelzpunkt 175°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2O_2$ .

Procente: C 61.37, H 4.55, N 15.92.

Gef. » » 60.49, » 4.79, » 15.81.

Die gefundenen Zahlen stimmen weder auf eine Acetylverbindung der angewandten Säure, noch auf einen Triazonkörper, sondern annähernd auf die Formel  $C_9H_8N_2O_2$ . Dies würde aber die Zusammensetzung einer Monoacetylverbindung des Anhydrids der *o*-Hydrazinbenzoëssäure sein. Ob der Verbindung in der That diese Constitution zukommt, müssen weitere Versuche mit neuem Material zeigen.

Erwähnt sei noch, dass sich die Substanz in wässrigem Natron und Kali, sowie in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe auflöst, die jedoch in wenigen Stunden verschwindet, während in Sodalösung die Gelbfärbung einige Stunden bestehen bleibt. Wahrscheinlich findet im ersteren Falle sofort Sprengung eines Ringes unter Anlagerung von Wasser statt.

Versuche mit der *m*-Hydrazinbenzoëssäure haben gleichfalls zur Darstellung einer Reihe von Derivaten der Hydrazonmono- und -dicarbonsäuren geführt. Da jedoch fast alle diese Körper wegen starker Verharzung nur schwierig und in geringer Quantität rein gewonnen werden konnten, wurde von einer näheren Untersuchung dieser Verbindungen abgesehen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 212, 333.

214. S. Gabriel und Th. Posner: Reduction des Isonitroso-  
essigesters.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nachdem gezeigt worden ist, dass bei der Reduction der fetten «Isonitrosoketone<sup>1)</sup> die entsprechenden Amidoketone entstehen und sich unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln isoliren lassen, war zu prüfen, wie sich Isonitrosoketonsäureester unter ähnlichen Bedingungen verhalten würden.

Wir haben zu den betreffenden Versuchen zunächst den leicht zugänglichen Isonitrosoacetessigester  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  gewählt.

Dieser Ester ist bereits von W Leugel<sup>2)</sup> mit salzsaurer Zinnchlorür-lösung reducirt worden und hat, als man die entstandene Lösung entzinnte, mit Natronlauge neutralisirte, eindunstete und den Rückstand mit Ligroïn auszog, Ketindicarbonsäureester (= Dimethylpyrazin-dicarbonsäureester) geliefert.

Bei analoger Behandlung war früher aus dem Isonitrosoketon das Ketin (Dimethylpyrazin) erhalten worden, welches jedoch nicht als ursprüngliches Reducionsproduct aufzufassen ist, sondern aus dem in erster Linie entstandenen Amidoaceton durch Austritt von Wasser und Wasserstoff hervorgeht:



Man durfte also hoffen, durch Reduction des Isonitrosoacetessigesters den Amidoacetessigester zu gewinnen.

Wir haben sie wie folgt ausgeführt.

12 g Nitrosoester werden in eine Lösung von 36 g krystallisirtem Zinnchlorür in 60 cem rauchender Salzsäure unter Umschütteln und Kühlung mit Leitungswasser allmählich gelöst; dann fügt man metallisches Zinn hinzu und erwärmt unter Umschwenken etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit heissem Wasser (ca. 1.5 L) verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, filtrirt und im Vacuum bei 40–50° völlig eingedampft. Der Rückstand ist anfangs syrupös, erstarrt aber schliesslich von den Rändern aus schon im Kolben zu einer farblosen, blättrigen Krystallmasse; man löst sie in einer geringen Menge absoluten Alkohols, wobei etwas Salmiak zurückbleibt.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2197; vergl. auch ebend. 27, 1037. A. a. O. ist die Darstellung des Amidoacetons und Amido-propylmethylketons beschrieben.

Inzwischen hat Hr. H. Künne auf demselben Wege das Amido-äthylmethylketon  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}\text{CH}_3$  aus Isonitrosoäthylmethylketon  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CO}\text{CH}_3$  bereitet; er wird demnächst darüber berichten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1050.



Die alkoholische Lösung lässt auf allmählichen Zusatz von Aether weisse Nadeln (ca. 6 g) ausfallen, welche bei 95° unter Zersetzung schmelzen und aus salzsaurem

$\alpha$ -Amidoacetessigester,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ , bestehen, dem jedoch, wie die folgende Analyse lehrt, immer noch geringe Mengen Salmiak beigemischt sind.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}$ .

Procente: C 39.7, H 6.6, Cl 19.6, N 7.7  
Gef. » » 37.8, » 6.9, » 21.8, 21.2, » 9.2

Unter der Annahme, dass die Substanz 5 pCt. Salmiak enthält, berechnen sich die Zahlen C = 37.7, H = 6.6, Cl = 21.9, N = 8.6, welche den gefundenen sehr nahe kommen. Die Anwesenheit des Salmiaks verräth sich ferner dadurch, dass die wässrige Lösung der Substanz mit Platinchlorid eine deutliche Fällung von Platinsalmiak giebt. Durch die weiter unten beschriebenen Derivate ist übrigens völlig sichergestellt, dass salzsaurer Amidoacetessigester vorliegt.

Das genannte Chlorhydrat ist hygroskopisch, löst sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Lösung zeigt sehr starkes Reductionsvermögen: sie reducirt in der Kälte sofort Fehling'sche Lösung, fällt aus Kupferchloridlösung in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme unter lebhafter Gasentwicklung sofort Kupferchlorür, und scheidet auf Zusatz von Goldchlorid metallisches Gold ab; sie bleicht ferner sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung Lakmusfarbstoff.

Weder die wässrige noch die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid eine Fällung — abgesehen von geringen Mengen Platinsalmiak; fügt man aber Aether zu der absolut alkoholischen, mit Platinchlorid versetzten Lösung, so scheiden sich beim Reiben feine, zu Gruppen vereinigte Nadeln eines Platinsalzes ab, welches an der Luft zerfliesst, schon unter 100° verharzt und Krystallalkohol zu enthalten scheint.

Leichter erhältlich ist das Pikrat  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , welches in feinen Krystallen ausfällt, wenn man 0.5 g Chlorhydrat mit 25 cem  $\frac{1}{10}$  n. Natriumpikrat übergiesst; die Fällung wird mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmilzt bei 129° unter Bräunung und ergab bei der Analyse:

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{10}$ .

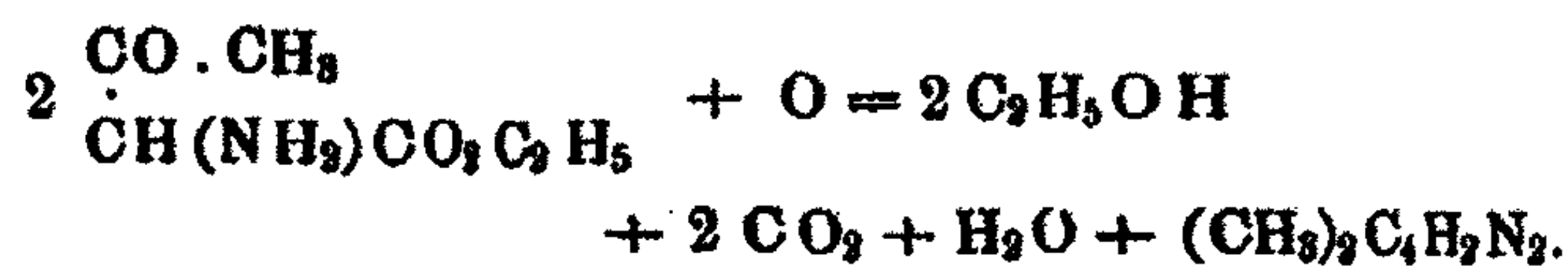
Procente: C 38.5, H 3.7, N 15.0  
Gef. » » 38.1, » 4.0, » 14.8.

Wird die Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak oder Alkali versetzt, so färbt sie sich von der Oberfläche aus vorübergehend röthlich und scheidet beim Stehen an der Luft oder beim Einengen auf dem Wasserbade Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 86° schmelzen und also offenbar den von Wiegel beschriebenen Ketindicarbonsäureester (Dimethylpyrazin-



dicarbonsäureester)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{N}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Schmp.  $85.5^\circ$ ) darstellen; gleichzeitig macht sich der Geruch nach Dimethylpyrazin bemerkbar, ein Beweis, dass der Ester wenigstens theilweise gespalten worden ist. Dieselben Nadeln scheiden sich auch allmählich aus der neutralen Lösung des Chlorhydrates aus.

Eine vollständigere Spaltung resp. Oxydation wird erreicht, wenn man Amidoacetessigesterchlorhydrat (1.8 g) in 50 ccm Wasser mit 20 ccm 33procentiger Kalilauge übersättigt, dann eine Lösung von 5 g Kupfervitriol zusetzt und mit Dampf abbläst. Das Destillat braucht etwa 4.5 ccm n. Salzsäure zur Neutralisation des Ammoniaks, also sind etwa 45 pCt. des Amidokörpers unter Abspaltung von Ammoniak zerlegt worden; aus dem neutralisirten Destillat werden mit Sublimat etwa 1.8 g Dimethylpyrazinquecksilberchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ , niedergeschlagen, d. h. über 50 pCt. derjenigen Menge, welche sich nach folgender Gleichung berechnet:



Wir haben schliesslich den Amidoacetessigester zur weiteren Kennzeichnung mit folgenden Körpern umgesetzt:

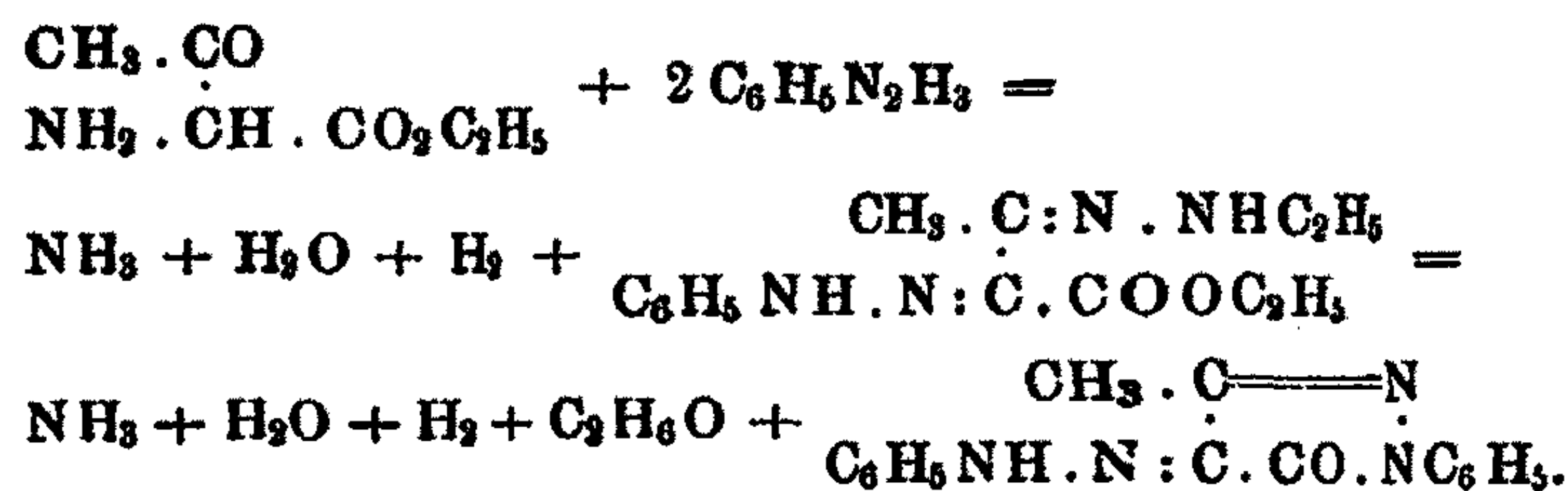
1. *Phenylhydrazin* (6.0 g) wurde im gleichen Gewicht Eisessig mit einer Lösung von 2.0 g salzsaurem Amidoester und 2.0 g Natriumacetat in 60 ccm Wasser 4 Stunden lang auf ca.  $60^\circ$  erhalten: am Boden des Kolbens hatte sich eine rothgelbe, ölige Masse abgesetzt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte und aus siedendem Holzgeist in orangerothern Nadeln vom Schmp.  $153^\circ$  anschoss. Nach den Analysen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: C 69.1, H 5.0, N 20.1.

Gef. " " 69.1, " 5.2, " 20.4.

und Eigenschaften ist die Verbindung mit Knorr's Phenylmethylpyrazolonazobenzol<sup>1)</sup> (Schmp.  $155^\circ$ ) identisch, welches also im vorliegenden Falle sich wie folgt gebildet hat:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 137 (diese Berichte 20, Ref. 261).

Wie aus dem Amidoaceton das Methylglyoxalphenylosazon,  $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CH}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$  entsteht<sup>1)</sup>, ist mithin aus dem Amidoacetessigester wenigstens intermediär der jenem Osazon entsprechende Carbonsäureester  $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  hervorgegangen: letzterer hat alsdann unter Austritt der Elemente des Aethylalkohols das Pyrazolonderivat geliefert.

2. *Rhodankalium* und salzsaure Amidoacetessigester geben, wenn man sie in äquivalenten Mengen in Wasser löst und auf dem Wasserbade eindampft, einen Krystallkuchen, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser ein schwach gelbes Pulver darstellt und alsdann aus siedendem Wasser in schneeweißen Nadeln anschießt. Schmelzpunkt  $229^\circ$  unter Schäumen. Die Analysen stimmen auf den

Mercaptomethylimidazolcarbonsäureester,



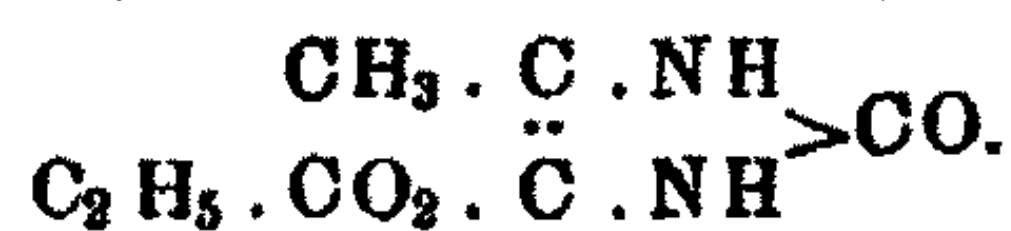
Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_3$ .

Procente: C 45.2, H 5.4, S 17.2.

Gef. » » 45.2, » 5.4, » 17.7.

3. *Kaliumcyanat* wirkt analog dem Rhodankalium; die Lösung jenes Salzes und des salzsauren Amidoacetessigesters erstarrt auf dem Wasserbade zu einem farblosen Krystallbrei. Das Product krystallisiert aus siedendem Wasser in weissen Nadeln vom Schmp.  $220-221^\circ$  und besteht der Analyse zufolge aus

Methylimidazolcarbonsäureester,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 49.4, H 5.9.

Gef. » » 49.4, » 5.9.

## 215. Ludwig Knorr: Zur Kenntniss des Morphins.<sup>2)</sup>

[III. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

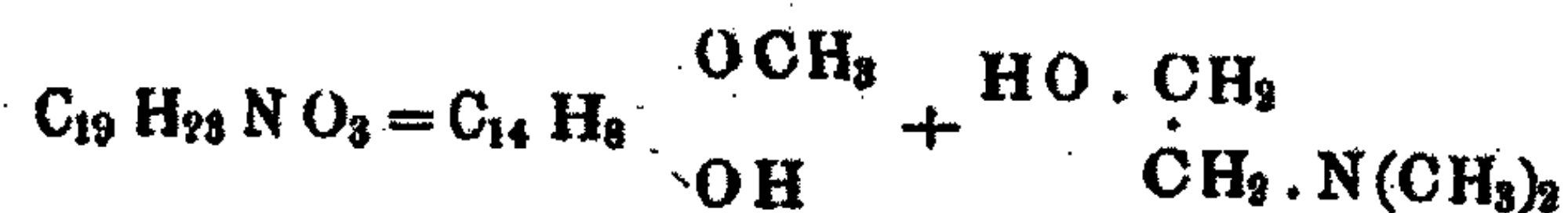
Da ich in der Folge die analytische Untersuchung des Morphins gemeinschaftlich mit befreundeten Fachgenossen fortsetzen werde, so sehe ich mich veranlasst, einige bereits vor längerer Zeit ausgeführte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2202.

<sup>2)</sup> Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 22, 181, 1113 (2081). Die Folgerungen, welche ich für die Constitution des Methylmorphimethins und

nur theilweise abgeschlossene Versuche mit dem Methylmorphimethin, sowie meine bei der Darstellung dieser Base gewonnenen Erfahrungen zu veröffentlichen.

Das Methylmorphimethin wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Methoxyoxyphenanthren und Oxäthyldimethylamin gespalten<sup>1)</sup>.



Wie früher erwähnt, erleidet nur etwa die Hälfte des Methylmorphimethins diese Spaltung. Die andere Hälfte wird unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen in Form einer Base zurückgewonnen, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte, und deshalb in Form ihres Jodmethyلاتes<sup>2)</sup> analysirt werden musste.

Dieses Jodmethylat besitzt, wie die frühere und wiederholte Analysen zeigen, die Zusammensetzung des Methylmorphimethinjodmethyلاتes, unterscheidet sich aber von diesem durch den Schmelzpunkt und die Krystallform.

Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass hier optisch-isomere Verbindungen<sup>3)</sup> vorliegen.

Ich werde in der Folge das bekannte Methylmorphimethin vom Schmp. 118 als  $\alpha$ -Methylmorphimethin, die nach der Essigsäureanhydridspaltung zurückgewonnene Base als  $\beta$ -Methylmorphimethin<sup>4)</sup> bezeichnen.

Die wesentlichen Unterschiede beider Basen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Morphins aus den Resultaten meiner früheren Arbeiten gezogen habe, sind inzwischen von Hrn. G. N. Vis (Die Constitution des Morphins, Journal für prakt. Chem. 47, 534, Freiburg i. Br., April 1893) einer Kritik unterzogen worden. Da Herr Vis sich auf keinerlei eigenes experimentelles Material stützt, sondern lediglich versucht, seine vorgefasste Meinung über die Constitution des Morphins durch eine Reihe unmöglicher Formulierungen den experimentell festgestellten Thatsachen aufzuzwingen, so halte ich eine Erwiderung für überflüssig und möchte durch diese Zeilen nur verhindern, dass mein Schweigen zu dieser Kritik von irgend einer Seite als Zustimmung gedeutet werde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1113.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1113.

<sup>3)</sup> Hesse (Ann. d. Chem. 222, 226) hat diese isomeren Jodide bereits in Händen gehabt, ohne die Ursache der Isomerie zu erkennen, da er das optische Verhalten der isomeren Verbindungen nicht untersuchte.

<sup>4)</sup> Das  $\beta$ -Methylmorphimethin findet sich nach der Essigsäureanhydridspaltung des  $\alpha$ -Methylmorphimethins in der Reaktionsmasse zunächst als Acetylderivat vor, das beim Erwärmen mit Natronlauge leicht in Essigsäure und  $\beta$ -Methylmorphimethin verseift wird.



|                                                                 | $\alpha$ -Methylmorphimethin                                                                                                                                         | $\beta$ -Methylmorphimethin                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                 | Nadeln vom Schmp. 118,5°                                                                                                                                             | bis jetzt nicht in Kry-<br>stallen erhalten                                                                                              |
| in Aether                                                       | schwer löslich                                                                                                                                                       | leicht löslich                                                                                                                           |
| specifische Drehung in<br>99 proc. Alkohol                      | $[\alpha]_D^{17} = -212^1)$<br>(c = 2.13)                                                                                                                            | $[\alpha]_D^{17} = +437.3$<br>(c = 3.746)                                                                                                |
| Farbe der Lösung in<br>conc. Schwefelsäure                      | kirschroth                                                                                                                                                           | violet                                                                                                                                   |
| verändert sich bei<br>vorsichtigem Wasser-<br>zusatz in         | blauroth dann kirschroth                                                                                                                                             | blau dann grün                                                                                                                           |
| tödliche Dosis:<br>beim Frosch<br>beim Kaninchen                | 0.03 bis 0.05 g<br>0.5 bis 1 g                                                                                                                                       | 0.06 bis 0.1 g<br>2 g                                                                                                                    |
| Hydrochlorat                                                    | in Wasser schwer lösliche<br>Nadeln. Schmp. 102--104°                                                                                                                | in Wasser leicht löslich                                                                                                                 |
| Tartrat                                                         | in Alkohol schwer löslich<br>Schmp. 165°                                                                                                                             | in Alkohol leicht löslich                                                                                                                |
| Jodmethylat                                                     | Schmp. 245°, derbe Kry-<br>stalle, ziemlich leicht lös-<br>lich in Alkohol, leicht<br>löslich in heissem Wasser,<br>die Lösung trübt sich beim<br>Abkühlen erst ölig | Schmp. 297, Nadeln, sehr<br>schwer löslich in Alkohol,<br>schwer löslich in heissem<br>Wasser, kommt beim Ab-<br>kühlen sofort in Nadeln |
| specifische Drehung des<br>Jodmethylates<br>in 99 proc. Alkohol | $[\alpha]_D^{17} = -94.56$ (c = 1.4)                                                                                                                                 | $[\alpha]_D^{17} = +227.45$ (c = 1.248)                                                                                                  |
| Acetylderivat                                                   | Schmp. 66°, schwer lös-<br>lich in eiskaltem Aether<br>$[\alpha]_D^{17} = -96.3$ (c = 2.698)                                                                         | zeigt keine Neigung zu<br>krystallisiren, leicht löslich<br>in Aether<br>$[\alpha]_D^{17} = +413.9$ (c = 0.798)                          |
| Jodmethylat <sup>2)</sup> der Ace-<br>tylverbindung             | Schmp. 207°, krystallisiert<br>aus heissem Wasser in<br>langen perlmutterglänzen-<br>den Blättchen<br>$[\alpha]_D^{17} = -73.87$ (c = 0.586)                         | amorph<br>$[\alpha]_D^{17} = +257.6$ (c = 0.59)                                                                                          |

$\alpha$ - und  $\beta$ -Methylmorphimethin sind optisch-isomer, aber keine optischen Antipoden.

<sup>1)</sup> Nach Hesse  $[\alpha]_D^{15}$  in 97procentigem Alkohol = -208.6 (p = 4).

<sup>2)</sup> Analyse des  $\alpha$ -Acetylmethylmorphimethinjodmethylates: Berechnet für  $C_{73}H_{79}NO_4J$ .

Procente: C 53.11, H 5.63, N 2.81, S 25.51.

Gef. » » 53.29, » 5.67, » 2.81, » 25.3.

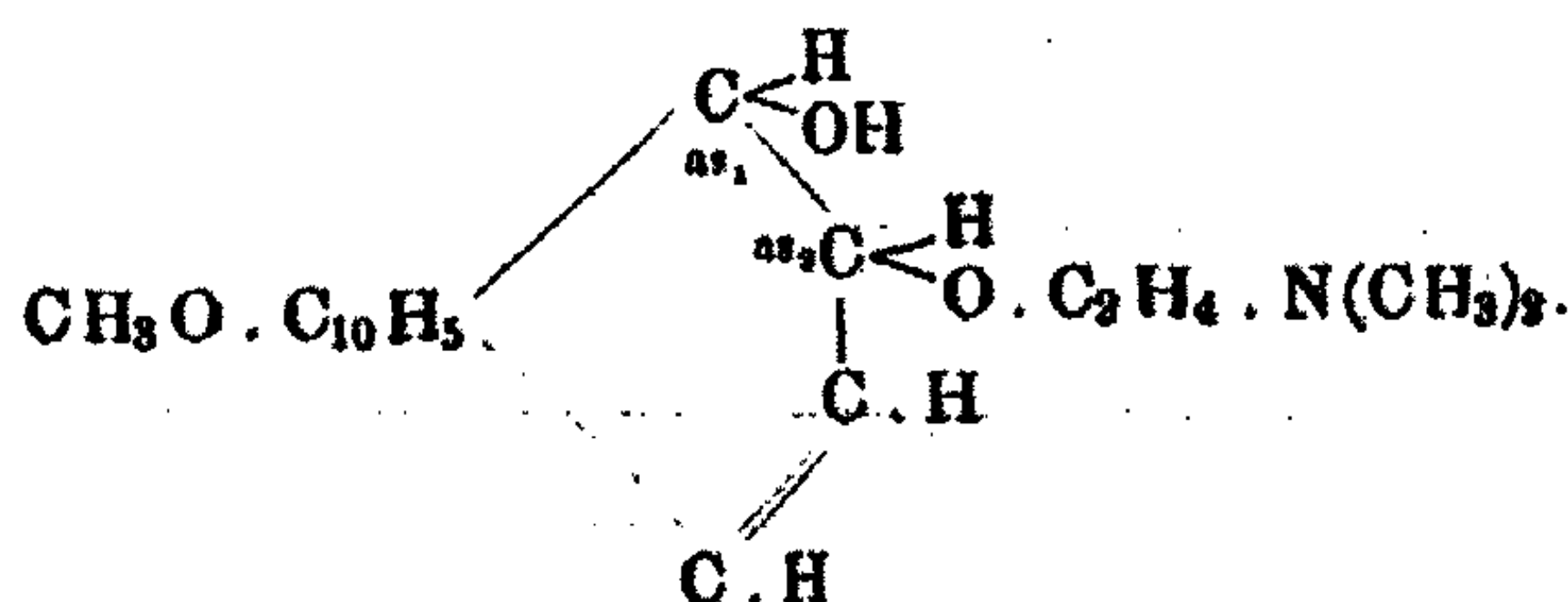
Analyse des  $\beta$ -Acetylmethylmorphimethinjodmethylates:

Ber. Procente: N 2.81.

Gef. » » 2.78.

Man ist deshalb zu der Annahme berechtigt, dass das Methylmorphimethin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, und dass die Umwandlung<sup>1)</sup> des  $\alpha$ -Methylmorphimethins in  $\beta$ -Methylmorphimethin z. B. der Umlagerung<sup>2)</sup> von *d*-Mannonsäure in *d*-Glucosäure analog ist.

Dieses Resultat steht im Einklang mit der Formel, welche ich in der früheren Mittheilung als einfachsten Ausdruck für die über das Methylmorphimethin bekannten Thatsachen abgeleitet habe:



#### Spaltung des Methylmorphimethins mit Salzsäuregas.

Die Auffassung des Methylmorphimethins als ätherartiges Derivat eines Dihydrotrioxyphenanthrens legte den Versuch nahe, die Spaltung der Base in Phenanthrenderivat und Alkin durch Erhitzen mit Salzsäure zu bewirken. Der Versuch scheiterte indessen bei Anwendung wässriger Salzsäure an der Unbeständigkeit der Phenanthrenphenole.

Wird Methylmorphimethin mit 30procentiger Salzsäure auf 180° erhitzt, so resultiren schwarze, kohlige Massen.

Aehnliche Zersetzungsproducte erhält man auch, wie ein Controlversuch zeigte, wenn man das Methylacetyldioxyphenanthren vom Schmp. 131° mit 25procentiger Salzsäure auf Temperaturen gegen 200° erhitzt.

Nach vielen Versuchen gelang die Spaltung durch trockenes Salzsäuregas in der gewünschten Weise nach folgender Methode:

Je 10 g Methylmorphimethin werden auf dem Boden eines geräumigen Erlenmeyer-Kolbens ausgebreitet, im Oelbad allmählich auf ca. 180° erhitzt, während gleichzeitig ein langsamer Strom trockenen Salzsäuregases über die Base streicht. Die Operation ist beendet,

<sup>1)</sup> Das  $\beta$ -Methylmorphimethin entsteht nach Versuchen, über die hier nicht berichtet werden soll, auch beim Kochen des  $\alpha$ -Methylmorphimethins mit Wasser oder Natronlauge.

Aehnlich dem Methylmorphimethin gehen auch Morphin und Codein unter verschiedenen Einflüssen, z. B. beim Kochen mit Natronlauge, in Producte mit verändertem Drehungsvermögen über. Es wird darüber später ausführlicher berichtet werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 800. Man vergleiche auch Beckmann Ann. d. Chem. 250, 322.

wenn die Schmelze aufhört, Blasen zu werfen. Nach dem Erkalten resultirt ein zähflüssiger Syrup, der zu einem Glase erstarrt.

Das Product enthält ein Dioxyphenanthren, das leicht in Form des Essigesters isolirt werden kann.

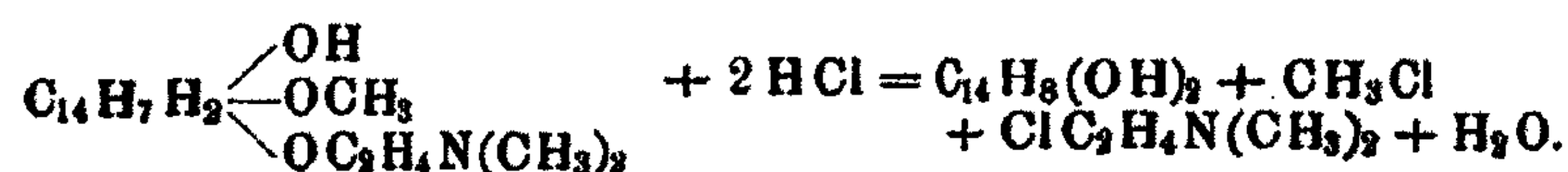
Man löst die Reaktionsmasse in überschüssigem Essigsäureanhydrid, kocht die Lösung 15—20 Minuten, destillirt das Essigsäureanhydrid grösstentheils ab und zersetzt den Rest durch kochendes Wasser, wobei sich das Phenanthrenderivat als flockige Masse abscheidet. Es wird mit Aether aufgenommen und resultirt nach dem Ausschütteln der Aetherlösung mit verdünnter Salzsäure und Soda als rasch erstarrender Syrup.

Die Krystalle schmelzen nach dem Waschen mit wenig Aether bei 153°. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen sie den Schmp. 157° und die Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}O_4$ .

Analyse: Ber. Procents: C 73.47, H 4.76.  
Gef. " " 73.45, " 4.99.

Die Substanz ist demnach identisch mit dem von Vongerichten und O. Fischer beschriebenen Diacetyldioxyphenanthren, Schmp. 158°.

Die Spaltung verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Chlormethyl konnte als Spaltungsproduct nachgewiesen werden.

Das basische Spaltungsproduct wurde bis jetzt nicht berücksichtigt.

Bei einem Versuch wurde die Temperatur des Oelbades niedriger gehalten. Es konnte in diesem Falle in der vorherbeschriebenen Weise an Stelle des Diacetyldioxyphenanthrens das Acetylmethyldioxyphenanthren vom Schmp. 130° isolirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_3$ .

Procents: C 76.69, H 5.26.

Gef. " " 76.5, " 5.5.

Auch durch Salzsäuregas konnte niemals die ganze Menge des Methyilmorphimethins gespalten werden.

Es wurde stets ein Theil der Base in Form von  $\beta$ -Methyilmorphimethin zurückgewonnen. Dieses wurde durch das Jodmethylat vom Schmp. 297° identificirt. Die spezifische Drehung wurde in einem Falle  $[\alpha]_D^{25} = +347.97$  in 99procentigem Alkohol ( $C = 0.346$ ) gefunden. Es dürfte die Base demnach noch etwas  $\alpha$ -Methyilmorphimethin enthalten haben.

#### *Zinkstaubdestillation des Methyilmorphimethins.*

Meine Anschauung über die Constitution des Methyilmorphimethins und Morphins liess mich erwarten, dass ersteres bei der Destillation



mit Zinkstaub leichter zum Phenanthren reducirt würde, als das Morphin.

10 g Methymorphimethin wurden mit der 20fachen Menge Zinkstaub in üblicher Weise destillirt. Aus dem Destillat, welches nach Aminbasen roch und eine schwache Fichtenspabureaction zeigte, konnte leicht Phenanthren isolirt werden. Der mit Säuren und Alkalien gereinigte und mit Wasserdampf destillirte Kohlenwasserstoff destillirte zwischen 310 und 350° über und erwies sich durch den Schmp. 98—99° und die Eigenschaften des Pikrates als reines Phenanthren.

Aus 10 g Methymorphimethin wurde 1 g Phenanthren, also 10 pCt., vom Gewicht des Methymorphimethins erhalten. Vongereichten und Schrötter<sup>1)</sup> erhielten bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub 3—4 pCt. vom Gewicht des Morphins an Phenanthren.

*Darstellung des Methymorphimethins aus Morphin.<sup>2)</sup>*

Folgendes Verfahren hat sich bei oft wiederholten Darstellungen als durchaus zuverlässig bewährt:

303 Gewichtstheile (1 Mol.) des käuflichen krystallwasserhaltigen Morphins werden mit einer Auflösung von 24 g Natrium in 1 L Methylalkohol zur Lösung gebracht. Diese Lösung wird zu 350 g Jodmethyl gefügt und das Gemisch am Rückflusskühler erhitzt. Nach 15—20 Minuten beginnt die Abscheidung des Codeinjodmethylates und ist nach ca. 2 Stunden gewöhnlich beendet. Die Mutterlauge reagirt dann neutral. Das Codeinjodmethylat kann aus Wasser, Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisirt werden. Das mit Alkohol ausgewaschene Rohproduct ist genügend rein, um sofort weiter auf Methymorphimethin verarbeitet werden zu können.

Die Ausbeute<sup>3)</sup> beträgt ca. 400 g aus 303 g Morphin, also circa 90 pCt. der Theorie.

Das Codeinjodmethylat zersetzt sich bei 270°, seine spezifische Drehung beträgt in 99procentigem Alkohol  $[\alpha]_D^{20} = -81.9^\circ$  ( $c = 1.139$ ).

400 g Codeinjodmethylat werden in 2 L kochenden Wassers gelöst, dazu fügt man 500 ccm 25procentige Natronlauge und hält das Gemisch ca. 10 Minuten im Sieden. Das  $\alpha$ -Methymorphimethin scheidet sich am Boden des Gefäßes als dunkles Oel ab und stellt nach dem Erkalten einen zähen Syrup dar, von dem die alkalische Mutterlauge bequem durch Abgiessen und Nachspülen mit Wasser getrennt werden kann.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 210, 396.

<sup>2)</sup> Vergl. Hesse, Ann. d. Chem. 222, 219.

<sup>3)</sup> Die Verarbeitung der alkoholischen Mutterlauge des Jodmethylates lohnt sich kaum.

Durch Uebergiessen mit wenig Aether kann die Base zum Krystallisiren gebracht werden.

Besser löst man den Syrup in etwa der dreifachen Menge Alkohol und fällt die Base durch allmählichen Wasserzusatz, indem man gleichzeitig durch Impfung mit einigen Methylmorphimethinkryställchen dafür sorgt, dass die Abscheidung der Base in Krystallen (concentrisch gruppirten Nadeln) erfolgt. Das so gewonnene Methylmorphimethin ist leicht gefärbt, aber chemisch rein.

Durch Ausäthern der alkalischen Mutterlauge kann noch eine geringe Menge der Base gewonnen werden, welche aber mit  $\beta$ -Methylmorphimethin verunreinigt ist, wie die Bildung beider Jodmethylate und das optische Verhalten der Base  $[\alpha]_D^{20} = + 43.7$  in 99procentigem Alkohol ( $C = 0.823$ ) sofort erkennen lässt.

Die Gesamtausbeute beträgt ca. 230–240 g Base aus 400 g Codeinjodmethylat. d. i. über 80 pCt. der Theorie.

*Die physiologischen Eigenschaften des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylmorphimethins*  
hat auf meinen Wunsch Hr. Dr. Heinz in meinem Laboratorium untersucht und mit dem Verhalten des Morphins und Codeins verglichen. Er theilt mir darüber Folgendes mit:

Das  $\alpha$ -Methylmorphimethin besitzt local geringe Reizwirkungen; resorptiv führt es zu Krämpfen, Herzverlangsamung, später Herzschwäche, Athemstillstand, Tod.

Mit der Wirkung des Morphins und Codeins hat die  $\alpha$ -Methylmorphimethinwirkung nur sehr wenig Uebereinstimmendes. Es fehlt 1. die schmerzstillende und schlafmachende Wirkung des Morphins und Codeins, 2. die pupillenverengende Wirkung. Mit Morphin gemeinsam ist die lähmende Wirkung auf das Athemcentrum; während aber Morphin auf Blutdruck und Herz in selbst grossen Dosen nicht schädigend wirkt, setzt  $\alpha$ -Methylmorphimethin den Blutdruck wie die Herzthätigkeit herab.

Das  $\beta$ -Methylmorphimethin hat analoge, nur quantitativ geringere Wirkungen. Die Dosen sind ungefähr die doppelten, wie bei  $\alpha$ -Methylmorphimethin.

Hrn. Dr. Reuter, welcher mich bei der Ausführung dieser Versuche unterstützt hat, sage ich für seine werthvolle Hilfe meinen besten Dank.

216. Ludwig Knorr und Fritz Haber: Ueber die Constitution des Diacethbernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 10. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

I. Theoretischer Theil.

Die Frage nach der Constitution des Diacethbernsteinsäureesters steht im engen Zusammenhang mit der viel discutirten Frage nach der Acetessigesterformel.

Wir haben die früheren Arbeiten<sup>1)</sup> des Einen von uns über den Diacethbernsteinsäureester fortgesetzt in der Erwartung, dadurch auch die Acetessigesterfrage zu fördern.

Zunächst wollen wir die Gesichtspunkte vorausschicken, welche die Richtung unserer Arbeit bestimmen.

Die  $\alpha$ -alkyilirten Acetessigester, zu denen der Diacethbernsteinsäureester gehört, können bekanntlich aufgefasst werden entweder als Keton säureester,



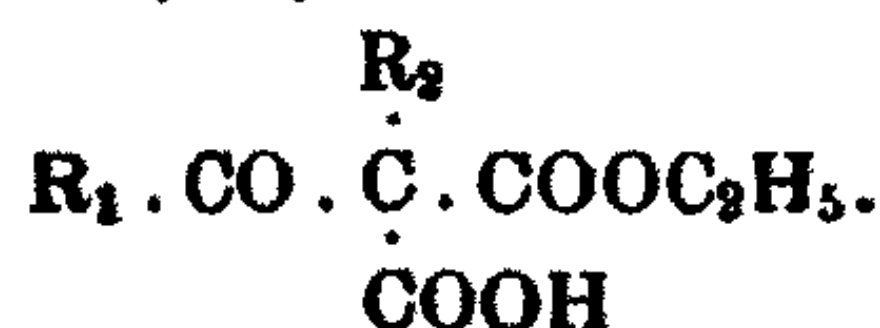
oder als Ester ungesättigter Alkoholsäuren,



oder aber man kann mit Laar annehmen, dass dieser Körperklasse gleichzeitig beide Formeln zukommen, welche dann als Schwingungsphasen der intramolecularen Atombewegung anzusehen sind.

Wir wollen die theoretischen Consequenzen dieser drei Annahmen ziehen.

1. Sind die substituirten Acetessigester dauernd Keton säureester, so enthalten sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und müssen dementsprechend in die activen Componenten spaltbar sein. Gelingt diese Spaltung, so wären die Ketonformeln damit endgültig bewiesen. Der Versuch einer solchen Spaltung ist unseres Wissens bis jetzt nicht gemacht worden. Besonders interessant wäre die Gewinnung von activen Alkylacetylmalonestersäuren der Formel

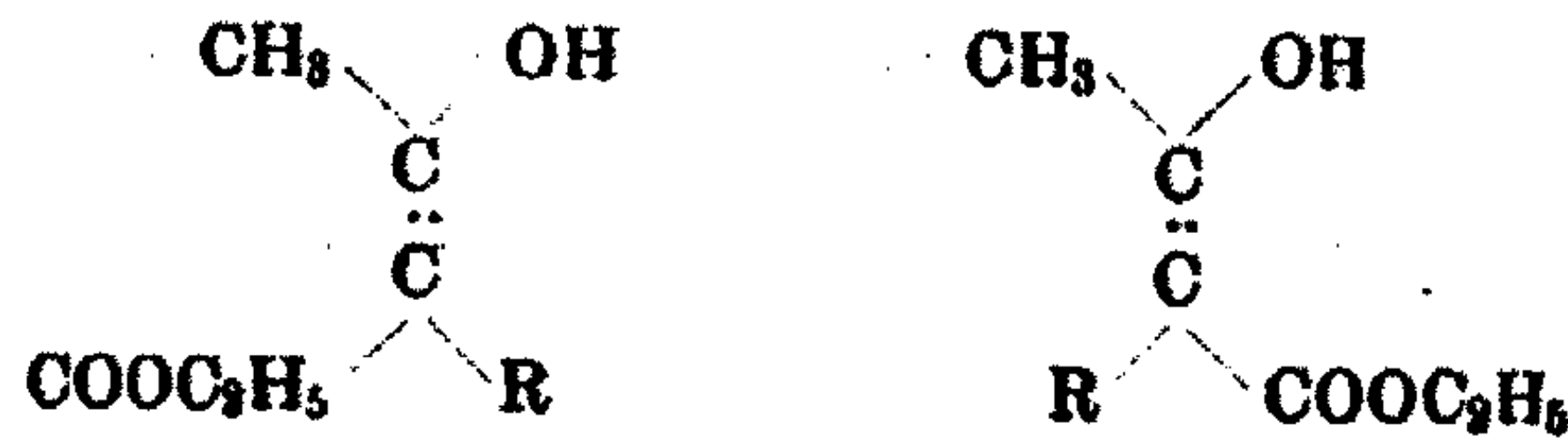


Durch Kohlensäureabspaltung müssten solche Verbindungen, wenn dem Acetessigester die Ketonformel zukommt, active  $\alpha$ -Alkylacetessigester liefern.

2. Sind die  $\alpha$ -alkyilirten Acetessigester dagegen dauernd ungesättigte Alkohole, so müssen sie in den zwei geometrisch-isomeren Formen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 299, 2863; 18, 1558; 19, 46; 22, 146, 153, 158, 168, 2100 und Ann. d. Chem. 236, 290.



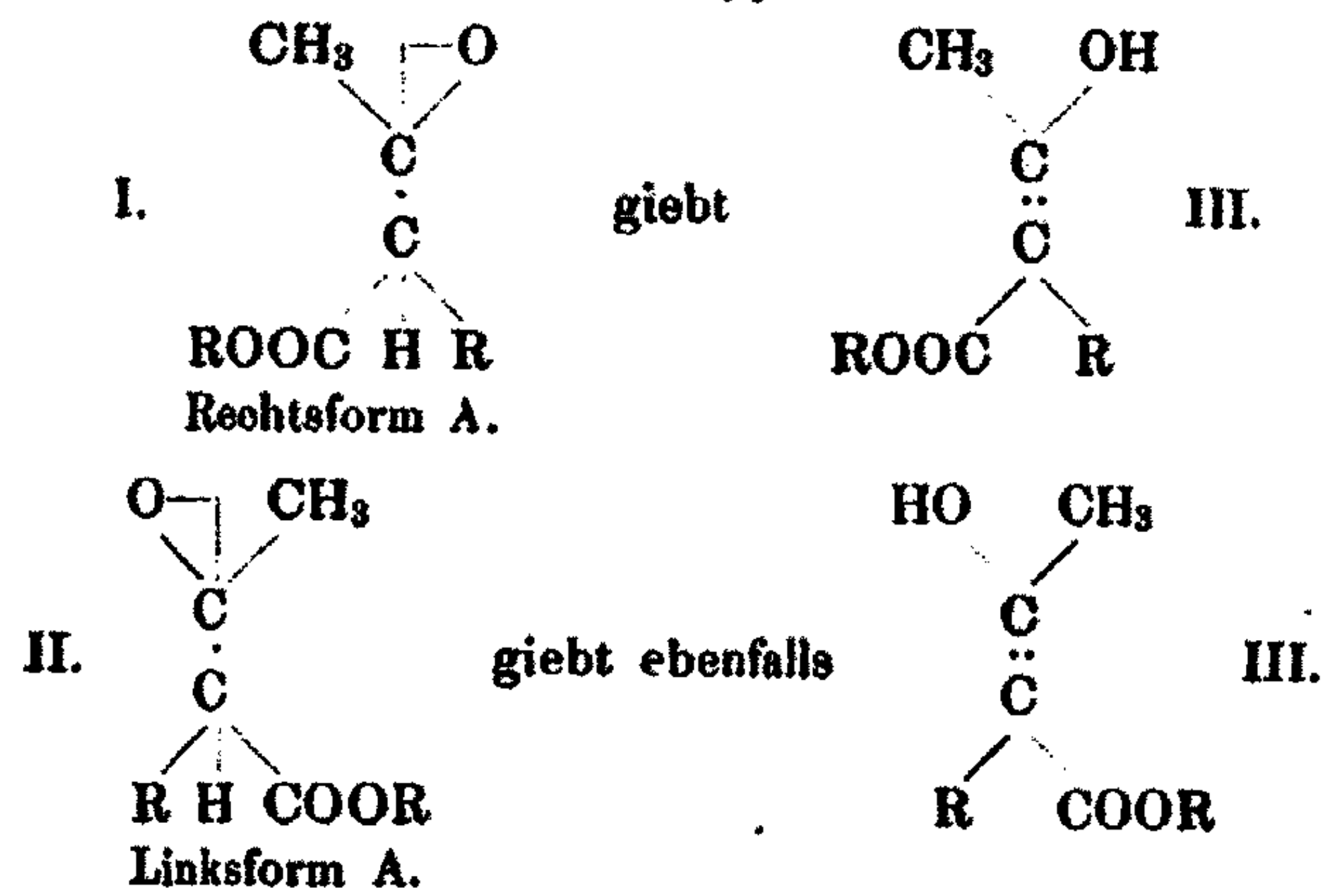


aufzutreten können.

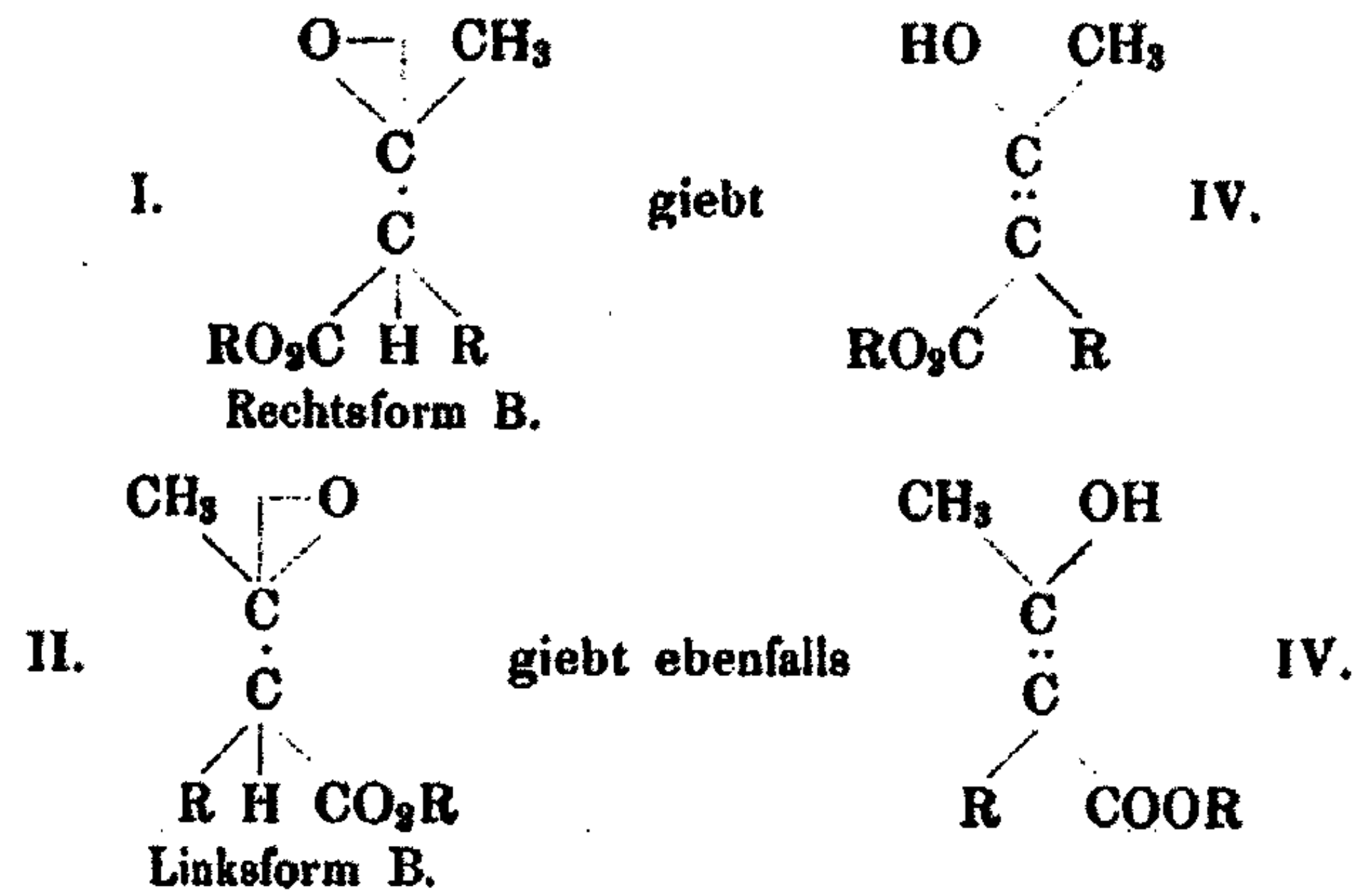
3. Trifft Laar's Hypothese für diese Körperklasse zu, so würde man vier Oscillationsgrenzphasen anzunehmen haben: die linkedrehende und rechtsdrehende Ketonform und die fumaroide und maleinoide Oxycrotonsäureform.

Aus dem Modell lässt sich leicht ersehen, dass jede der beiden Ketonformen I und II durch Oscillation in jede der beiden Alkoholformen übergehen kann und umgekehrt, sodass keine dauernd bestehen kann. Folgende Bilder mögen das klar machen:

1. Gruppe:



2. Gruppe:

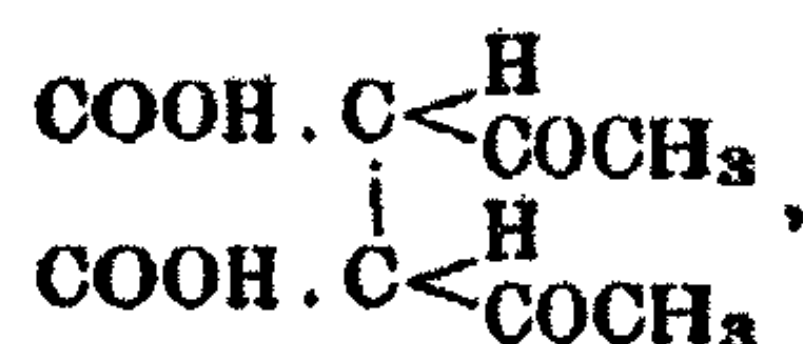


Die Geschwindigkeit der Atombewegung in derartigen tautomeren Verbindungen muss jedenfalls im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit so gross sein, dass man ohne Fehler annehmen kann, ein derartiges Molekül werde sich bei seinen Reaktionen so verhalten, als ob ihm gleichzeitig alle 4 Formen I, II, III und IV zukämen und es wird bei Eintritt eines substituierenden Restes an Stelle des labilen Wasserstoffatoms lediglich von dem mehr positiven oder negativen Charakter des Restes abhängen, ob derselbe am Kohlenstoff oder am Sauerstoff fixirt wird. Es ist klar, dass eine derartige tautomere Verbindung keine optische Activität und sehr wahrscheinlich auch keine Isomerie<sup>1)</sup> zeigen kann.

*Theorie des Diacetbernsteinsäureesters.*

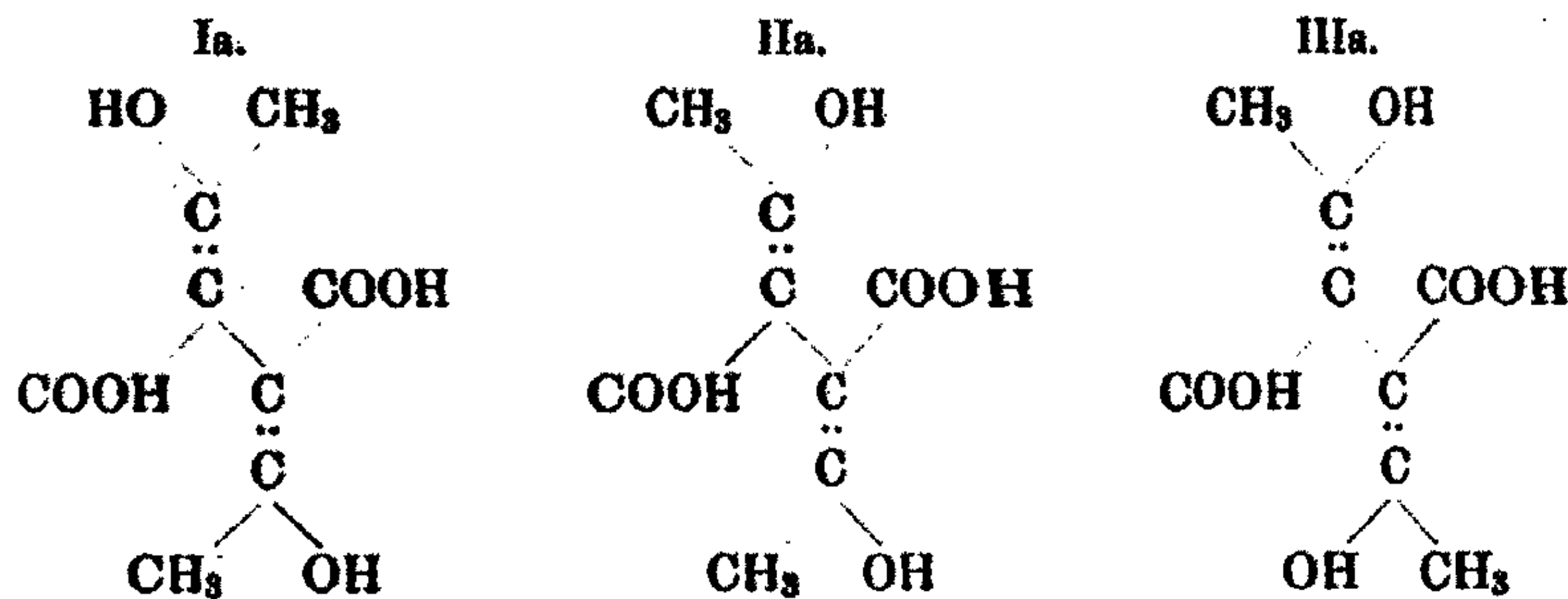
Bei dem Diacetbernsteinsäureester resp. der Diacetbernsteinsäure liegen die Verhältnisse noch etwas complicirter.

1. Kommt dieser Säure die Ketonformel zu



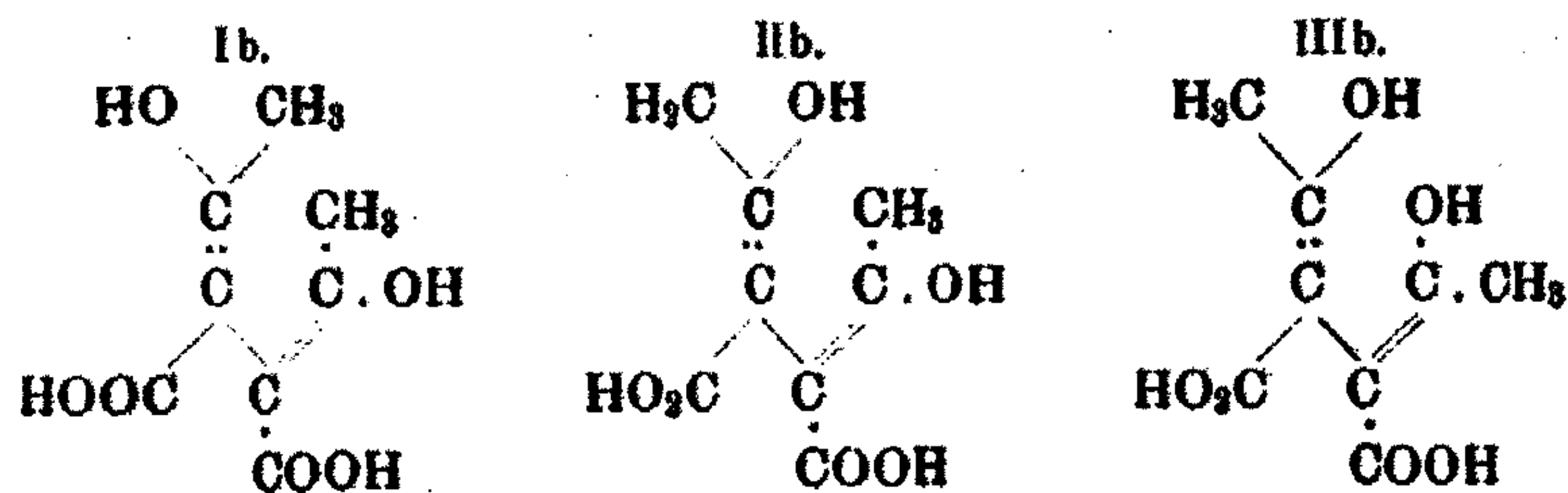
so muss sie die Isomerieverhältnisse der Weinsäuren zeigen.

2. Ist dagegen die Diacetbernsteinsäure dauernd eine zweifach ungesättigte Alkoholsäure, so muss sie in folgenden drei stereoisomeren Formen auftreten können:

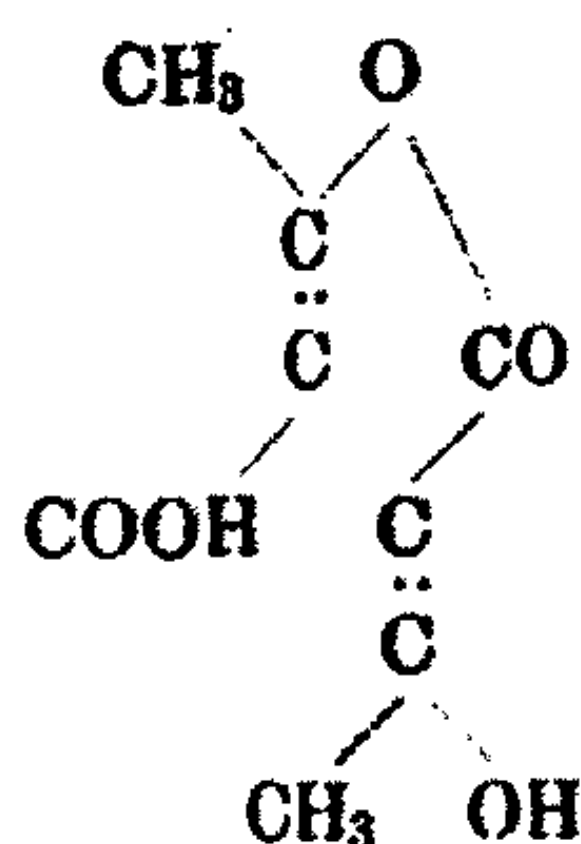


oder wenn man die eine Molekülhälfte um die = C—C= -Axe um 180° gedreht denkt:

<sup>1)</sup> Isomere Formen wären nur für den Fall denkbar, dass in den Keton-configurationen in Folge der Oscillationen die Drehung um die  $\text{C}-\text{C}$ -Axe aufgehoben sein sollte, sodass ein Uebergang der Rechts- und Linksformen A in die Rechts und Linksformen B nicht spontan stattfände. Es könnten dann die 1. und 2. Oscillationsgruppe isomere Verbindungen darstellen, die indessen mit Leichtigkeit in einander überführbar sein müssten.

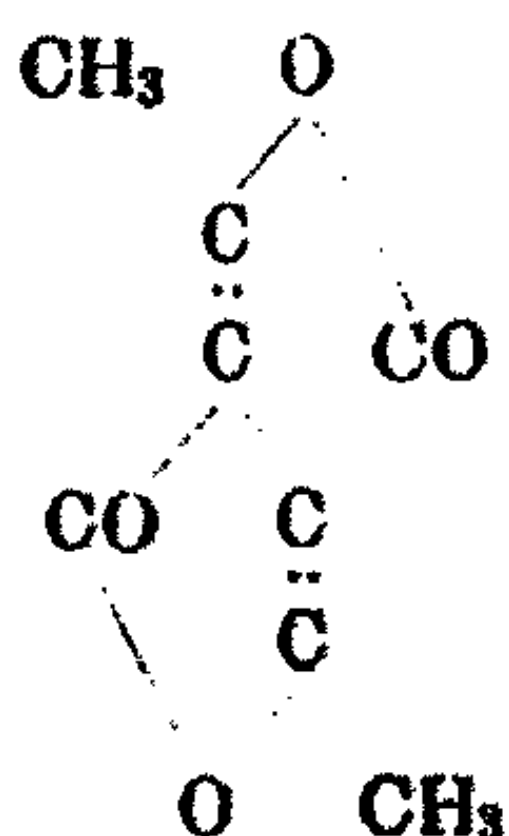


Diese drei Isomeren müssten sich, wie die Betrachtung der Formeln sofort erkennen lässt, scharf unterscheiden durch ihre verschiedene Fähigkeit resp. Unfähigkeit, in  $\gamma$ -Lactone und Carbopyrotritar-säure überzugehen. Während I weder der Lacton- noch der Furfuranbildung fähig ist wird II ein Monolacton der Formel

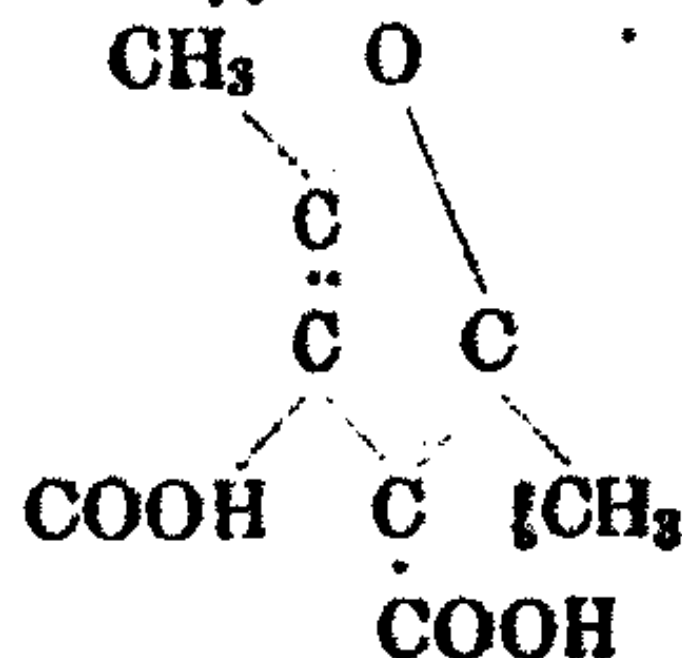


zu bilden vermögen.

Von III würde sich ein Dilacton der Formel



ableiten. III muss aber in der Configuration IIIb auch befähigt sein, ein Furfuranderivat, die Carbopyrotritar-säure zu liefern.



3. Betrachtet man die Diacetbernsteinsäure endlich als tautomere Verbindung im Sinne von Laar's Hypothese, so müssen ihr 6 Grenzphasen der intramolekularen Atombewegung zugeschrieben werden.



Die eben angeführten drei Carbinolformen und die Rechte-, Linke- und Mesoform der Ketonformel würden ähnlich, wie dies oben für die  $\alpha$ -alkylierten Acetessigester entwickelt worden ist, durch Oscillation in einander übergehen können.

Die Gewinnung von optisch-activen Diacetbernsteinsäuren resp. Diacetbernsteinsäureestern wäre in diesem Falle ausgeschlossen.

Die Existenz isomerer Diacetbernsteinsäuren wäre theoretisch nach dem oben in der Anmerkung Ausgeführten zwar denkbar, aber unwahrscheinlich.

Wir waren bemüht, aus dem bereits vorliegenden, von dem Einen von uns früher gewonnenen, experimentellen Material und durch neue Versuche eine Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten zu treffen.

#### Experimenteller Theil <sup>1)</sup>.

##### *Nebenprodukte bei der Darstellung des Diacetbernsteinsäureesters.*

Die Darstellung des Diacetbernsteinsäureesters geschieht nach den Erfahrungen des Einen von uns am zweckmässigsten in folgender Weise. In einer geräumigen Standflasche werden 23 Th. Natriumdraht mit 2 L absolutem, über Natrium getrocknetem Aether übergossen und dazu 130 Th. Acetessigester gegeben. Der abdestillirende Aether wird von Zeit zu Zeit in die Flasche zurückgegossen.

Es bildet sich ein dicker Brei von Natracetessigester. Um die letzten Antheile Natrium in Reaction zu bringen, ist es nöthig, die Masse häufig kräftig durchzuschütteln.

Ist alles Natrium verschwunden, so werden 110 g Jod in absolut ätherischer Lösung in kleinen Portionen unter gutem Schütteln zugefügt.

Die jetzt dünnflüssige Emulsion wird mit Wasser, das etwas Schwefligsäure oder Natriumthiosulfat enthält, geschüttelt.

Die abgehobene Aetherschicht hinterlässt beim Wegdampfen des Aethers einen öligen Rückstand, der zu einem steifen Krystallbrei erstarrt.

Die Krystalle werden durch Absaugen, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt.

Die Ausbeute an reinem Diacetbernsteinsäureester ist wechselnd. Sie beträgt durchschnittlich 40 pCt. der Theorie, wenn man sich mit den drei ersten Krystallisationen des Esters begnügt. Erhebliche

<sup>1)</sup> Einige der im Folgenden beschriebenen Versuche sind von Knorr und Scheidt bereits vor längerer Zeit ausgeführt worden. Es wird an den betreffenden Stellen der Antheil des Hrn. Max Scheidt hervorgehoben werden (cf. M. Scheidt, Inauguraldiss., Würzburg 1837).

Mengen bleiben in der Mutterlauge. Der Ester zeigt auch nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren keinen scharfen Schmelzpunkt <sup>1)</sup>).

|                                                     |        |
|-----------------------------------------------------|--------|
| Schmp. des aus Alkohol krystallisirten Esters . . . | 85—88° |
| » » » Eisessig » » » » . . .                        | 86—89° |

Die Mutterlauge des festen Esters stellt einen rothbraunen Syrup dar, der, wie die sorgfältige Untersuchung gezeigt hat, im Wesentlichen aus einem Gemenge von Acetessigester mit Diacetbernsteinsäureester besteht.

Bei einem Versuch, bei dem 130 g Acetessigester 23 g Natrium und 110 g Jod zur Verwendung kamen und bei dem die ätherische Lösung des Reactionproductes zur Vermeidung secundärer Reactionen nur mit Wasser, nicht mit schwefliger Säure <sup>2)</sup> ausgeschüttelt wurde, betrug die Ausbeute an Diacetbernsteinsäureester (3 Krystallisationen) rund 50 g, die Menge der öligen Mutterlauge rund 60 g.

Die Mutterlauge enthielt ca. 7 g eines in Alkali unlöslichen dicken Oeles, das nach dem Ergebniss der Verseifung keinen Carbopyrotritar-säurediäthylester enthält und dessen Natur wir nicht aufgeklärt haben. Die Hauptmasse ist in Alkali löslich und liefert bei der fractionirten Destillation 4 Producte: Acetessigester, Carbopyrotritar-säurediäthylester, Pyrotritar-säureester und Isocarbopyrotritar-säureester, die mit aller Schärfe identificirt werden konnten. Die letzten drei Körper fehlen, wie durch besondere Versuche mit Sicherheit festgestellt werden konnte, in der ursprünglichen Mutterlauge. Sie verdanken ihre Entstehung also der Zersetzung des Diacetbernsteinsäureesters, der bei der Destillation bekanntlich diese 3 Producte erzeugt.

Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert also keinerlei Anhaltspunkte dafür, dass bei der Einwirkung von Jod auf Natracetessigester neben dem bei 85—89° schmelzenden Diacetbernsteinsäureester isomere Ester ertstehen.

*Versuche zur Zerlegung des Diacetbernsteinsäureesters in isomere Ester und active Componenten.*

Diacetbernsteinsäureester vom Schmp. ca. 85° (einmal umkrystallisirter Ester) wurde aus alkoholischer Lösung durch Wasser fractionirt gefällt. Es wurden so drei Fractionen erhalten, die durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin weiter in je zwei Theile zerlegt wurden. Die 3 Haupt- und 6 Unterfractionen zeigten gleiche Krystallform <sup>3)</sup> und nur geringe Abweichungen im Schmelzpunkt. Sie schmolzen un-

<sup>1)</sup> cf. M. Scheidt, Inaug.-Diss., Würzburg 1887, S. 22, und Nef, Ann. d. Chem. 266, 88.

<sup>2)</sup> Bei anderen Versuchen, bei denen die ätherische Lösung des Reactionproductes mit schwefliger Säure zur Entfernung freien Jods ausgeschüttelt worden war, konnte Carbopyrotritar-säurediäthylester in der Mutterlauge des Diacetbernsteinsäureesters nachgewiesen werden.

<sup>3)</sup> s. Nef, Ann. d. Chem. 266, 88.



scharf um ca. 85° in dem Intervall von 82—89°. Dies Resultat macht es unwahrscheinlich, dass die Substanz ein Gemenge von isomeren Estern darstellt.

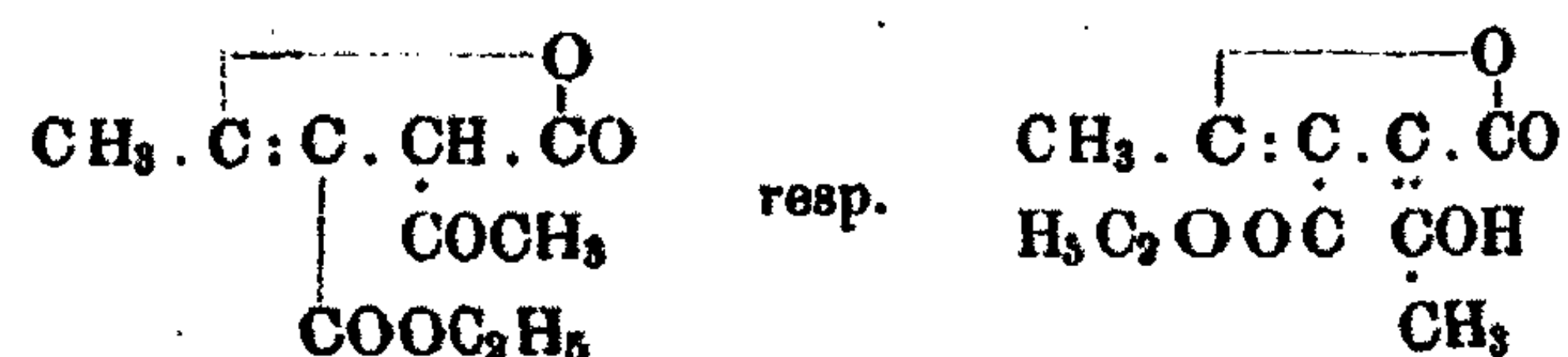
Salze mit activen Basen bildet der Diacetbernsteinsäureester nicht. Wir versuchten deshalb, optisch-activen Ester durch Einwirkung von *Penicillium glaucum*, *Potritis cynerea* und *Saccharomyces ellipsoideus* auf die wässrige Aufschwemmung des inactiven Esters, der bei den *Saccharomyces*-culturen etwas Alkohol zugesetzt war, zu gewinnen. Als Nährsalze kamen theils Hefenaschen-, theils Cigarrenaschenabsud zur Anwendung. Einzelnen Culturen wurde etwas steriler Fleischextract zugesetzt, um ein kräftiges Wachsthum der Organismen zunächst hervorzurufen.

Bei keinem dieser Versuche konnte die Bildung optisch-activer Substanzen beobachtet werden. Freilich war keine Aufzehrung des Esters durch die Pilze sicher zu bemerken<sup>1)</sup>, sodass unsere negativen Resultate nicht als Beweis gegen die racemische Natur des Diacetbernsteinsäureesters angesehen werden können.

Ein unzweideutiges Resultat lieferten dagegen die später zu beschreibenden Spaltungsversuche mit der Isocarbopyrotritisäure.

*Umwandlung des Diacetbernsteinsäureesters beim Erhitzen.*

Wie früher bereits mitgetheilt, spaltet Diacetbernsteinsäureester beim Erhitzen Alkohol ab unter Bildung des Isocarbopyrotritisäureesters der Formel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, der sich bei näherer Untersuchung als  $\gamma$ -Lacton der Diacetbernsteinsäure erwiesen hat.



Daneben entsteht je nach den Versuchsbedingungen in grösserer oder kleinerer Menge ein öliges in Alkalien unlösliches Nebenproduct, das als ein Gemenge von Carbopyrotritisäurediäthylester und Pyrotritisäureester erkannt wurde<sup>2)</sup>. Die beiden Ester wurden durch fractionirte Destillation getrennt und durch die Analyse und den Schmelzpunkt der durch Verseifung daraus gewonnenen Säuren identificirt.

<sup>1)</sup> Beobachtungen nach dieser Richtung wurden für *Penicillium glaucum* sowohl mikroskopisch mit der feuchten Kammer als makroskopisch durch mehrwöchentliche Beobachtung soharfrandig geschnittener Flecken einer *Penicillium*-Decke angestellt, die auf mit Hefenaschenabsud befeuchtetem Diacetbernsteinsäureester im Thermostaten lagen. Wir wurden bei diesen Versuchen durch Hrn. Prof. M. Büsgen in freundlichster Weise unterstützt, wofür wir demselben unseren herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> s. M. Scheidt, l. c.



Das Mengenverhältniss der Reactionproducts schwankt erheblich bei veränderten Versuchsbedingungen <sup>1)</sup>. Unreiner oder feuchter Diacetbernsteinsäureester liefert schlechte Ausbeute an Isocarbopyrotritaräureester. Auch ist es unvortheilhaft, grössere Mengen Diacetbernsteinsäureester auf einmal zu verarbeiten. Es wird im Folgenden gezeigt werden, dass Alkohol bei 180° den Isocarbopyrotritaräureester in Diacetbernsteinsäureester zurückverwandelt. Beim Erhitzen grösserer Mengen Diacetbernsteinsäureester kann wahrscheinlich der Alkohol nicht rasch genug abdestilliren; es findet vorübergehend Rückbildung des Esters und in Folge dessen vermehrte Krzeugung von Furfuranderivaten in der Nebenreaction statt. Ganz reiner und trockner Diacetbernsteinsäureester muss etwa 20 Minuten auf 210–230° erhitzt werden, um vollständig umgewandelt zu werden. Die Ausbeute beträgt bei Verarbeitung von Mengen bis zu 25 g 80 pCt. der Theorie. Die Trennung des Esters von den mitentstandenen Furfuranderivaten gelingt leicht durch Ausschütteln der Lösung in kalter verdünnter Natronlauge mit Aether.

*Darstellung des Isocarbopyrotritaräureesters <sup>1)</sup> aus Diacetbernsteinsäureester mit alkoholischem Kali.*

Erwärmt man Diacetbernsteinsäureester mit alkoholischem Kali (enth. 1 Molekül Kaliumäthylat) auf dem Wasserbade, so beginnt nach einigen Minuten die Ausscheidung des Kalisalzes des Isocarbopyrotritaräureesters.

Der aus dem Kalisalz befreite Ester zeigt den Schmp. 110°. Die Ausbeute beträgt unter den angegebenen Bedingungen 40–45 pCt. der Theorie. Als Nebenproduct entsteht viel Kaliumcarbonat, weitere Nebenproducte blieben unberücksichtigt.

*Umwandlung des Isocarbopyrotritaräureesters in Diacetbernsteinsäureester durch Alkohol bei höherer Temperatur. <sup>1)</sup>*

Erhitzt man die alkoholische Lösung des Isocarbopyrotritaräureesters 1–2 Stunden auf 180° so hinterlässt der Alkohol beim Verdunsten eine ölige, rasch erstarrende Substanz, die aus Aether und Eisessig umkrystallisirt unscharf bei 88–89° schmilzt und die Zusammensetzung des Diacetbernsteinsäureesters zeigt.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>.

|      |                    |         |
|------|--------------------|---------|
|      | Procents: C 55.81, | H 6.98. |
| Gef. | » * 55.91,         | » 6.98. |

*Constitution der Isocarbopyrotritaräure <sup>2)</sup>.*

Der eine von uns hat früher unentschieden gelassen, ob die Isocarbopyrotritaräure als  $\gamma$ -Lacton der Diacetbernsteinsäure oder als Pentamethylenderivat aufzufassen sei.

<sup>1)</sup> M. Scheidt, l. c.

<sup>2)</sup> Man vergleiche W. Wislicenus diese Berichte 22, 889–890.

Wir suchten diese Frage durch ein genaueres Studium der Salze zu entscheiden.

Die Analyse dieser Salze berechtigt uns zu der Annahme, dass die Isocarbopyrotritar säure entsprechend der Lactonformel beim Erhitzen mit Alkalilauge aufgespalten wird unter Bildung von Salzen einer Diacetbernsteinsäure, welche aber in freiem Zustande nicht beständig ist, sondern spontan in ihr Monolacton<sup>1)</sup>, die Isocarbopyrotritar säure, übergeht.



Die Alkalisalze der Diacetbernsteinsäure werden in folgender Weise bereitet: die Isocarbopyrotritar säure wird ca. eine Minute lang mit starker Alkalilauge gekocht. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Die abgepressten Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei stets eine geringe Abspaltung von Alkalicarbonat zu bemerken ist.

<sup>1)</sup> Der Isocarbopyrotritar säureester ist entsprechend als Lacton der Diacetbernsteinsäure anzusehen. Es ist uns indessen nicht gelungen die Salze dieser Estersäure rein darzustellen. Die kalt bereiteten Salze stehen ihrer Zusammensetzung nach der Formel  $C_{10}H_{11}O_5M_1$  näher als der Formel  $C_{10}H_{13}O_5M_1$ , der Ester vermag danach ohne Aufspaltung der Lactongruppe Salze zu bilden, die den Acetessigestersalzen analog constituirt sind.

Die Aufspaltung des Lactonringes durch Erwärmen mit Alkalien scheint nicht ohne gleichzeitige Verseifung der Estergruppe zu gelingen. Die Analyse weist [darauf hin, dass die von uns kalt bereiteten und aus Methylalkohol umkrystallisirten Präparate in der Mehrzahl Gemenge von Salzen der Diacetbernsteinsäure und ihres Lactons waren. Damit steht die Beobachtung im Einklang, dass der Ester aus seiner Lösung in Alkalien durch andauerndes Einleiten von Kohlensäure nur theilweise, durch Mineralsäure vollständig ausgefällt werden kann.

#### Analysen der Natriumsalze:

Ber. für  $C_{10}H_{11}O_5Na$  Proc.: C 51.28, H 4.70, Na 9.8.

» »  $C_{10}H_{13}O_5Na$  » » 47.65, » 5.16, » 9.17.

Gef. » » 51.17, 50.80, 50.80, 49.8, 49.91, 49.7, 49.23, 46.28.

» » H 5.58, 5.54, 4.81, 5.15, 5.11, 5.16, 5.33, 4.64.

» » Na 9.66, 9.20, 9.12.

#### Analyse der Kalisalze:

Ber. für  $C_{10}H_{11}O_5K$  Procente: C 48.0, H 4.4, K 15.6.

» »  $C_{10}H_{13}O_5K$  » » 44.78, » 4.85, » 14.56.

Gef. » » 47.87, 47.33, 46.65, 46.62, 46.44.

» » H 4.6, 4.43, 4.8, 4.75.

» » K 15.61, 15.58.



Das Natronsalz stellt glänzende weisse Schuppen, das Kalisalz Nadelchen dar.

Die Salze geben weder im Vacuum noch bei 100° Wasser ab. Beim Stehen an der Luft färben sie sich allmählich, rascher beim Erhitzen, gelb und enthalten dann Alkalicarbonat.

Analyse des Natriumsalzes:

|                            |                   |             |          |
|----------------------------|-------------------|-------------|----------|
| Ber. für $C_8H_8O_6Na_2$ : | Procente C 39.02, | H 3.2,      | Na 18.7. |
| » » $C_8H_8O_6Na_2$ :      | » » 42.10,        | » 2.63,     | » 20.15. |
| Gef. » »                   | » 38.8, 38.1,     | » 3.9, 3.5, | » 18.71. |

Analyse des Kalisalzes:

|                           |                  |        |          |
|---------------------------|------------------|--------|----------|
| Ber. für $C_8H_8O_6K_2$ : | Procente C 34.5, | H 2.9, | K 28.05. |
| » » $C_8H_8O_6K_2$ :      | » » 36.9,        | » 2.7, | » 30.0.  |
| Gef. » »                  | » 34.0,          | » 2.9, | » 28.3.  |

Die Salze der Diacetbernsteinsäure zerfallen beim Kochen ihrer wässrigen Lösung ebenso wie die Isocarbopyrotritarssäure<sup>1)</sup> unter Bildung von Acetylaceton.

Die hypothetische Diacetbernsteinsäure ist also charakterisirt durch ihre Neigung, ein Monolacton zu bilden, und durch die leichte Spaltbarkeit in Kohlensäure und Acetylacton. Sie weicht in ihrem Verhalten also ganz wesentlich von der Diacetbernsteinsäure ab, welche der eine von uns früher<sup>2)</sup> aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Verseifen mit conc. Natronlauge gewonnen hat.

Jene Säure zeigte keine Neigung zur Lactonbildung, erwies sich beständig gegen kochendes Wasser, zersetzte sich um ca. 160° unter Gasentwicklung und gab mit Eisenchlorid keine Farbenreaction<sup>3)</sup>.

Die Diacetbernsteinsäure scheint demnach in zwei isomeren Formen aufzutreten, von denen die unbeständige, die wir in der Folge als  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure bezeichnen wollen, nur in Form der Salze und des Monolactons gefasst werden konnte.

Neben dieser Isomerie scheint uns die Thatsache besonders bemerkenswerth, dass das Monolacton der  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure keine Neigung zeigt in ein Dilacton überzugehen, was nach dem Verhalten gesättigter Lactonsäuren zu erwarten war<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 164.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 171.

<sup>3)</sup> Bei der theoretischen Bedeutung dieser Isomerie hielten wir es für nöthig die früheren Versuche zu controlliren. Wir konnten die früheren Beobachtungen Knorr's in allen Punkten bestätigen. Aus 40 g Diacetbernsteinsäureester erhielten wir bei einem nach den früheren Angaben angestellten Versuch 5 g reine  $\alpha$ -Diacetbernsteinsäure vom Schmp. ca. 160°. Die erneute Analyse bestätigte die Formel  $C_8H_{10}O_6$ . Die reine Säure wird durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Carbopyrotritarssäure verwandelt. Dieser wichtige Versuch war früher nur mit der rohen Säure angestellt worden.

<sup>4)</sup> Fittig und Hjelt, Ann. d. Chem. 216, 65.



Weder beim Erhitzen des Monolactone noch beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure konnten wir ein Dilacton gewinnen.

Beim Erhitzen wird wie früher gezeigt<sup>1)</sup>, Kohlensäure abgespalten. Mit conc. Schwefelsäure erwärmt, verwandelt sich die Isocarbopyrotritarensäure glatt in Carbopyrotritarensäure.

Andere wasserentziehende Mittel (Chlorzink, Phosphorpentoxyd) bleiben bei mässiger Wärme ohne Einwirkung und veranlassen bei hoher Temperatur Verharzung.

Ein Versuch die Isocarbopyrotritarensäure in optisch active Componenten zu spalten

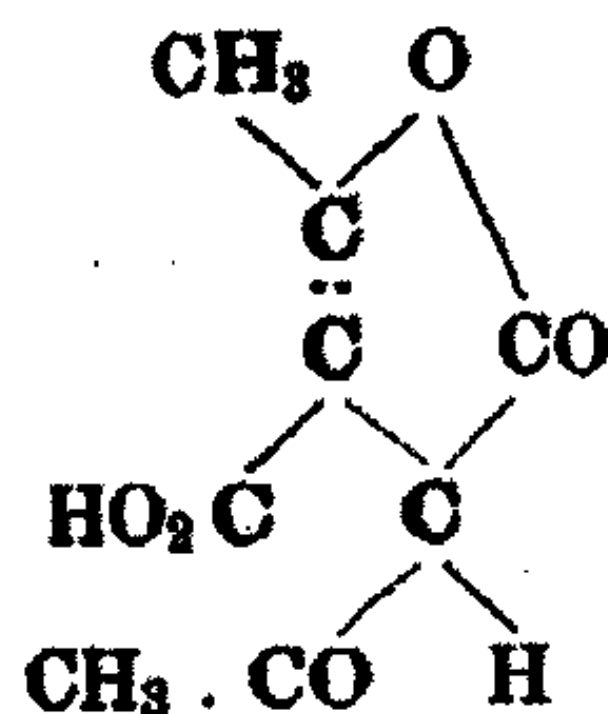
führte zu einem negativen Resultat. Wir stellten unter Benutzung der von Liebermann<sup>2)</sup> gemachten Erfahrungen das Strychninsalz der Isocarbopyrotritarensäure in einer Reihe von Fractionen dar.

Unsere Präparate zeigten alle gleiche Krystallform (Nadelgruppen), schmolzen gleichzeitig bei 227—228° und waren nach der Formel  $C_8H_8O_5$ , Str zusammengesetzt.

Analyse: Ber. Procente: N 5.4,  
Gef. » » 5.34.

Die aus den verschiedenen Fractionen in Freiheit gesetzte Säure erwies sich in alkoholischer Lösung stets als inactiv.

Dies Resultat spricht gegen die oben unter I discutirte Annahme der Ketonnatur der Isocarbopyrotritarensäure



*Anhang.*

Einige weitere mit dem Isocarbopyrotritarensäureester angestellte Versuche, welche keine besondere Bedeutung für die Constitutionsfrage des Diacetbernsteinsäureesters gewonnen haben, wollen wir ganz kurz als Anhang registriren.

Das *Moleculargewicht* des Esters, nach der Gefrierpunktmethode mit Eisessig als Lösungsmittel bestimmt, wurde 198 und 200 gefunden; ber. für  $C_{10}H_{12}O_5$  212.

Brom wird von dem Ester in Schwefelkohlenstoff nicht addirt.

Beim Eintragen des Esters in reines Brom bei 0° entweicht nach kurzer Zeit viel Bromwasserstoff und es resultirt nach dem Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 165.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 247.

destillieren des Broms im Vacuum ein *Dibromsubstitutionsproduct* der Formel  $C_{10}H_{10}Br_2O_6$ , das in Wasser unlöslich ist und aus Alkohol in glänzenden Schuppen vom Schmp.  $122^\circ$  anschießt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}Br_2O_6$ .

Procente: C 32.43, H 2.8, Br 43.24.

Gef. » » 31.95, 32.54, » 2.88, 2.85, » 43.2, 43.4.

Rothe, rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1.54 verwandelt den Ester in ein *Nitroderivat* von der Formel  $C_{10}H_{11}O_5NO_3$  und dem Schmp.  $58-59^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}O_5NO_3$ .

Procente: C 46.69, H 4.28, N 5.45.

Gef. » » 46.89, » 4.39, » 5.7.

Die gleiche Substanz resultirt in guter Ausbeute, wenn gasförmige salpetrige Säure in eine ätherische Suspension des Esters geleitet wird. Binnen 10 bis 15 Minuten tritt Lösung ein. Der durch gelöste salpetrige Säure tiefgrün gefärbte Aether wird in der Kälte verdunstet. Der Rückstand ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein.

Die Nitroverbindung löst sich mit gelbrother Farbe unter gleichzeitiger Zersetzung in Alkali.

Zum Vergleich wurde auch der *Diacetbernsteinsäureäther* mit rauchender Salpetersäure und in ätherischer Aufschwemmung mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Es konnte in beiden Fällen eine alkalilösliche, feste Verbindung vom Schmp.  $55^\circ$  isolirt werden, die in farblosen, centimeterlangen plattigen Säulen aus Alkohol anschießt.

Die Analyse deutet auf die Formel  $C_9H_{11}NO_3$ .

Analyse: Ber.  $C_9H_{11}NO_3$ .

Procente: C 50.70, H 5.2, N 6.5.

Gef. » » 50.50, » 5.5, » 6.6.

Die Substanz zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht.

Durch Einwirkung von *Ammoniak*<sup>1)</sup> auf Isocarbopyrotritaräureester entstehen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Producte.

Beim Erwärmen des Esters mit essigsaurem Ammoniak in Eisessiglösung resultirte eine Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei  $220-221^\circ$  schmilzt, die Fichtenspahnreaction der Pyrrole nicht zeigt und nach dem Ergebniss der Analyse nach der Gleichung



entstanden zu sein scheint.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO_4$ .

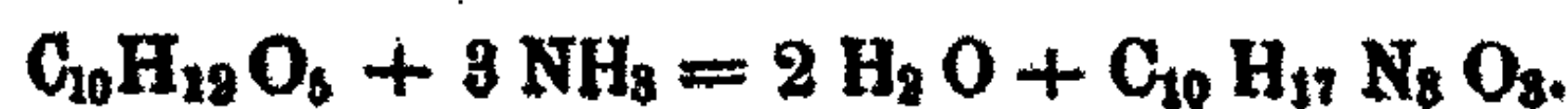
Procente: C 56.87, H 6.16, N 6.63.

Gef. » » 56.53, » 5.94, » 6.65.

<sup>1)</sup> M. Scheidt, l. c.

Bei der Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak in der Kälte entsteht aus dem Isocarbopyrotritar säureester eine Verbindung, welche aus Wasser umkrystallisirt, bei 260° unter Zersetzung schmilzt.

Sie zeigt die Pyrrolreaction nicht, ist löslich in Alkali und entwickelt mit Natronlauge erwärmt Ammoniak. Die Analyse deutet auf folgenden Reactionsverlauf



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 52.86, H 7.48, N 18.5.

Gef. » » 52.59, « 7.57, » 18.44.

Unsymmetrisches *Diphenylhydrazin* reagirt mit Isocarbopyrotritar säureester beim Kochen in Eisessiglösung unter Bildung einer Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 187° darstellt. Die Ergebnisse der Analyse lassen nicht entscheiden, ob das erwartete Dihydrazonehydrazid der Diacetbernsteinsäure vorliegt.



Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$



Procente: C 75.82, H 6.05, N 11.54.

Gef. » » 75.08, 74.79, 74.7, 74.81, 74.52.

» » H 6.0, 6.3, 6.3, 6.2, 6.3.

» » N 12.4, 12.3, 12.1.

Die Verbindung wird von Alkali und conc. Salzsäure weder in der Kälte, noch bei kurzem Kochen verändert.

In conc. Schwefelsäure löst sie sich farblos und zeigt auf Zusatz von conc. Salpetersäure zu dieser Lösung eine königsblaue Färbung, die rasch durch Grün in Schmutziggelb übergeht.

Angefügt sei hier schliesslich die wiederholt bestätigte Beobachtung, dass sowohl die Carbopyrotritar säure als ihr Ester und ihr niedrig schmelzendes Destillationsproduct beim längeren Aufbewahren unter Abgabe von Essigsäure zerfliessen.

Diese freiwillige Zersetzung tritt um so langsamer ein, je reiner und trockner die Präparate sind.

#### *Discussion des experimentellen Materials.*

Die theoretisch wichtigsten Ergebnisse der Arbeiten über den Diacetbernsteinsäureester lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Bei der Behandlung des Natracetessigesters mit Jod entsteht nur ein Diacetbernsteinsäureester.



2. Die Diacetbernsteinsäure tritt in zwei isomeren Formen auf. Die beständige Form ( $\alpha$ -Säure) entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester beim Verseifen mit kalter conc. Natronlauge.

Die unbeständige Form ( $\beta$ -Säure) kann nur in Form der Salze und des Monolactons (Isocarbopyrotritorsäure) gefasst werden.

Der Ester dieses Monolactons (Lacton der Diacetbernsteinsäure) entsteht beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters neben Furfurderivaten und beim Verseifen desselben mit alkoholischem Kali.

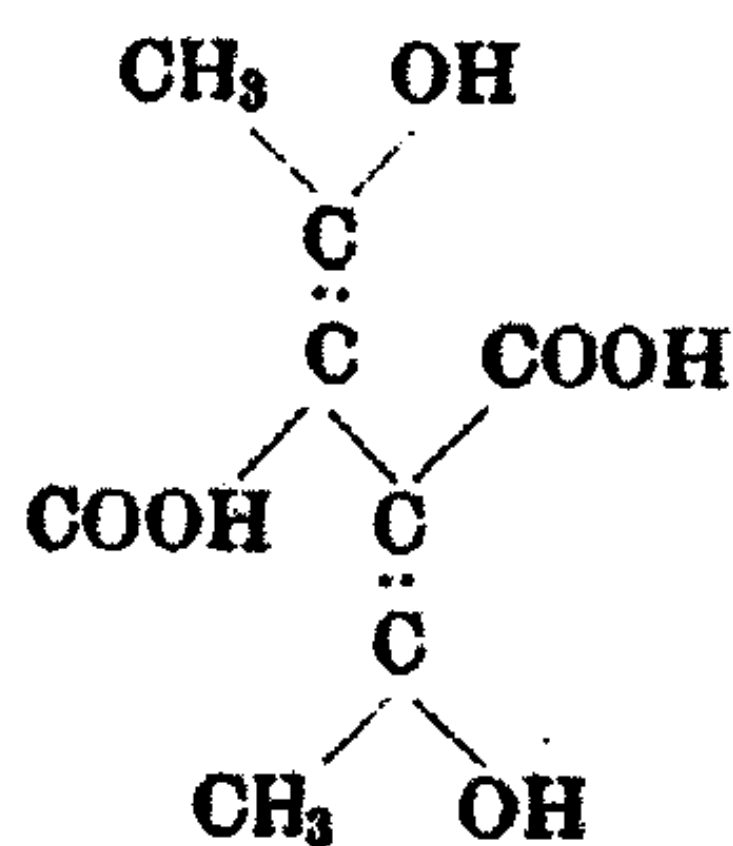
3. Sowohl  $\alpha$ -Diacetbernsteinsäure als auch das Lacton der  $\beta$ -Säure werden durch conc. Schwefelsäure in Carbopyrotritorsäure (Dimethylfurfurandicarbonsäure) verwandelt.

4. Durch Erhitzen mit Alkohol wird der Lactonsäureester der  $\beta$ -Säure in Diacetbernsteinsäureester zurückverwandelt.

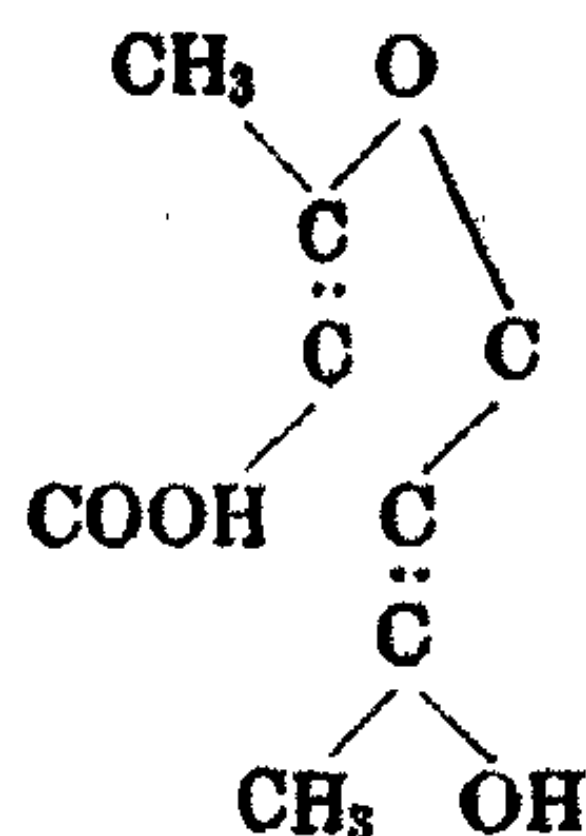
5. Das Lacton der  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure lässt sich nicht in optisch-active Componenten spalten.

6. Von allen genannten Producten liefert nur der Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak und primären Aminen glatt Pyrrol-derivate.

Diese Resultate machen es überaus wahrscheinlich, dass die unbeständige  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure die Configuration

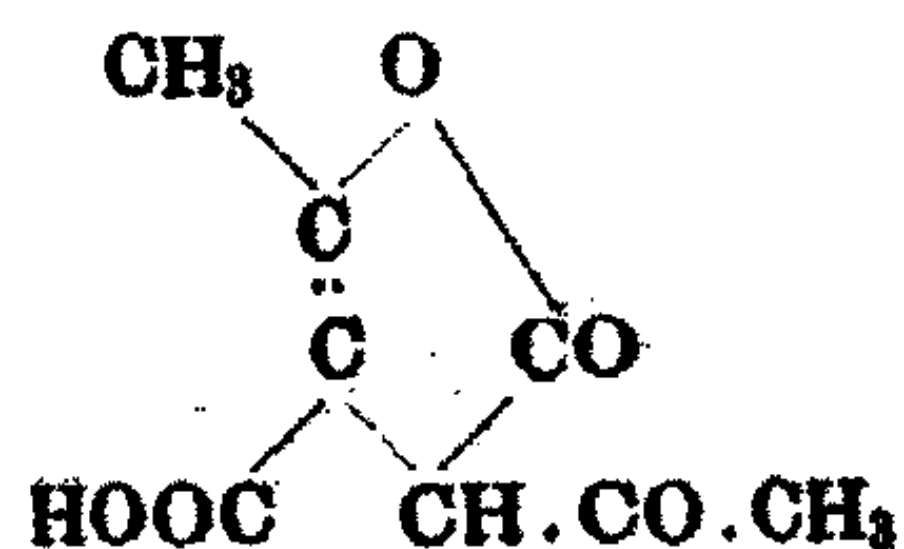


(cf. Theor. Theil, Hypothese 2, Formel II) besitzt. Diese Formel erklärt die Fähigkeit der Säure, spontan in das Monolacton, die Isocarbopyrotritorsäure, überzugehen



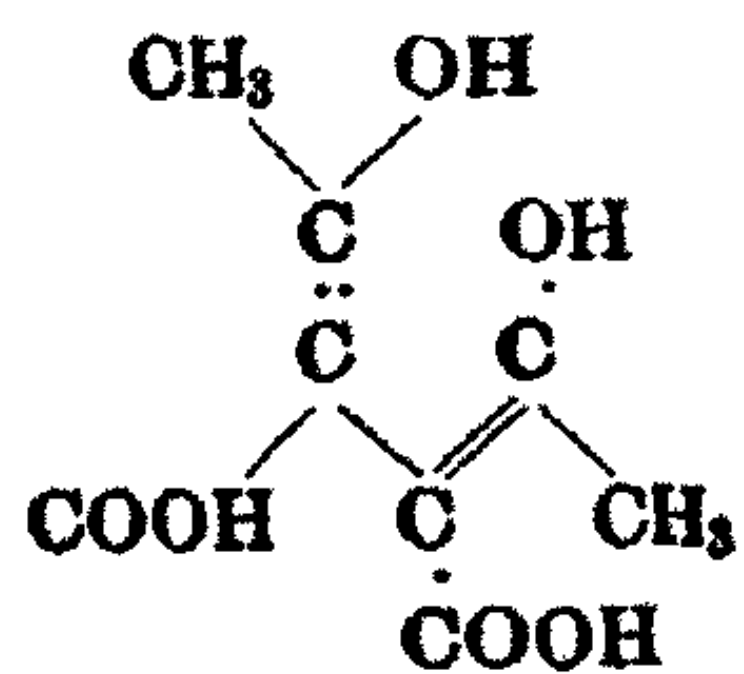
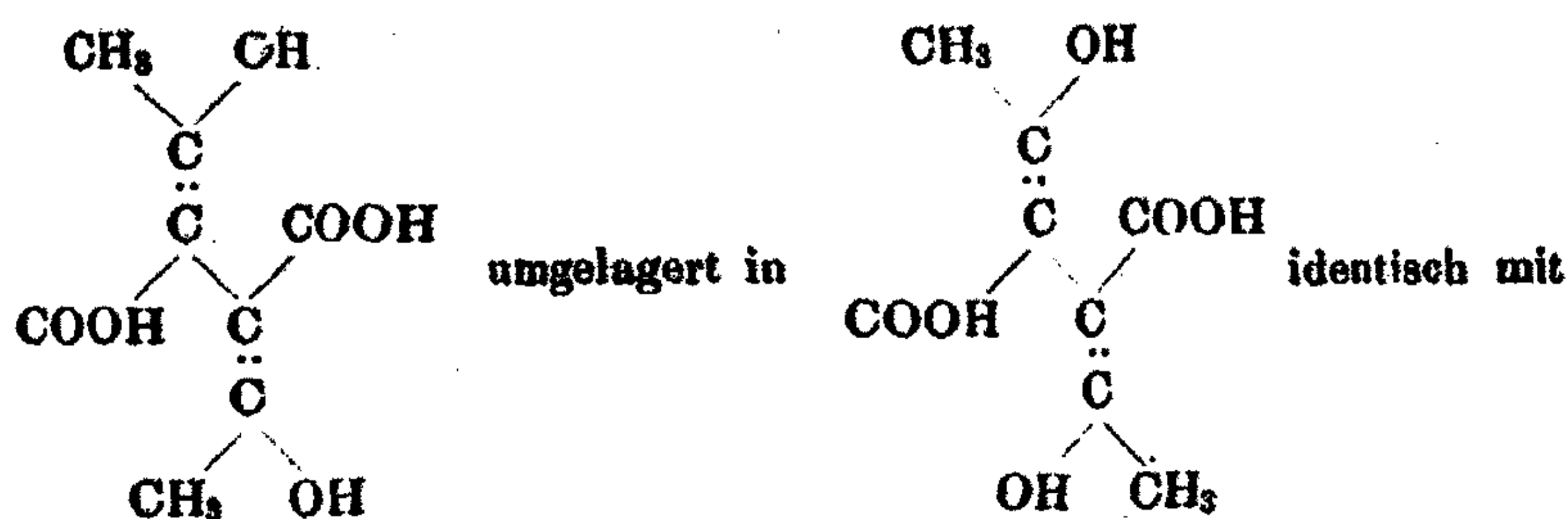
\*) Ebenso bilden Isocarbopyrotritorsäureester und Diacetbernsteinsäureester mit conc. Schwefelsäure Ester der Carbopyrotritorsäure.

und die Unfähigkeit zur spontanen Dilactonbildung. Sie erklärt weiter die Einheitlichkeit des Strychninsalzes, mit der die Concurrrenzformel der Isocarbopyrotritar Säure,

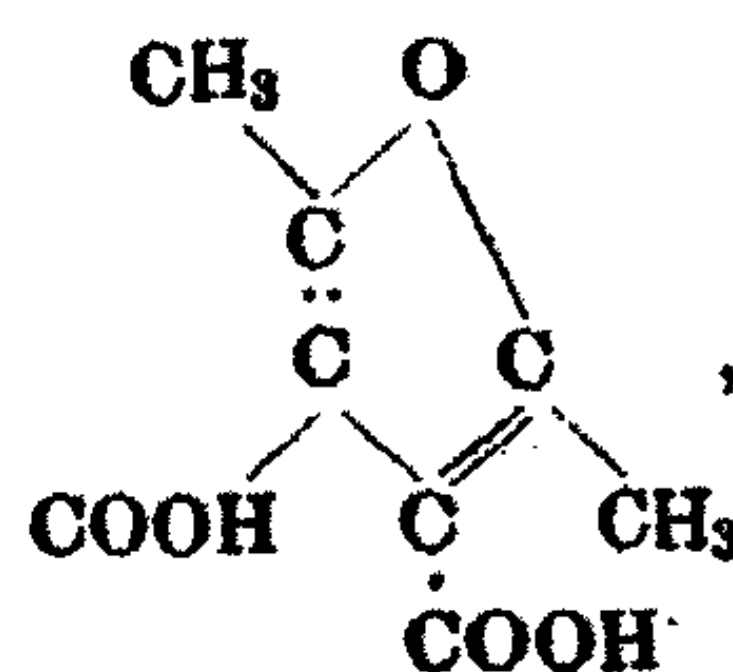


unvereinbar ist.

Die Umwandlung der Isocarbopyrotritar Säure in die Carbopyrotritar Säure in der Wärme ist so zu erklären, dass die  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure durch Schwefelsäure umgelagert wird in die  $\gamma$ -Configuration (of. Theor. Theil, Hypothese 2, Formel III).



welche leicht Carbopyrotritar Säure,

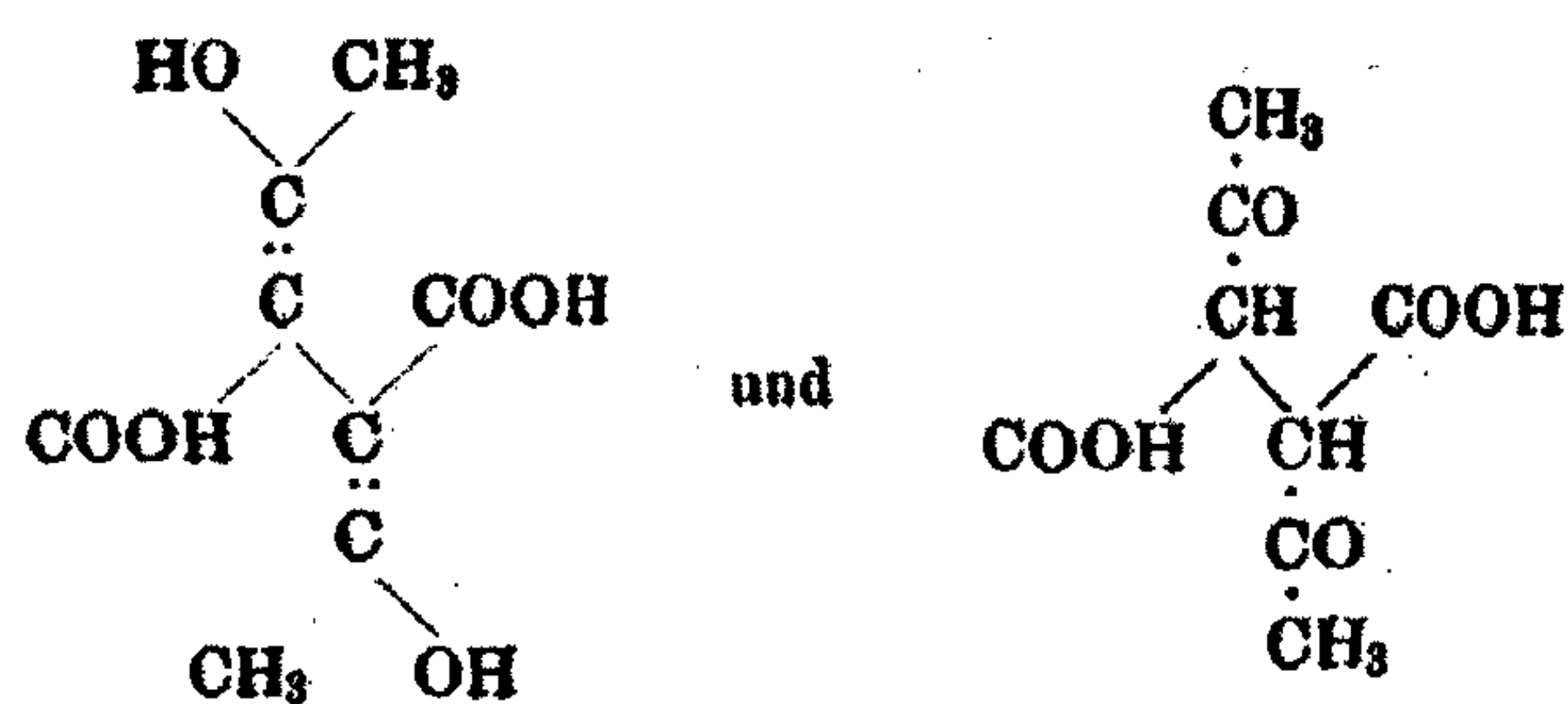


bilden kann.

Die  $\gamma$ -Configuration müsste auch zur Bildung eines Dilactons befähigt sein.

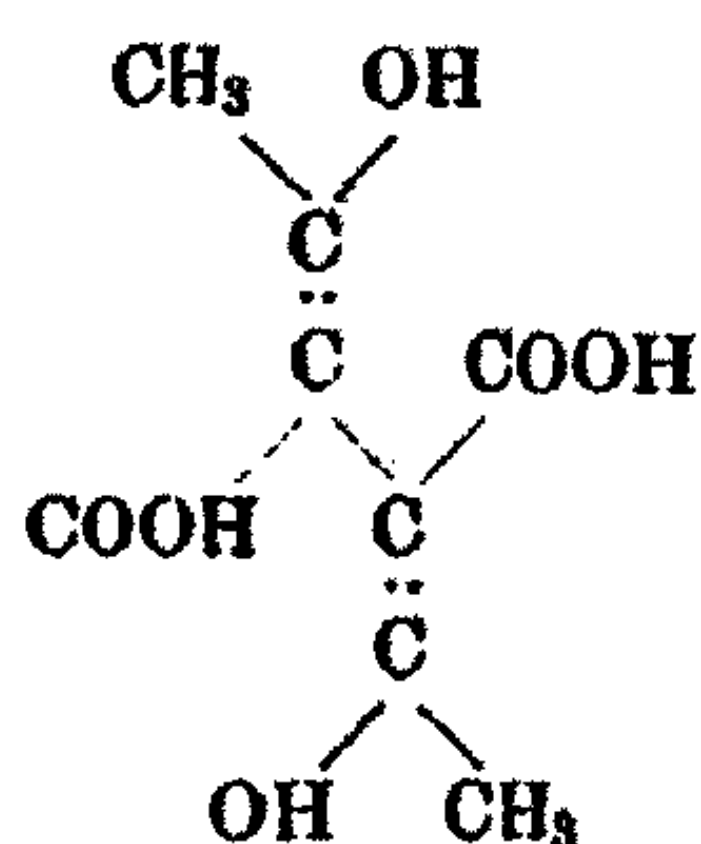
Bei der grossen Tendenz zur Bildung des Furfuraringes würde das Ausbleiben der Dilactonbildung indessen nicht befremden können.

Für die isomere beständige  $\alpha$ -Diacetbernsteinsäure bleibt die Wahl zwischen den Formeln



(Theor. Theil, Hyp. 2, Formel I.) (Theor. Theil, Hypothese 1.)

Im ersten Fall wäre sie mit der  $\beta$ -Säure stereoisomer, im zweiten strukturisomer. Beide Formeln illustrieren die Unfähigkeit zur spontanen Lactonbildung. Bei der Umwandlung in Carbopyrotritar Säure ist ebenfalls Umlagerung in die Configuration ( $\gamma$ -Configuration)



anzunehmen.

Die Ketonformel würde eine Structurisomerie der beiden Diacetbernsteinsäuren der Art voraussetzen, wie sie von Claisen für die beiden Formen des Tribenzoylmethans<sup>1)</sup>, des Dibenzoylaceton<sup>1)</sup> und des Formylphenyläthers angenommen wird.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten wird vielleicht durch den Versuch der Spaltung der  $\alpha$ -Diacetbernsteinsäure in active Componenten zu treffen sein.

Ueber die Configuration des Diacetbernsteinsäureesters lässt sich aus dem vorliegenden Material eine bestimmte Vorstellung mit Sicherheit nicht ableiten. Es lassen sich aus dem Diacetbernsteinsäureester unter gewissen Verhältnissen, wie gezeigt worden ist, Derivate von ungesättigter Configuration, wie z. B. Isocarbopyrotritar Säure und Furfurankörper gewinnen. Es erscheint uns aber auf keinen Fall erlaubt, die Vorstellungen über eines dieser Derivate sofort auf den Diacetbernsteinsäureester zu übertragen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 114.

<sup>2)</sup> Noch weniger lassen sich aus den Ergebnissen bei den Diacetbernsteinsäuren Schlüsse auf die Formel des Acetessigesters ziehen.



Wir betrachten unsere Versuche über den Diacethernsteinsäureester deshalb nicht für abgeschlossen.

Zu dieser ersten Mittheilung sehen wir uns durch den Umstand veranlasst, dass die veränderte Lebensstellung des Einen von uns (Haber) uns an der gemeinschaftlichen Fortsetzung der Arbeit hindert. Die Untersuchung wird von dem andern von uns weitergeführt und auf den Dibenzoylbernsteinsäureester und den Aethylacetylbernsteinsäureester ausgedehnt werden.

217. L. Knorr und M. Scheidt<sup>1)</sup>: Notiz über das Verhalten des Dibenzoylbernsteinsäureesters beim Erhitzen.

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das eigenthümliche Verhalten des Diacethernsteinsäureesters beim Erhitzen, wobei unter Austritt von Alkohol Isocarbopyrotritar säureester<sup>2)</sup> entsteht, gab uns Veranlassung, den Dibenzoylbernsteinsäureester<sup>3)</sup> in gleicher Richtung zu untersuchen.

Wir stellten diesen Ester aus dem Benzoylessigester nach dem Verfahren dar, das sich bei der Bereitung des Diacethernsteinsäureesters<sup>4)</sup> aus Acetessigester bewährt hat.

Erhitzt man den Dibenzoylbernsteinsäureester auf 270—290°, so destillirt Alkohol ab.

Die Reaktionsmasse scheidet beim Auskochen mit Alkohol einen gelben, in hübschen Nadeln krystallisirenden Körper aus, der sich am besten aus Acetessigester umkrystallisiren lässt. Schmp. 288—289°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{10}O_4$ .

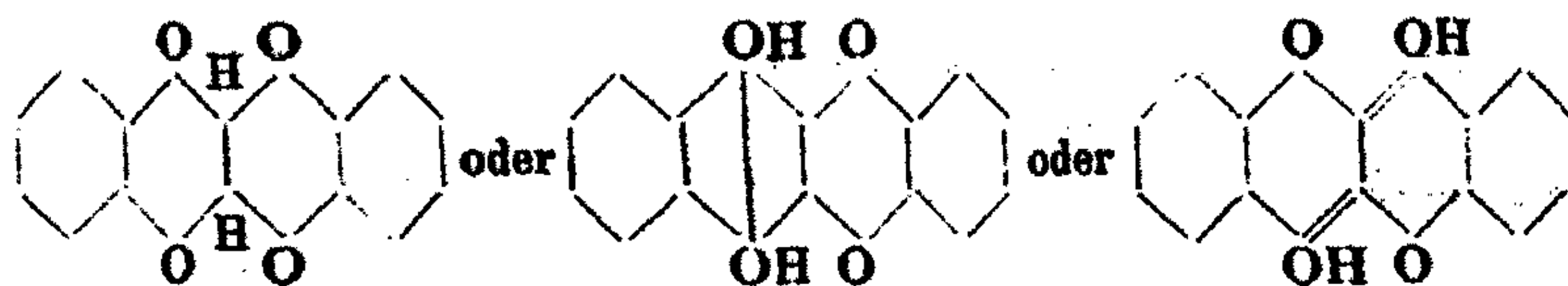
Procente: C 74.48, H 3.44.

Gef. » » 74.29, » 3.48.

Die Verbindung entsteht demzufolge nach der Gleichung:



Ihr Verhalten lässt vermuthen, dass sie ein chinonartiges Derivat eines noch unbekanntes Kohlenwasserstoffes  $C_{18}H_{14}$  darstellt und vielleicht eine der Formeln



besitzt.

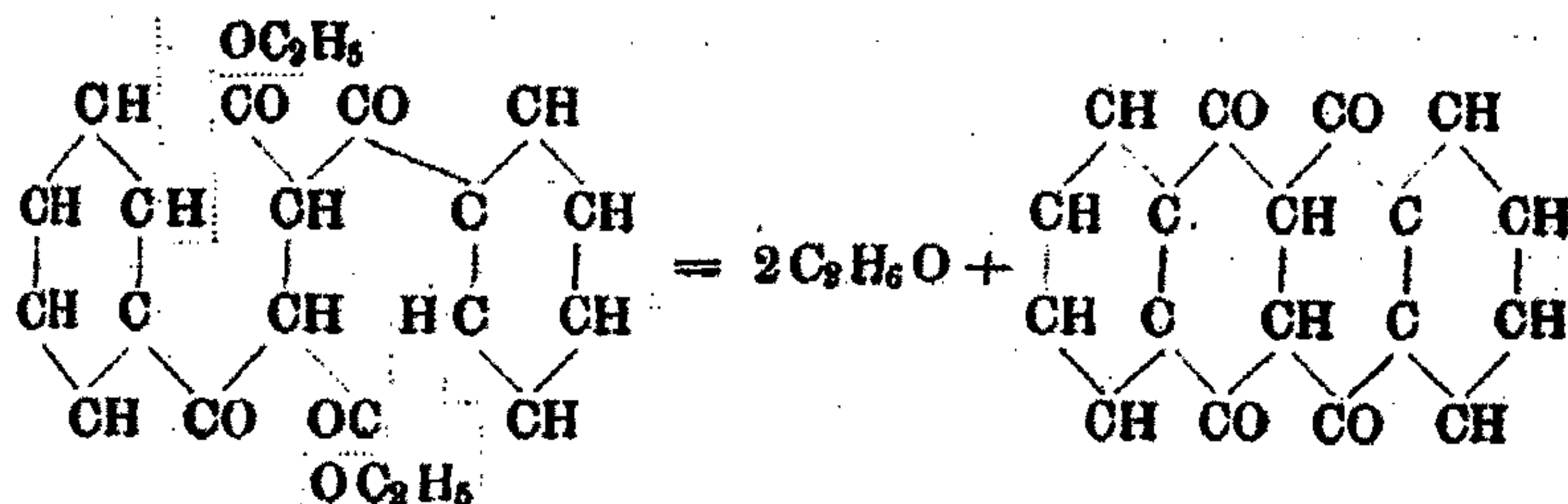
<sup>1)</sup> Man vergleiche M. Scheidt, Inauguraldissertation Würzburg 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 158.

<sup>3)</sup> v. Baeyer und Perkin jun., diese Berichte 17, 59.

<sup>4)</sup> Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung von Knorr und Haber.

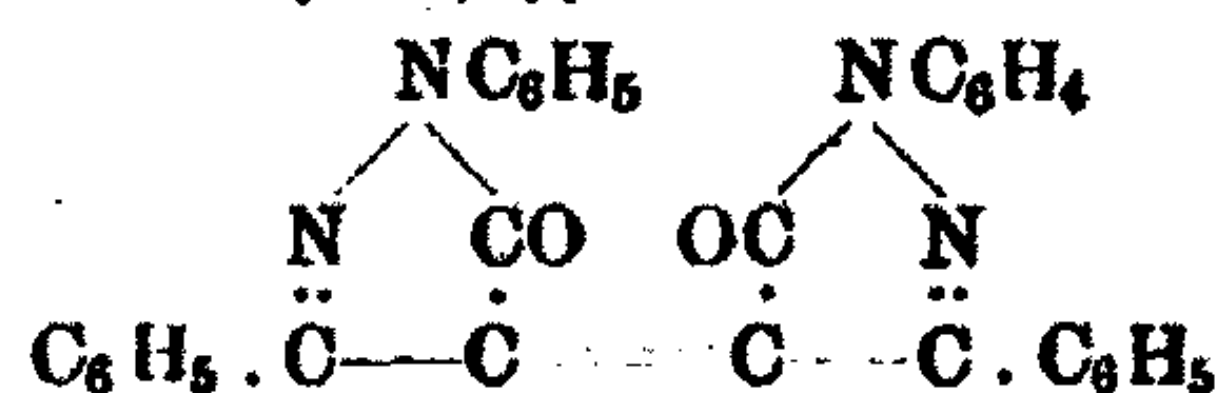
Ihre Entstehung aus dem Dibenzoylbernsteinsäureester wird durch folgendes Schema verständlich:



Die Substanz ist äusserst beständig, sublimirt unzersetzt, ist unlöslich oder doch sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

Die Ausbeute an diesem Chinon<sup>1)</sup> ist keine gute. In der Mutterlauge desselben konnten Nebenproducte nachgewiesen werden, die vorläufig noch nicht isolirt und näher untersucht wurden.

So z. B. liefert die Mutterlauge beim Erhitzen mit Eisessig und Phenylhydrazin das Bisdiphenylpyrazolon,



welches bei 320° unter Zersetzung schmilzt, sich in Alkalien leicht löst und mit Oxydationsmitteln ein Pyrazolonblau liefert.

Zum Vergleich stellten wir das Bisdiphenylpyrazolon auch direct aus Dibenzoylbernsteinsäureester dar.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Procente: C 76.59, H 4.68, N 11.91.

Gef. " " 76.20, " 4.81, " 11.76.

#### Anhang.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass sich der Dibenzoylbernsteinsäureester glatt in das Diphenacyl (Dibenzoyläthan) überführen lässt nach den Methoden, nach welchen der Eine von uns das Acetonylaceton aus dem Diacethbernsteinsäureester gewonnen hat. Die Umwandlung des Dibenzoylbernsteinsäureesters in Diphenacyl lässt sich durch Erwärmen des Esters mit 3 pCt. Natronlauge auf dem Wasserbade, oder durch Erhitzen mit Wasser auf 150—170° oder endlich durch Erhitzen mit Alkohol auf 250° bewirken.

<sup>1)</sup> Mit der näheren Untersuchung des Chinons ist zur Zeit Hr. Schmidt in meinem Laboratorium beschäftigt. Knorr.

219. L. Knorr und B. Reuter: Zur Kenntniss des Acetessiganilids.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]  
(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

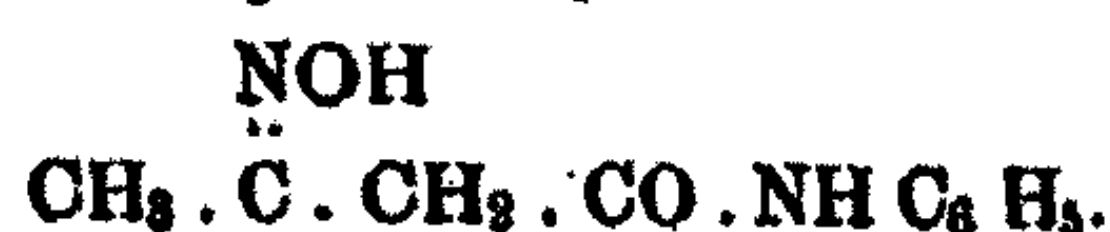
*Darstellung des Acetessiganilids.*

40 g Acetessigester und 28 g Anilin werden im Einschussrohr 3—4 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasserdampf destillirt bis kein Anilin mehr übergeht und dann der Kolbeninhalt in viel kochendem Wasser aufgelöst.

Nach dem Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das Acetessiganilid in weissen Blättchen vom Schmp. 85° aus. Aus der Mutterlauge wird ein etwas weniger reines Product gewonnen.

Die Gesamtausbeute beträgt 19 g, also etwas mehr als  $\frac{1}{3}$  der theoretischen Menge.

*Oxim des Acetessiganilids (Butansäureanilid 3-Oxim),*



10.2 g Acetessiganilid werden in 25 g Alkohol gelöst und hierzu eine genau neutralisirte Lösung von 60 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 g Wasser gegeben.

Nach ca. 5 Minuten wird diese Mischung unter beständigem Umschütteln mit ca. 100 g kalten Wassers versetzt, wobei sich ein dicker Krystallbrei ausscheidet, der rasch filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt Nadeln vom Schmp. 125° darstellt.

Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

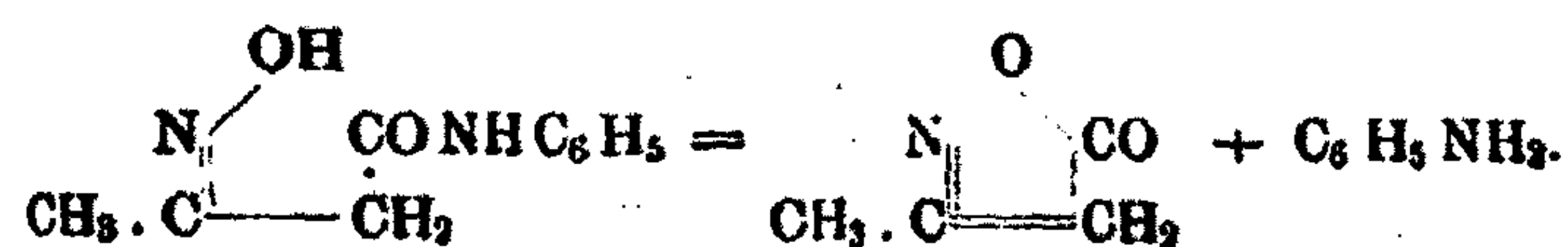
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 62.5, H 6.25, N 14.58.

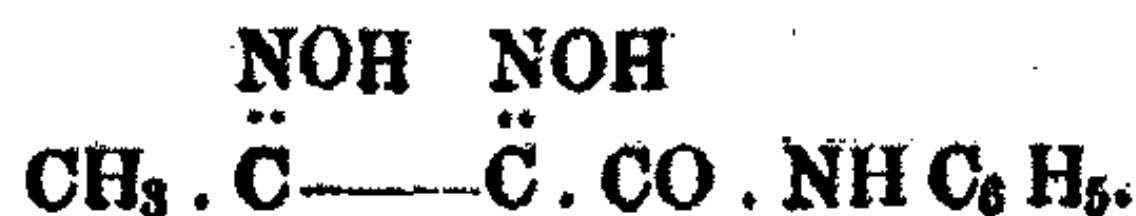
Gef. » » 62.3, » 6.5, » 16.7.

Das Oxim des Acetessiganilids ist leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwerer in Aether und Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren. Es ist ein ziemlich unbeständiger Körper. Bei längerem Aufbewahren bräunt es sich und zerfliesst, wenn es nicht mehrmals umkrystallisirt ist, an der Luft.

Bei der Einwirkung verschiedener Reagentien, so z. B. beim Kochen mit Eisessig oder Natronlauge, geht es unter Anilinabspaltung in Methylisoxazolone über.





*Oxim des Isonitrosoacetessiganilids (Butansäureanilid-2-4-dioxim),*

2 g Isonitrosoacetessiganilid werden in wenig Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gegeben.

Bei gelindem Erwärmen tritt nach kurzer Zeit reichliche Krystallisation ein.

Das ausgeschiedene Dioxim krystallisiert aus heissem Alkohol in schönen gelblichen Blättchen vom Schmp. 192°.

[Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 54.3, H 4.9, N 19.0.

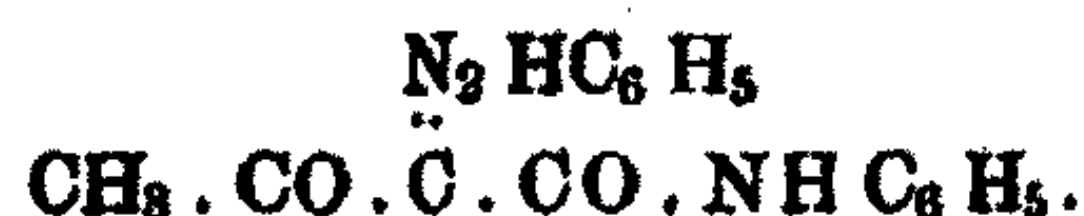
Gef. \* \* \* 54.0, \* 5.2, \* 19.1.

Das Dioxim ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren.

Von Alkalien wird es leicht aufgenommen und durch Säuren, auch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Es ist leicht überführbar in das Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons.

Dieses Pyrazolonderivat bildet sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Oxim des Isonitrosoacetessiganilids in heisser essigsaurer Lösung. Es ist wahrscheinlich, dass hierbei als Zwischenproduct die Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure auftritt.

*Ketophenylhydrazon des Acetessiganilids (Butanonsäureanilid-2-hydrazon),*

Fällt beim Zufügen von Diazobenzolchloridlösung zur alkalischen Lösung des Acetessiganilids als gelbes Harz, das sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in hellgelbe Nadeln von Schmp. 98—99° verwandelt.

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 68.32, H 5.16, N 14.9.

Gef. \* \* \* 68.00, \* 5.28, \* 14.9.

Das Ketohydrazon ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Es reagiert unter geeigneten Bedingungen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin unter Bildung eines Dihydrazons resp. eines Hydrazonoxims.

*Phenylhydrazon des Acetessiganilids (Butansäureanilid-3-phenylhydrazon),*

3.24 g Phenylhydrazin und 5.31 g Acetessiganilid (molekulare Mengen) werden in wenig Alkohol gelöst und nach einmaligem Auf-

kochen ungefähr 12 Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich während dieser Zeit das Hydrazon als Niederschlag ab, der sich bei vorsichtigem Wasserzusatz noch vermehrt.

Aus Alkohol umkrystallisirt erscheint der Körper in Blättchen vom Schmp. 128°. Ausbeute 75 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}N_3O$ .

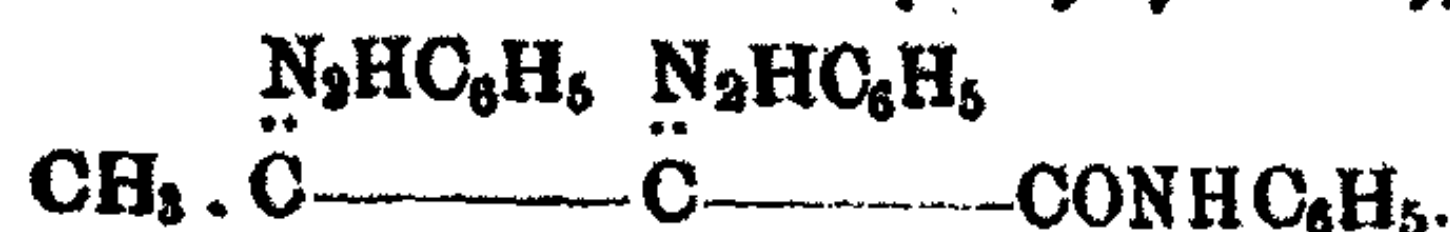
Procente: C 71.91, H 6.36, N 15.73.

Gef. » » 71.65, » 6.7, » 15.6.

Das Phenylhydrazon des Acetessiganilids ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Bei längerem Aufbewahren bräunt es sich. Mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem Uhrglas zusammengebracht, geben Spuren des Phenylhydrazons eine intensiv kirschrothe Färbung.

Mit Eisessig oder Natronlauge gekocht wandelt sich das Phenylhydrazon des Acetessiganilids in 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon um.

*Diphenylhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids*  
(Butansäureanilid-2-3-diphenylhydrazon),



Das Diphenylhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids kann sowohl aus dem Phenylhydrazon des Acetessiganilids, als aus dem Ketophenylhydrazon des Acetessiganilids gewonnen werden.

1. 1 Molekül des Acetessiganilidphenylhydrazons wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und 1 Mol. Diazobenzolchlorid in wässriger 10procentiger Lösung unter beständigem Abkühlen zugesetzt. Das Diphenylhydrazon scheidet sich in gelben Flocken ab. Es kommt aus viel Alkohol in Nadelchen vom Schmelzpunkt 173—175°.

2. 1g des Ketohydrazons vom Acetessiganilid wird mit der 10fachen Menge <sup>1)</sup> Phenylhydrazin ein Mal aufgekocht. Nach 12 Stunden fügt man ca. 10 ccm Eisessig zu und lässt nochmals einen Tag stehen.

Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Diphenylhydrazon in Flocken aus.

Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es ebenfalls bei 173—175°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{21}N_3O$ .

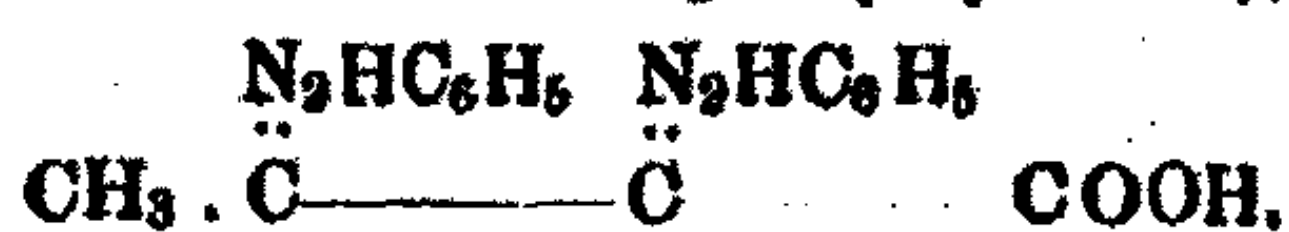
Procente: C 71.15, H 5.39, N 18.88.

Gef. » » 71.24, » 5.7, » 18.72.

Das Diphenylhydrazon ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Eisessig geht es in das Phenylhydrazon des Ketopyrazolons über.

<sup>1)</sup> Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Ketohydrazon verläuft sehr träge, und nur Anwendung eines grossen Ueberschusses von Phenylhydrazin führt zum Ziel.

*Diphenylhydrason der Acetylgyoxylsäure*  
(Butansäure-2-3-diphenylhydrason),



Diese Verbindung ist von dem Einen von uns<sup>1)</sup> früher bereits aus der Rabazonsäure dargestellt worden.

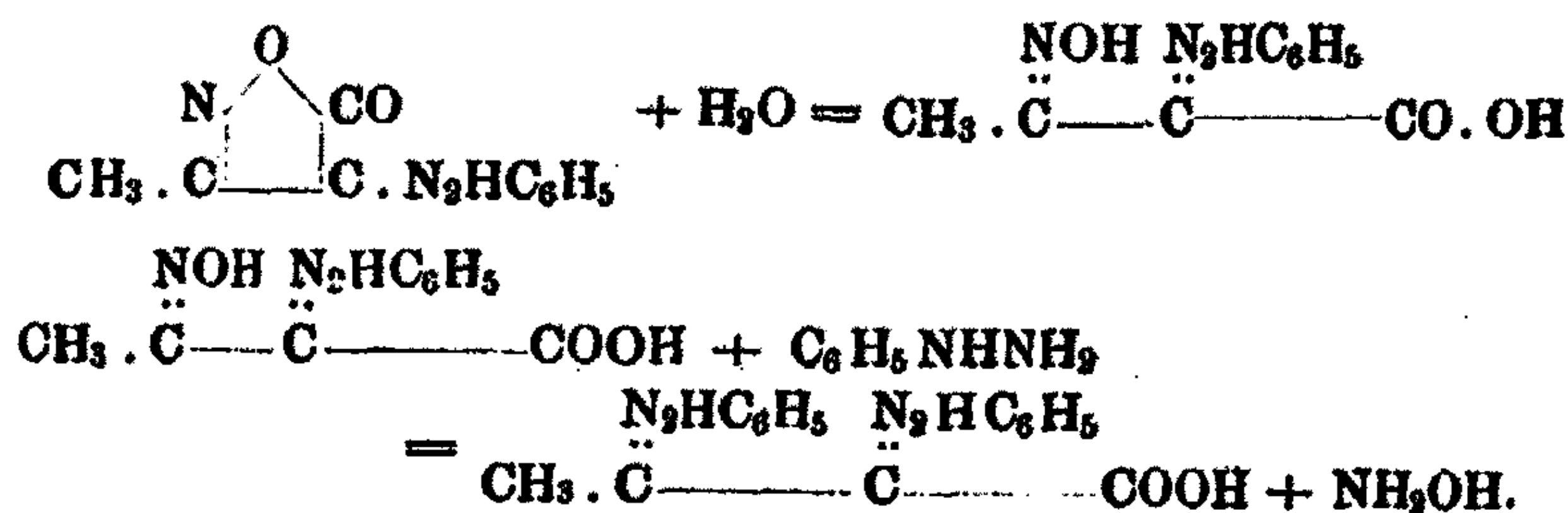
Wir konnten dieses Dihydrason auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die mässig erwärmte alkoholische Lösung des später zu beschreibenden Phenylhydrasons vom Ketomethylisoxazolone gewinnen. Es scheidet sich nach längerer Zeit (18—24 Stunden) in Form flüssiger Nadelchen aus und besitzt aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 212°.

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 64.8, H 5.4, N 18.9.

Gef. » » 64.5, » 5.2, » 19.3.

Jedenfalls wird hierbei das Phenylhydrason des Methylketoisoxazolons erst hydrolytisch zu einem Hydrasonoxim der Acetylgyoxylsäure aufgespalten, in welchem der Hydroxylaminrest durch das Phenylhydrazin verdrängt wird, im Sinne folgender Formeln:



Die Diphenylhydrazinacetylgyoxylsäure geht, wie schon Knorr früher beschrieben hat, sehr leicht unter Wasserabspaltung in das Phenylhydrason des Phenylmethylketopyrazolons über.

*Oximphenylhydrason des Acetylgyoxylsäureanilids*  
(Butansäureanilid-2-oxim-3-phenylhydrason),



Zu einer Lösung von 2 g Isonitrosoacetessiganilid in wenig Alkohol wird 1 g Phenylhydrazin gegeben. Alsbald tritt Erwärmung ein und nach 2 stündigem Stehen scheiden sich Nadeln in reichlicher Menge aus.

Aus der Mutterlauge kann durch Wasserzusatz noch mehr von dem Oximhydrason ausgeschieden werden.

<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 288, 193—195.



Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es gelbliche Nadeln, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und beim Trocknen auf dem Wasserbad verwittern.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}N_4O_2 + C_2H_6O$ .

Procente: Alkohol 13.4, C 63.16, H 6.23.

Gef. » » 13.4, » 62.9, » 6.5

Analyse der bei  $110^\circ$  getrockneten Substanz:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_4O_2$ .

Procente: N 18.9.

Gef. » » 18.9.

Der Schmelzpunkt der krystallalkoholhaltigen Verbindung liegt bei  $181^\circ$ , der der alkoholfreien bei  $168-169^\circ$ . Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und kalten Alkalien. Von warmer Natronlauge wird sie aufgenommen und auch durch Säure wieder ausgefällt.

Durch Kochen mit Eisessig wird sie in 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon übergeführt.

*Phenylhydrazonoxim des Acetylgyoxylsäureanilids*  
(Butansäureanilid-2-phenylhydrazon-3-oxim),



Ebenso träge wie Phenylhydrazin reagirt auch Hydroxylamin mit dem Ketohydrazon des Acetylgyoxylsäureanilids.

Man kann moleculare Mengen der beiden letzteren in salzsaurer oder neutraler Lösung längere Zeit kochen, ohne dass sich das Ketohydrazon verändert. Arbeitet man mit alkalischer Lösung in der Wärme, so wird Anilin abgespalten und es bildet sich das später zu beschreibende Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons vom Schmelzpunkt  $199^\circ$ . Die beste Ausbente an Hydrazonoxim erzielen wir nach folgender Methode:

1 g des Ketohydrazons wird mit 5 g salzanrem Hydroxylamin in 30 g verdünntem Alkohol (1 : 1) 2 Tage am Rückflusskühler gekocht. Das Ketohydrazon ist nach dieser Zeit zum grossen Theil in das Hydrazonoxim übergegangen. Nach dem Erkalten krystallisiren beide Körper auf Wasserzusatz nebeneinander aus. Das Hydrazonoxim bildet dünne Blättchen und wird von dem beigemengten Ketohydrazon durch seine Löslichkeit in Natronlauge getrennt, aus der es beim Ansäuern wieder ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei  $175^\circ$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: C 64.87, H 5.4, N 18.9.

Gef. » » 64.48, » 5.1, » 18.92.

Die Verbindung ist leichtlöslich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

Bei einem Versuch, sie aus dem Oxim des Acetessiganilids durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid zu gewinnen, resultirte das Phenylhydrazon des Methylketoisoxazolons.

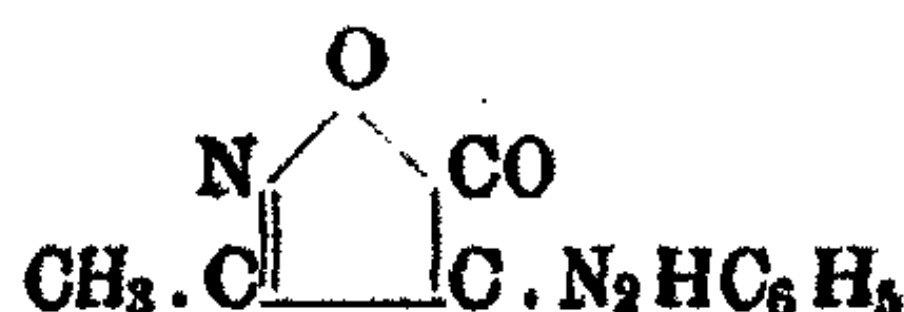


Kocht man das Oxim des Acetessiganilids mit Natronlauge oder Eisessig, so tritt unter Anilinabspaltung Condensation ein. Durch Ausziehen mit viel Aether erhält man das Methylisoxazon aus der neutralen Lösung in Nadeln vom Schmelzpunkt 169°. Es lässt sich leicht identificiren, durch Ueberführung in das Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons mittels Diazobenzolchlorid.

Auch conc. Schwefelsäure führt das Oxim des Acetessiganilids in das Methylisoxazon über.

Die Verbindung ist zuerst von Hantzsch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigester in alkalischer Lösung gewonnen<sup>1)</sup> und näher beschrieben worden.

*Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons,*



Dieser Verbindung begegneten wir zuerst bei dem Versuch, aus heiss bereiteter essigsaurer Lösung des Oxims vom Acetessiganilid durch Einwirkung salpetriger Säure das Dioxim zu gewinnen. Es fallen hierbei gelbe Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt in gelben Blättchen erscheinen und den Zersetzungspunkt 189° besitzen. Die Blättchen sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in verdünnten Alkalien, unlöslich in Wasser und Säuren. Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Dioximanhydrid schliessen liessen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10} \text{H}_9 \text{N}_3 \text{O}_2$ .

Procente: C 59.1, H 4.43, N 20.66.

Gef. » » 58.9, » 4.8, » 20.6.

Die Löslichkeit des Körpers in Alkalien, sowie der Umstand, dass er sich aus dem Dioxim nicht gewinnen liess, machten die Auffassung als Dioximanhydrid unmöglich. Die sorgfältige Untersuchung des räthselhaften Vorganges liess uns erkennen, dass das Acetessiganilidoxim beim Erhitzen mit Eisessig, wie oben bereits angegeben, in das von Hantzsch dargestellte Methylisoxazon und Anilin gespalten wird, und dass ferner das aus dem abgespaltenen Anilin mit der salpetrigen Säure gebildete Diazobenzolchlorid mit dem Methylisoxazon

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 497.

die fragliche Verbindung liefert, welche das Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons darstellt.

Dementsprechend kann die Substanz sehr leicht aus dem Methylisoxazon bereitet werden:

1 Molekül Methylisoxazon wird in essigsaurer Lösung unter Köhlen und Umschütteln mit 1 Molekül Diazobenzolchlorid in 10 procentiger wässriger Lösung versetzt. Es scheidet sich sofort ein hellgelber voluminöser Niederschlag ab, der schnell von der Mutterlauge abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol resultiren gelbe Blättchen vom Zersetzungspunkt 188°.

Das Phenylhydrazon des Methylketoisoxazolons bildet sich ferner beim Erhitzen des Hydrazonoxims des Acetylgyoxylsäureanilids mit starker Natronlauge unter Anilinabspaltung.

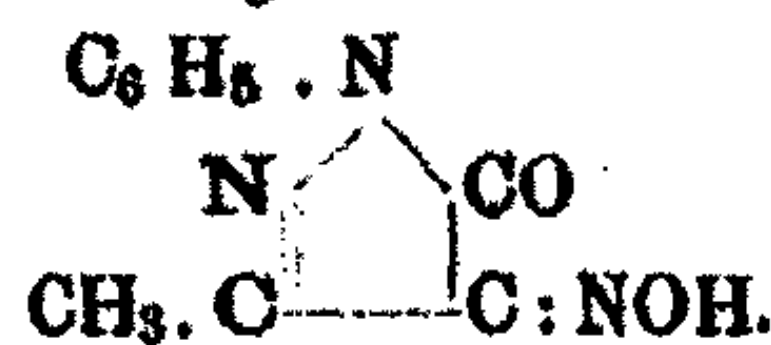
Seine Löslichkeit in Alkali beruht jedenfalls auf einer hydrolytischen Aufspaltung, indem sich das Natriumsalz der Hydrazonoximacetylgyoxylsäure bildet. Es erweist sich in dieser Beziehung als Analogon des Phenylhydrazons vom 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon<sup>1)</sup>.

Phenylhydrazin führt das Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons, wie oben bereits beschrieben, in das Diphenylhydrazon der Acetylgyoxylsäure über.

*1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*

wurde aus dem Phenylhydrazon des Acetessigsäureanilids durch Kochen mit Natronlauge (1 : 3) oder Eisessig unter Anilinabspaltung gewonnen. Es wurde nach dem Entfernen des Anilins durch Ausäthern aus neutraler Lösung isolirt und durch Ueberführung in Pyrazolblau leicht identificirt.

*1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,*



Erwärmt man das Oximhydrazon des Acetylgyoxylsäureanilids mit Eisessig, so tritt sehr schnell ein Umschlag der Farbe von Gelb in Roth ein und nach dem Erkalten scheiden sich orangegelbe Nadeln aus, deren Aussehen mit dem des Isonitrosopyrazolons übereinstimmt.

Der Schmp. 157° und die Analyse liessen keinen Zweifel, dass das Nitrosopyrazolon vorliegt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procenta: N 20.6.

Gef. » » 20.4.

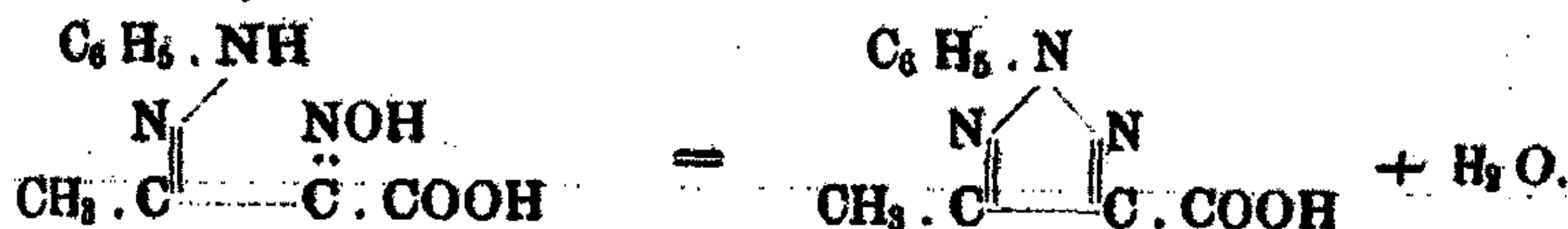
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 197.





Diese Umwandlung bewirkt v. Pechmann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder von Essigsäureanhydrid, ferner durch Kochen der Hydrazonoxime oder ihrer Monoacetate mit Wasser oder verdünnten Alkalien.

Wir konnten das Oximhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids dadurch in ein Osotriazolderivat umwandeln, dass wir das Anilid mit starker Kalilauge einige Stunden auf 140—150° erhitzen. Das Anilid erleidet bei dieser Behandlung Verseifung und das intermediär gebildete Hydrazonoxim der Acetylglyoxylsäure condensirt sich zur Phenylmethylosotriazolcarbonsäure.



Unsere Phenylmethylosotriazolcarbonsäure ist bereits von v. Pechmann auf anderem Wege erhalten<sup>1)</sup> worden.

2 Th. des Oximhydrazonanilids werden mit 8 Thn. Kalilauge (1 : 2) drei Stunden auf 140—150° erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigen sich Krystalle im Rohr, die sich beim Erwärmen in der Mutterlauge lösen. Letztere ist durch abgeschiedenes Anilin getrübt.

Wenn man mit Säure übersättigt, fällt die Phenylmethylosotriazolcarbonsäure als röthlich gefärbter Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt, lange gelbliche Nadeln vom Schmp. 202° liefert.

Die Verbindung zeigt die von v. Pechmann beschriebenen Eigenschaften. Sie sublimirt unzersetzt beim Erhitzen. In Alkohol ist sie leicht löslich, in Wasser sehr schwer löslich. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 59.1, H 4.43, N 20.7.

Gef. » » 58.9, » 4.48, » 20.9.

## 219. Edv. Hjelt: Ueber die Kohlendioxydabspaltung, bei den alkylsubstituirten Malonsäuren.

(Eingegangen am 27. April.)

Meine früheren Untersuchungen über den Einfluss substituierender Alkyle auf die Geschwindigkeit der Lacton- und Anhydridbildung veranlassten mich zu erforschen, ob auch die Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung bei der Malonsäure durch Alkylsubstitution beeinflusst

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 268.

wird. Die Reaktionsverhältnisse sind zwar hier wesentlich andere als in den oben angeführten Fällen, aber, um die Wirkungsweise der Alkyle in dieser Hinsicht näher kennen zu lernen, schien es mir doch von Wichtigkeit, auch die substituirten Malonsäuren in die Untersuchungsreihe einzuziehen.

Da die Bestimmungen bei einer möglichst niedrigen Temperatur geschehen mussten — ich habe 145° angewandt —, konnten nur solche Säuren in Betracht kommen, die niedrig (unter 145°) schmelzen.

Die Versuche wurden in der Art angestellt, dass je 0.5 g der Säuren in kleinen Destillationskölbchen in einem für solche Bestimmungen construirten Oelbade erhitzt wurden. Die Ansatzröhren mündeten in Wasser enthaltenden Vorlagen aus. Nach 20 Minuten wurden die Kölbchen herausgenommen, der Rückstand in Wasser (event. unter Zusatz von etwas Alkohol) gelöst, der Inhalt der Vorlage zugegossen und die Lösung auf 100 ccm gebracht. Nachher wurden je 5 ccm mit  $\frac{1}{100}$  norm. Barytwasser titirt. Die verschiedenen Bestimmungen mit derselben Säure stimmten recht gut überein.

| Säure            | 5 ccm verbrauchten $\frac{1}{100}$ norm. Ba(OH) <sub>2</sub> in ccm (Mittel) | Moleculargewicht der Säure | Zersetzte Menge der Säure in pCt. |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Malonsäure . .   | 37.8                                                                         | 104                        | 42.9                              |
| Methylmalonsäure | 34.1                                                                         | 118                        | 39.2                              |
| Aethyl- »        | 29.9                                                                         | 132                        | 42.5                              |
| n-Propyl- »      | 26.6                                                                         | 146                        | 44.9                              |
| i-Propyl- »      | 27.8                                                                         | 146                        | 37.4                              |
| Allyl- »         | 23.7                                                                         | 144                        | 63.4                              |
| Benzyl- »        | 16.8                                                                         | 194                        | 69.8                              |

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass eine derartige Einwirkung der Alkyle, wie sie bei der intramolecularen Wasserabspaltung beobachtet worden ist, nicht stattfindet. Von Methyl, Aethyl und Propyl wird die Reaction kaum beeinflusst, durch i-Propyl wird sie etwas verzögert, während dieses Radical bei der Wasserabspaltung am kräftigsten in entgegengesetzter Richtung wirkt. Allyl und Benzyl erhöhen allerdings bedeutend die Leichtigkeit der Reaction, was aber ohne Zweifel auf ihre mehr negative Natur zurückzuführen ist. Negative Atome und Radicale wirken ja erfahrungsmässig lockernd auf die Kohlenstoffbindung.

Die chemische Natur der Alkyle, als auf die Festigkeit der Kohlenstoffbindung wirkend, ist wohl hier das die Reaction hauptsächlich bestimmende Moment, während Grösse und Raumerfüllung der Alkyle eine untergeordnete Rolle spielen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.



220. Eug. Bamberger: Beziehungen zwischen Nitrosaminen,  
Diazosäuren und Isodiazokörpern.

[VIII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 26. April.)

Der in der Ueberschrift bezeichnete Gegenstand ist in letzter Zeit mehrfach experimentell behandelt worden.

Nachdem das Diazobenzol zuerst indirect — unter Benutzung verschiedener Zwischenphasen — in Methylphenylnitrosamin übergeführt worden war<sup>1)</sup>, gelang bald darauf auch die directe Umwandlung<sup>2)</sup> der Isodiazosalze in Nitrosamine secundärer aromatischer Basen:



Letzthin habe ich nun beobachtet, dass die Lösung des umgekehrten Problems — Entalkylierung der Nitrosamine zu den Isodiazokörpern — ebenfalls möglich ist. Unterwirft man das Methylanilin-nitrosamin der Einwirkung schmelzenden Kalis, so wird die Methylgruppe aboxydirt und durch Wasserstoff ersetzt, während das Nitroso-radical merkwürdiger Weise seinen Platz beibehält; das Product dieser Oxydation ist Isodiazobenzol:



Gleichzeitig wird ein anderer Theil des Moleküls aufgespalten unter Bildung von salpetriger Säure und Methylanilin; kleine Mengen des letzteren werden weiter zu Anilin entmethylirt.

Ausser Isodiazobenzol, Methylanilin, Anilin und salpetriger Säure enthält die Schmelze noch etwas Blausäure — am Geruch wahrnehmbar — und einen in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirenden Körper, welcher zwar leicht in reinem Zustand zu erhalten ist, indess bisher nicht untersucht wurde (s. exp. Theil).

Die Bildung von Isodiazosalzen aus Nitrosaminen (welche sich zum Vorlesungsversuch eignet) scheint eine allgemeine Reaction zu sein. Ich habe sie noch beim



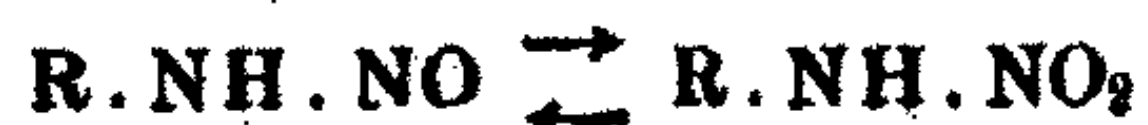
constatirt. In allen diesen Fällen erwies sich bisher als einzig brauchbares Oxydationsmittel<sup>3)</sup> schmelzendes Kali.

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 360.

<sup>2)</sup> Schraube u. Schmidt, diese Berichte 27, 520; Bamberger, diese Berichte 27, 682.

<sup>3)</sup> Bei der Oxydation von Benzylphenylnitrosamin mit alkalischem Permanganat in der Hitze scheinen neben Benzoësäure äusserst geringe Mengen

Wie sich Isodiazoverbindungen durch Oxydation in Diazosäuren überführen lassen, so können auch umgekehrt die letzteren zu Isodiazoverbindungen reducirt werden:



Diese Reduction ist indess ein subtiler Process, welcher nur unter bestimmten Bedingungen gelingt; dieselben konnten denn auch bisher nur in einem Falle, bei der Diazobenzolsäure selbst, sicher getroffen werden, während entsprechende (Reagensglas-) Versuche mit *p*-Nitrodiazobenzolsäure und den beiden Diazonaphtalinsäuren resultatlos verliefen<sup>1)</sup>.

Ich habe schon früher<sup>2)</sup> mitgetheilt, dass Diazobenzolsäure sowohl durch Zink und Essigsäure als durch Natriumamalgam zu Diazobenzol reducirt werden kann; vermuthlich entstand auch in diesen Fällen zunächst Isodiazobenzol, welches sich unter den damals gewählten Versuchsbedingungen vollständig isomerisirte.

*Oxydation von Methylphenylnitrosamin zu Isodiazobenzol.*

Ein erbsengrosses Stückchen Kali wird im Reagensglas geschmolzen und mit 4—5 Tropfen des Nitrosamins versetzt. Nach kurzem Erhitzen erstarrt das auf dem flüssigen Kali schwimmende Oel zu einer breiartigen Masse, welche man unter beständigem Schütteln noch etwa 20—30 Secunden in der Flamme lässt. Die Oxydation giebt sich durch lebhafte Wasserstoffentwicklung zu erkennen.

Die Producte von 6 derartigen Versuchen wurden vereinigt, in Wasser gelöst und so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe keine Spur Anilin mehr aufnahm (Ausbleiben der Chlorkalkreaction). Die wässrige Flüssigkeit enthält nun reichliche Mengen von Isodiazobenzolkalium, welches bei geeigneter Concentration durch Zusatz von Stangenkali ausgesalzen werden kann. Der Nachweis desselben ist immer der gleiche: die Lösung zeigt nach dem Ansäuern — vorher nicht — alle typischen Reactionen der Diazokörper.

Ausser dem Isodiazobenzol finden sich in der ausgeätherten Flüssigkeit salpetrige Säure (mittels Jodkalium, Diphenylamin und *m*-Phenylendiamin nachgewiesen) und möglicher Weise Spuren von Diazobenzolsäure.

Diazobenzolsäure zu entstehen; es war aber nicht möglich, dieselbe bestimmt zu identificiren. Ihre Bildung würde wohl durch intermediäre Entstehung von Isodiazobenzolsalz zu erklären sein.

<sup>1)</sup> Bei einzelnen Versuchen gelang auch hier die Reduction zu den entsprechenden Isodiazokörpern; im Wiederholungsfalle konnten indess die richtigen Bedingungen nicht wieder getroffen werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 492; 27, 365.



Der aus der wässrigen Lösung der Kalischmelze gewonnene Aetherextract wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt; dieselbe nahm ein Gemenge von Methylanilin und wenig Anilin auf, welche in üblicher Weise abgeschieden und durch Digestion mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge getrennt wurden; das krystallinisch erstarrende Benzolsulfomethylanilid hinterblieb auf dem Filter und war nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein; das Benzolsulfanilid fiel beim Ansäuern des alkalischen Filtrats in weissen Krystallflocken aus.

Die Aetherlösung enthielt, nachdem ihr die beiden Basen durch Schwefelsäure entzogen waren, neben geringen Mengen unveränderten Nitrosamins einen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrenden Körper, welcher durch Umkrystallisiren in Form weisser, atlasglänzender Blättchen (Schmelzpunkt etwa  $61^{\circ}$  — aber nicht auf Constanz geprüft) erhalten wurde.

Die Oxydation des  $\beta$ -Naphthylmethylnitrosamins und des Benzylmethylnitrosamins wird in derselben Weise ausgeführt und verläuft unter den gleichen Reactionerscheinungen wie diejenige des Methylanilinnitrosamins; eine besondere Beschreibung ist daher überflüssig. Der Nachweis des Isodiazosalzes geschah immer in gleicher Weise. Zu bemerken ist nur, dass die Aboxydation der Benzylgruppe erheblich leichter<sup>1)</sup> zu erfolgen scheint wie diejenige des Methyls; das Radical findet sich in der Schmelze in Form von Benzoësäure vor.

#### *Reduction der Diazobenzolsäure zu Isodiazobenzol.*

2 g Säure wurden in 30 g Wasser suspendirt und ohne Kühlung auf ein Mal mit 8 g vierprocentigen Natriumamalgams versetzt. Die sich schwach erwärmende Flüssigkeit wurde einige Minuten geschüttelt, filtrirt und so oft mit Aether extrahirt, bis letzterer nichts mehr aufnahm. Man konnte alsdann ausser salpetriger Säure die Anwesenheit von Isodiazobenzolsalz in bekannter Weise constatiren. Der grösste Theil der Diazobenzolsäure bleibt unter den angegebenen Bedingungen unverändert. Ein Ueberschuss von Amalgam ist zu vermeiden, weil Isodiazobenzol durch dasselbe sehr schnell reducirt wird. Eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes verliert — in Berührung mit Natriumamalgam — nach wenigen Minuten die Eigenschaft, nach dem Ansäuern Diazoreactionen zu geben und enthält alsdann bereits reichliche Mengen von Phenylhydrazin.

Bei dem früher beschriebenen Versuch über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Diazobenzolsäure war die Flüssigkeit durch zeit-

<sup>1)</sup> Man kann das Kali daher mit etwas Wasser verdünnen, ohne seine Oxydationswirkung zu beeinträchtigen.



weisen Schwefelsäurezusatz vorübergehend sauer geworden; etwa gebildetes Isodiazobenzol musste daher in Diazobenzol verwandelt sein. Letzteres konnte thatsächlich nachgewiesen werden<sup>1)</sup>.

Hrn. Dr. Berlé danke ich für seine werthvolle Hilfe.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

**221. Eug. Bamberger: Notiz über eine neue Bildungsweise des Nitrosobenzols.**

(Eingegangen am 26. April.)

Den bisherigen Angaben gemäss entsteht beim Erhitzen von Azoxybenzol Anilin und Azobenzol. Eine zufällige Beobachtung meines Assistenten Hr. Dr. Berlé zeigte, dass dabei auch der Geruch des Nitrosobenzols auftritt; um dasselbe nachzuweisen, muss man allmählich erhitzen, damit die Zersetzung des Azoxybenzols ohne Verpöpfung erfolgt:

10 g werden im Kohlensäurestrom in einem im Oelbad befindlichen Fractionskölbchen langsam erhitzt; bei einer bestimmten Temperatur beginnt Nitrosobenzol überzugehen, kenntlich am Geruch und der grünen Farbe der condensirten Tröpfchen. Es setzt sich im Ableitungrohr zum Theil in glänzenden, vollkommen farblosen Täfelchen ab und kann aus dem Destillat in bekannter Weise durch fractionirte Dampfdestillation rein isolirt werden. Es wurde durch Lösungsfarbe, Schmelzpunkt etc. identificirt.

Die Ausbeute ist sehr gering.

Zürich. Chem.-anal. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

**222. O. Hesse: Zur Kenntniss der in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe.**

(Eingegangen am 19. März.)

Der eigenartige Ton<sup>2)</sup>, den die Herren Ciamician und Silber in ihren Mittheilungen über Cotostoffe gegen Andere zum Besten geben, welche früher darüber gearbeitet haben und der gradatim mit der Zahl ihrer Mittheilungen an Animosität zuzunehmen scheint, bestimmte mich,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 365.

<sup>2)</sup> Dieser Ton soll angeblich durch meine in cursiver Schrift gedruckte Bitte, die Fachgenossen möchten das von Ciamician und Silber über das

als den am meisten davon betroffenen, sofort nach der Mittheilung der Herren Ciamician und Silber über Cotoïn<sup>1)</sup> die Untersuchung desselben und der anderen aus der eigentlichen Cotorinde erhältlichen Stoffe wieder aufzunehmen, ganz gleich, ob sich die Genannten die Untersuchung des einen dieser Körper, des Dicotoïns, vorbehalten oder nicht. Ich gebe im Folgenden einen kurzen Auszug über die betreffende Untersuchung und werde an einem andern Orte demnächst ausführlich darauf zurückkommen.

### 1. Cotoïn.

Das Cotoïn wurde von Jobst in der echten, aus Bolivia zu uns gelangten Cotorinde aufgefunden und dafür die Formel  $C_{21}H_{20}O_6$  auf Grund der von J. A. Tod ausgeführten Analysen aufgestellt, welche ergaben

Procente: C 68.54, 68.36, 68.68, H 5.47, 5.12, 5.50.

Meine Verbrennungen mit dem in verschiedener Weise gereinigten Cotoïn ergaben dagegen:

Procente: C 69.26, 69.83, 69.34, 69.57, 69.00.

» H 4.99, 4.92, 4.92, 5.04, 4.83.

Das Mittel aller dieser Resultate ergibt sich zu C 68.94 und H 5.09 und stimmt vollkommen zu der auch inzwischen von Cohen gefundenen Formel  $nC_7H_6O_2$ , welche C 68.85 und H 4.92 verlangt. Wir, Jobst und ich, haben uns bei der Berechnung der Formel nur an die Werthe der von mir ausgeführten vier ersten Analysen gehalten, weil wir der Meinung waren, dass das von Tod analysirte Material wegen des Schmelzpunkts von  $124^\circ$  und das zur fünften Analyse dienende Cotoïn wegen des Schmelzpunkts von  $128^\circ$  nicht rein sei. Inzwischen habe ich aber gefunden, dass diese Vermuthungen ungerechtfertigt sind, denn wird reines Cotoïn im Rothschen Apparat rasch erhitzt, so schmilzt es bei  $130-131^\circ$ , erfolgt das Erhitzen aber langsamer, so schmilzt es bei  $128^\circ$  und selbst noch etwas darunter. Es theilt also das Cotoïn diese Eigenschaft mit vielen anderen organischen Substanzen, so namentlich mit dem Phloroglucin, zu welchem es ja in naher Beziehung steht.

Leucotin ausgesprochene Urtheil bis auf Weiteres auf sich beruhen lassen (Ann. d. Chem. 276, 342), veranlasst sein. Indess bestand dieser Ton schon vor der Veröffentlichung dieser Mittheilung und finden sich die ersten Anklänge dafür in dem angeblich an den Fabrikdirector Hesse gerichteten Schreiben (dat. 29. Januar 1891) der genannten Herren. Die langjährige Beschäftigung mit der Verarbeitung der Cotorinden und die dabei gemachten Beobachtungen berechtigen mich, wie ich glaube, vollkommen zu der obigen Bitte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 409.



Da ich von der früheren Untersuchung noch etwas Cotoïn besass, das rasch erhitzt bei 130—131°, langsam erhitzt aber bei 128 bis 129° schmolz, so habe ich dasselbe nachträglich nochmals, wie es vorlag, analysirt. Dabei ergab sich C 68.98 und H 4.84, also die für  $nC_7H_6O_2$  verlangten Werthe. Die weitere Untersuchung desselben ergab, dass es vollkommen rein war, was sich übrigens schon zur Genüge auch daraus ergibt, dass die Herren Ciamician und Silber an ihrem »reinen« Cotoïn die von Jobst und mir angegebenen Eigenschaften von Neuem constatiren konnten.

Von den originalen Präparaten lag noch das gebromte und acetylrte Cotoïn vor. Das erstere Präparat, welches inzwischen ein unansehnliches gelbes Pulver geworden ist, habe ich nicht weiter beachtet, dagegen das Acetylat, welches in seiner Beschaffenheit keine Aenderung erlitten hat. Es bildet weisse, schöne Prismen und besitzt genau die Eigenschaften, die früher von Jobst und mir davon angegeben wurden. Dagegen ergab die neue Analyse C 65.59, H 4.84, also im Kohlenstoffgehalt nahezu 1 pCt. weniger als früher. Es hat sich unerklärlicher Weise damals ein Fehler eingeschlichen, der ohne Zweifel bei der Wiederholung der Analyse entdeckt worden wäre. Die Herren Ciamician und Silber lassen von Jobst und Hesse zwar »mehrere Analysen« vom Cotoïnacetat ausgeführt sein, allein von dieser Thätigkeit ist mir selber bis jetzt nichts bekannt. Obgleich das neue Resultat sehr gut zu der von den Herren Ciamician und Silber aufgestellten Formel  $C_{14}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$  stimmt, so habe ich doch geglaubt, mich durch die kryoskopische Bestimmung nach dem Verfahren von Beckmann von der wirklichen Grösse des Moleculargewichts dieser Verbindung zu überzeugen. Diese Bestimmung ergab nun für M 312, während die Berechnung nach der angeführten Formel 328 ergibt. Damit ist erwiesen, dass das Cotoïn, wie es von Jobst und mir untersucht wurde, thatsächlich nach  $C_{14}H_{12}O_4$  zusammengesetzt und absolut rein war und dass die gegentheilige Behauptung der Herren Ciamician und Silber bezüglich der Reinheit unseres Cotoïns unzutreffend ist. Ob dies in vollem Umfange auch von dem von den Herren Ciamician und Silber angewandten Cotoïn gesagt werden kann, bleibt jedoch eine noch offene Frage, da wir, Jobst und ich, bei der Acetylrung des Cotoïns die Bildung von Acetylmethyldioxyphenylcumarin nicht beobachtet haben<sup>1)</sup>.

Das Cotoïn tritt bei seiner Darstellung im Grossen ausser in der prismatischen Form noch in einer andern auf, nämlich in prächtig schwefelgelben Tafeln. Diese Tafeln können zwar aus Benzol umkrystallisirt werden, allein wenn man versucht, sie aus kochendem

<sup>1)</sup> Diese Verbindung habe ich auch nicht erhalten, als ich Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelte.



Wasser umzukrystallisiren, so erhält man das prismatische Cotoïn. Da bei der Acetylirung ferner das gewöhnliche Diacetylcotoïn resultirt und der Schmelzpunkt der Tafeln bei 130° liegt, so berechtigt alles dies zu der Annahme, dass das Cotoïn dimorph ist.

## 2. Dicotoïn.

Das von Jobst und mir untersuchte Dicotoïn wurde bekanntlich nur mechanisch vom Cotoïn getrennt und zwar eine Probe davon aus einem von J. A. Tod erhaltenen Cotoïnnachproduct gewonnen, welche fast nur zu den Analysen Verwendung fand, während die andere, grössere Probe, aus einem von mir erhaltenen Rohcotoïn gewonnen, zu den übrigen Versuchen diente. Beide Proben schmolzen bei 74 bis 77° und stimmten auch sonst in ihrem Verhalten, soweit eine Vergleichung beider möglich war, mit einander überein. Der Umstand, dass aus dem letzteren Präparate sehr leicht Cotoïn darstellbar war, in Verbindung mit der Thatsache, dass die procentische Zusammensetzung gut zu der Formel  $2 C_{22} H_{18} O_8 - H_2 O$  stimmte, bestimmte Jobst und mich, diese Substanz als Dicotoïn anzusprechen. Wäre damals es möglich gewesen, diese Formel auf ihre Richtigkeit kryoskopisch zu prüfen, wie jetzt, so würden wir wohl diesen Irrthum sofort erkannt haben.

Indess führten mich schon spätere Beobachtungen zu Zweifeln über die Richtigkeit der früheren Beobachtungen, sodass damit eine Revision dieser Untersuchung, wie ich auch den Herren Ciamician und Silber 1891 brieflich andeutete, für mich angezeigt war.

Unter mehreren älteren Proben von Dicotoïn traf ich nun eine an, welche thatsächlich bei der Analyse die früher erzielten Resultate wieder gewinnen liess. Es wurden gefunden.

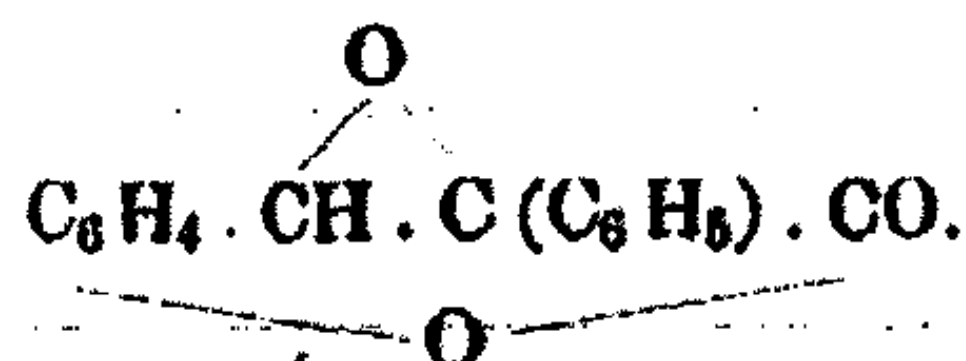
Procente: früher: C 71.29, 71.73, H 4.95, 5.46.  
 » jetzt: » 71.58, » 4.72.

Dieses Dicotoïn bildete schöne schwefelgelbe, concentrisch gruppirte Prismen, welche zwischen 74 und 76° schmolzen, und zeigte überhaupt das Verhalten zu den verschiedenen Reagentien, wie es früher vom Dicotoïn beobachtet wurde. Bei der Acetylirung wurde indess neben einem amorphen Product Diacetylcotoïn gewonnen und zwar in einer Menge von gegen 80 Proc. der angewandten Substanz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstand als Hauptproduct Benzoësäure; ferner wurde ein aus Alkohol krystallisirendes Phenol erhalten, welches sich mit Eisenchlorid violett färbte und endlich in geringer Menge zwei Substanzen, welche mit Eisenchlorid keine Färbung gaben, wenigstens keine deutlich bemerkbare. Von den letzteren Körpern bildet der eine farblose, bei 207° schmelzende Prismen und scheint nichts anderes zu sein, als Dioxymethylphenylcumarin, dessen Acetat die Herren Ciamician und Silber bei der Acetylirung ihres

Cotoïns bemerkten. Nur in einem Punkte weicht mein Präparat von dem der genannten Chemiker ab, dass es sich nämlich in Alkalien farblos löst, während sich jenes der Herren Ciamician und Silber mit gelber Farbe löst. Diese Differenz wird aber wohl nur durch die verschiedene Reinheit bedingt sein.

Den zweiten Körper spreche ich vorerst als Oxymethylphenylcumarin an, nur wird dieser das Methyl in einer anderen Bindung als der erstere Körper, nämlich am Kohlenstoff gelagert, enthalten, weil derselbe mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl entwickelt.

Es wird dieser Körper daher wohl so constituirt sein:



Diese Substanz krystallisirt aus heissem Alkohol in langen weissen, bei 221° schmelzenden Prismen, löst sich leicht in Aether, wenig in Wasser, nicht in Petroläther. Beim Erwärmen mit Alkalien löst sie sich und Säuren scheiden daraus anscheinend die unveränderte Substanz als weissen flockigen Niederschlag ab. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt entsteht keine Acetylverbindung und mit Jodwasserstoffsäure, wie erwähnt, kein Jodmethyl. Der Körper enthält somit weder eine Hydroxyl- noch eine Methoxylgruppe.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

Procente: C 76.28, H 5.12.

Gef. » » 76.19, » 4.76.

Beide Körper sind nicht in dem sogenannten Dicoïin enthalten, sondern entstehen erst; ob aber diese Bildung beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat erfolgt oder erst später beim Ansäuern der betreffenden Schmelze, das konnte noch nicht entschieden werden. Das Cotoïin liefert nach meinen bisherigen Versuchen beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht diese Körper und so wird man annehmen müssen, dass dieselben von Begleitern des Cotoïins deriviren. Diese Annahme findet eine Stütze darin, dass es mir gelang, aus einer Probe Dicoïin durch fractionirte Behandlung derselben mit Petroläther einen Körper abzuscheiden, welcher in farblosen Blättchen krystallisirt, bei 61° schmilzt und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Dieser Körper entwickelt mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl, enthält somit kein Methoxyl und scheint isomer zu Oxymethylphenylcumarinsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$  zu sein.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich zur Genüge, dass das Dicoïin kein einheitlicher Körper ist; ob das hieraus erhältliche Cotoïin darin frei oder in Verbindung mit dem Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$  enthalten ist, darüber werden hoffentlich die weiteren Versuche entscheiden.



## 228. W. v. Miller u. Rohde: Zur Constitution des Cinchonins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. der kgl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingeg. am 26. April.)

Erwärmt man eine mit verdünnter Essigsäure bereitete Lösung äquimolecularer Mengen von Methylcinchonin<sup>1)</sup> und Phenylhydrazin im Wasserbade auf etwa 70°, so beobachtet man, dass die Flüssigkeit rasch eine tief orangerothe Färbung annimmt. Uebersättigt man diese Lösung — nach etwa einstündigem Erwärmen<sup>2)</sup> — mit Alkali, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol in gelben körnigen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 151.5° erhalten werden kann. Das so gewonnene Product hat die Eigenschaften eines Hydrazons und entsteht aus den Componenten unter Wasseraustritt.

Analyse: Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>.

Procente: C 78.39, H 7.53, N 14.07.

Gef. » » 78.1, 78.05, » 7.8, 7.9, » 14.6.

Es hat noch basische Eigenschaften und löst sich in Säuren mit intensiv gelbrother Farbe.

Das gleiche Verhalten wie das Methylcinchonin zeigt auch die entsprechende Aethylverbindung<sup>3)</sup>, sowie das Methylchinin<sup>4)</sup> und das Methylchinidin<sup>5)</sup>. Das Hydrazon des Aethylcinchonins gleicht im Aeusseren und in seinem Verhalten ganz der Methylverbindung. Es schmilzt bei 152—153°.

Analyse: Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>.

Procente: C 78.64, H 7.77, N 13.55.

Gef. » » 78.14, » 8.17, » 14.05.

Die Hydrazone des Methylchinins und Methylchinidins schmelzen beide zwischen 135—136° und könnten nach Schmelzpunkt und Krystallform identisch sein. Dasselbe wäre dann auch für das zu Grunde liegende Methylchinin und Methylchinidin zu erwarten. Wir haben Hrn. Rampini beauftragt, diesen in theoretischer Beziehung interessanten Punkt aufzuklären.

Analyse des Methylchininhydrazons: Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O.

Procente: C 75.70, H 7.48, N 13.09.

Gef. » » 75.36, » 8.00, » 13.41.

<sup>1)</sup> Claus und Müller, diese Berichte-13, 2290.

<sup>2)</sup> Bei längerem Stehen der Lösung findet die Reaction auch bei gewöhnlicher Temperatur statt.

<sup>3)</sup> Claus und Kemperdick, diese Berichte 13, 2286.

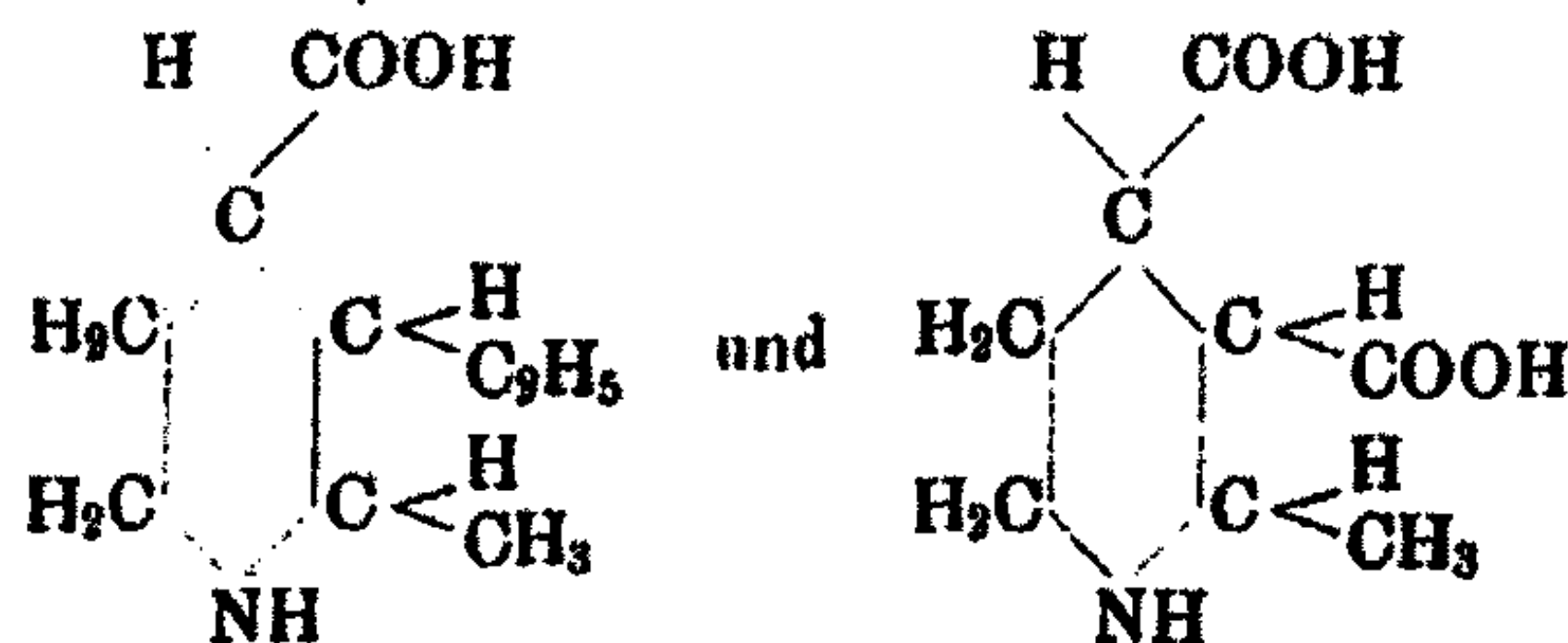
<sup>4)</sup> Claus und Mallmann, diese Berichte 14, 79.

<sup>5)</sup> Claus, Ann. d. Chem. 269, 233.



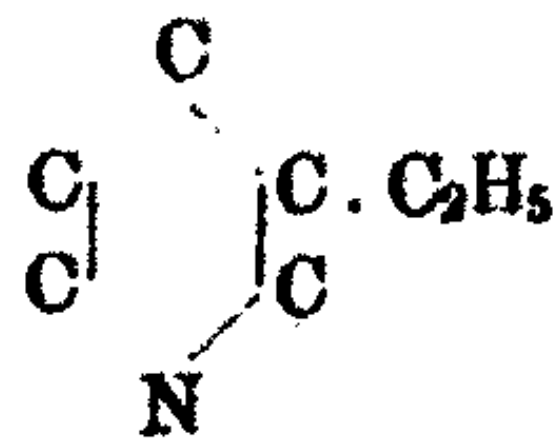
Die soeben mitgetheilten Thatsachen belehren uns, dass der Sauerstoff des Cinchonins etc., welcher nach Hesse Hydroxylocharakter zeigt<sup>1)</sup>, im Methylcinchonin etc. in ausgeprägter Weise den Charakter eines Aldehyd- oder Ketonsauerstoffs gewonnen hat<sup>2)</sup>. Wir kamen auf dieses Factum im Verlauf einer Ueberlegung, wie das in den Chinaalkaloiden unzweifelhaft tertiäre Stickstoffatom der sogenannten 2. Hälfte in den secundären Stickstoff des Cincholeupons und der Cincholeuponsäure übergeht.

Bekanntlich fasst Skraup<sup>3)</sup> die Cincholeuponsäure als eine Piperidindicarbonsäure auf, die ausserdem noch ein 8. Kohlenstoffatom, vielleicht in der Form eines Methyls enthält. Diese Auffassung findet eine Stütze in der von uns gemachten Beobachtung, dass das Cincholeuponsäurechlorhydrat mit Resorcin und Chlorzink oder concentrirter Schwefelsäure in charakteristischer Weise die Fluoresceïnreaction giebt. Unter Berücksichtigung der von Koenigs<sup>4)</sup> glaubhaft gemachten Stellung der beiden Aethylgruppen im Apocinchen wird man demnach dem Cincholeupon und der Cincholeuponsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formeln:



ertheilen dürfen; unsicher bleibt in denselben nur die Stellung des Methyls, das event. auch als Methylengruppe zwischen dem Kern und dem  $\gamma$ -Carboxyl eingegliedert sein könnte.

Aus der Constitution des Cincholeupons ergibt sich nun ohne Weiteres, dass das in der zweiten Hälfte des Cinchonins befindliche Sauerstoffatom an einem Kohlenstoff haften muss, der ausserhalb des Complexes



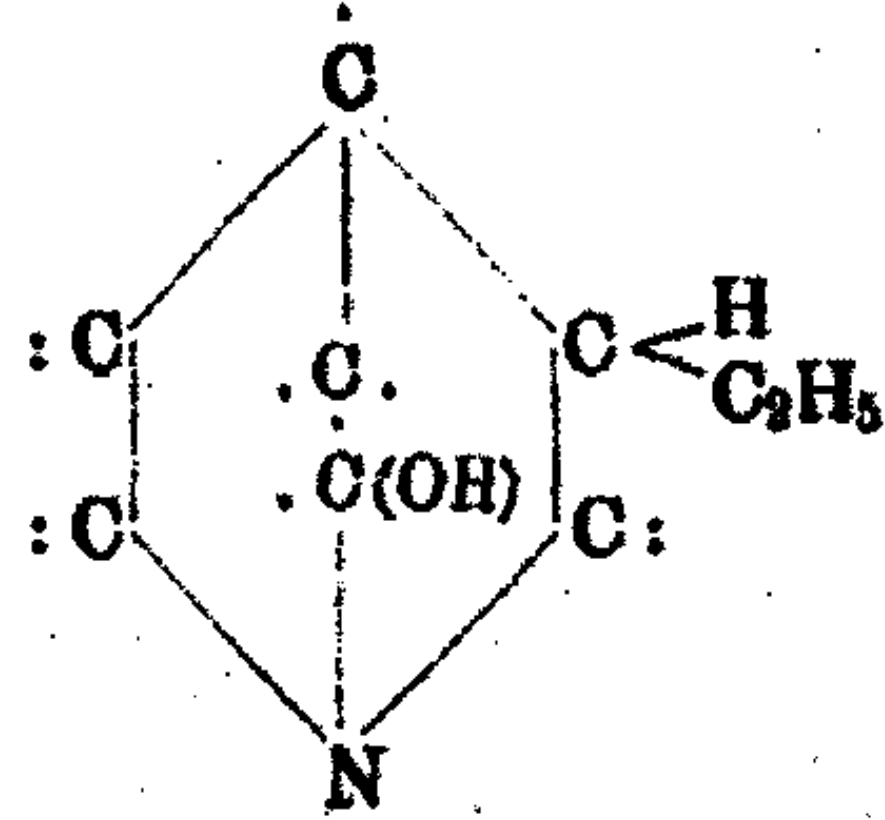
<sup>1)</sup> Hesse, Ann. d. Chem. 205, 314 ff.

<sup>2)</sup> Das Cinchonin reagirt unter den oben angegebenen Bedingungen mit Phenylhydrazin nicht. Lässt man das Reagens indess in verdünnt essigsauer Lösung sehr lange bei 100° einwirken, so vollziehen sich Veränderungen, mit deren Studium wir eben beschäftigt sind.

<sup>3)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 9, 823 ff.

<sup>4)</sup> Koenigs, diese Berichte 26, 720 und 27, 901.

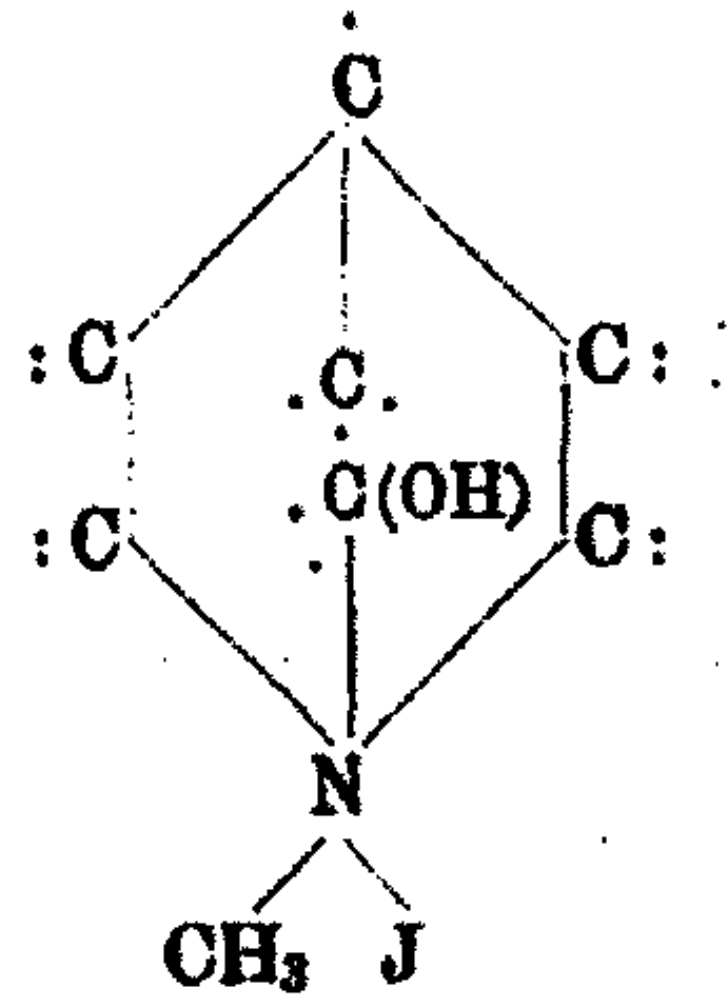
steht. Im Zusammenhalte mit der bei der Entstehung des Cincholeu-  
pons erfolgenden Umwandlung eines tertiären Stickstoffs in einen  
solchen von secundärem Charakter brachte uns dies nach mancherlei  
Erwägungen auf den Gedanken, in der zweiten Hälfte des Cinchonins  
einen Kern von der Form



anzunehmen, der bei der Oxydation zu Cincholeupon und Cincholeupon-  
säure unter Wasseranlagerung und Herausbildung einer Imidgruppe  
eine Aufspaltung zwischen dem Stickstoff und dem hydroxyltragenden  
Kohlenstoffatom erfährt.

Sobald wir einmal diese Sprengung ins Auge gefasst hatten,  
drängte sich uns dann weiter sofort die Ueberzeugung auf, dass ein  
gleicher Vorgang auch bei dem noch immer räthselhaften Uebergang  
des Jodmethylcinchonins in Methylcinchonin stattfinden könnte, und  
wir suchten daher diesen Uebergang, ausgehend von obigem Schema,  
zu formuliren.

Der Complex :



geht hierbei unter Anlagerung von Wasser und Abspaltung von Jod-  
wasserstoff über in:

